

HANS-JOACHIM VETTER und HEINRICH NÖTH

Dialkylamino-phosphane, IV¹⁾
**Additionen und Substitutionen
am Tris(dimethylamino)-phosphan, P(NMe₂)₃²⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 27. November 1962)

P(NMe₂)₃ reagiert mit Sauerstoff, Schwefel, Phenylazid und Schwefelkohlenstoff zu den Verbindungen (Me₂N)₃PO, (Me₂N)₃PS, (Me₂N)₃PNPh, Me₂NP(SC(S)NMe₂)₂ und P(SC(S)NMe₂)₃. Die Me₂N-Liganden von P(NMe₂)₃ werden mittels ÄtOH, MeCO₂H und PhNH₂ substituiert.

In Amino-phosphanen P(NR₂)₃ liegt ein System vor, das durch freie Elektronenpaare an benachbarten Atomen ausgezeichnet ist. Lewis-Säuren können deshalb entweder am Phosphor- oder Stickstoffatom elektrophil angreifen. Diese Wahlfreiheit wird bei dem im folgenden beschriebenen Reaktionen des P(NMe₂)₃ durch den Übergang von einem dreibindigen in ein vierbindiges Phosphoratom eingeschränkt, da sich das vierbindige P-Atom durch Ausbildung von p_π-d_π-Bindungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und den d-Orbitalen des Phosphors stabilisieren kann. Daher sollte sowohl bei Additions- als auch bei Substitutionsreaktionen an P(NMe₂)₃ primär vierbindiger Phosphor auftreten.

ADDITIONSREAKTIONEN

Zahlreiche Beispiele zeigen, daß dreibindiger Phosphor durch Isomerisierung oder Einwirkung eines geeigneten Reagenzes leicht in vierbindigen übergehen kann. Die treibende Kraft ist der energetische Unterschied zwischen Bindungen über p-Orbitale des Phosphors in dreibindigen und der günstigen tetraedrischen sp³-Konfiguration in vierbindigen Phosphorverbindungen. So setzen sich Trialkylphosphane R₃P mit Sauerstoff oder auch an der Luft zu Phosphanoxiden³⁾ R₃PO, mit Schwefel zu den entsprechenden Sulfiden R₃PS⁴⁾ und mit Phenylazid zu Phosphanimiden R₃PNPh⁵⁾ um. Dimethylamino-phosphane besitzen ein beträchtliches nucleophiles Potential^{1,6)}, wie z. B. die Reaktion mit Boran BH₃ zeigt. Dem BH₃-Molekül ist das Sauerstoffatom⁷⁾ isoster. Da die Bildungsenergie der O-Atome (O₂ + 118.2 kcal → 2 O) wesentlich negativer als die des Monoborans (B₂H₆ + 27.3 kcal → 2 BH₃) ist, überrascht es nicht, daß das freie Elektronenpaar des dreibindigen Phosphors leichter mit

¹⁾ III. Mitteil.: H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. 96, 1298 [1963], vorstehend.

²⁾ Abkürzungen: Me = CH₃, Ät = C₂H₅, Ph = C₆H₅.

³⁾ G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

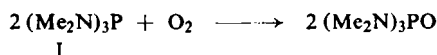
⁴⁾ R. R. RENSHAW und F. K. BELL, J. Amer. chem. Soc. 43, 916 [1921].

⁵⁾ H. STAUDINGER und J. MAYER, Helv. chim. Acta 2, 635 [1919]; H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta 4, 861 [1921].

⁶⁾ H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. 96, 1109 [1963].

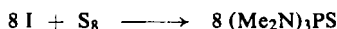
⁷⁾ In der Elektronenkonfiguration $\overline{\text{O}}$.

Diboran als mit O_2 reagiert. So läßt sich Tris(dimethylamino)-phosphan zwischen 20 und 100° nicht mit Luft oxydieren. Eine langsame Umsetzung erfolgt erst mit trockenem Sauerstoff bei 120° :

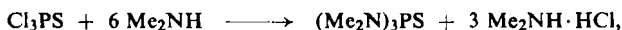


In schlechter Ausbeute entsteht Tris(dimethylamino)-phosphanoxid, das mit einem aus Cl_3PO und Me_2NH synthetisierten $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ identisch ist⁸⁾.

Der nucleophile Abbau des S_8 -Ringes⁹⁾ durch I verläuft in exothermer Reaktion ohne Schwierigkeiten. Durch direkte Zugabe von Schwefel zu Tris(dimethylamino)-phosphan

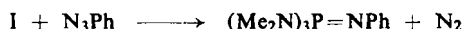


kann das Tris(dimethylamino)-phosphansulfid sofort in großer Reinheit synthetisiert werden. Wird diese Verbindung jedoch durch Dimethylaminolyse von Phosphorsulfchlorid hergestellt



so sind die letzten Spuren von Dimethylammoniumchlorid nur sehr schwer vom $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}$ abzutrennen.

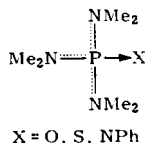
Dem Sauerstoff- und Schwefelatom ist die Imido-Gruppe isoelektronisch, d. h. den Phosphanoxiden und Phosphansulfiden sind die Phosphanimide zur Seite zu stellen. Tropft man Phenylazid zu I, so entsteht in exothermer Reaktion unter N_2 -Entwicklung das Tris(dimethylamino)-phosphan-phenylimid:



Unter den angewandten Versuchsbedingungen ist die Zwischenstufe des Tris(dimethylamino)-phosphazids $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ sicherlich nicht mehr existenzfähig¹⁰⁾.

SUBSTITUTIONSREAKTIONEN

Die Resonanzstabilisierung nebenstehender Phosphorverbindungen über $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen hat eine Verminderung der Basizität der Stickstoffatome zur Folge. So zeigen $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNPh}$ eine stark herabgesetzte Reaktionsbereitschaft gegenüber HCl im Vergleich zu I⁶⁾. Sie reagieren auch nicht mit CS_2 , wie Amine und substituierte Amine.



Die Umsetzung aliphatisch bzw. cycloaliphatisch substituierter tert. Phosphane mit Schwefelkohlenstoff verläuft anders als die Umsetzung mit I. Erstere wird allgemein zum Nachweis und zur Reindarstellung der Trialkylphosphane verwendet¹¹⁾. Die Reaktionsprodukte sind mehr oder weniger tief gefärbte, rote, kristalline Körper. Pro Phosphoratom wird grundsätzlich nur 1 Molekül CS_2 gebunden¹²⁾.

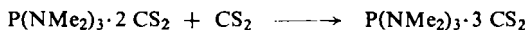
⁸⁾ M. PIANK und B. C. OWEN, J. appl. Chem. **5**, 525 [1955].

⁹⁾ M. SCHMIDT und G. TALSKEY, Chem. Ber. **90**, 1637 [1957].

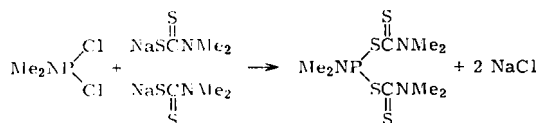
¹⁰⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, Dtsch. Bundes-Pat. 1 104958; C. A. **56**, 10041 e [1961].

Das Verhalten von Dialkylamino-phosphanen gegenüber CS_2 wird z. B. von A. MICHAELIS¹³⁾ erwähnt. Danach setzt sich Phenyl-dipiperidino-phosphan mit CS_2 in Äther zu einem gelblichen Pulver der Zusammensetzung $\text{PhP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2 \cdot 2 \text{CS}_2$ um, das eine P—S—C(S)—N-Gruppierung enthalten soll.

Wird I mit CS_2 in Diäthyläther umgesetzt, so tritt zunächst eine tiefviolette Farbe auf, die alsbald wieder verschwindet. Aus der Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbliche Kristalle der Zusammensetzung $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{CS}_2$ ab. Diese nehmen beim Kochen in Schwefelkohlenstoff ein weiteres Mol CS_2 auf:

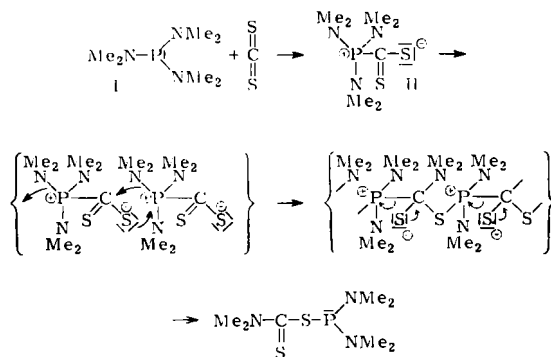


Um die Struktur der Verbindung $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{CS}_2$ aufzuklären und zu prüfen, ob eine $\text{PSC}(\text{S})\text{NMe}_2$ -Gruppierung vorliegt, wurde Natrium-dimethyl-dithiocarbaminat gemäß



umgesetzt¹⁴⁾. Die Reaktion führt in der Tat zu Dimethylamino-bis(dimethyl-dithiocarbaminato)-phosphan, das mit dem „Addukt“ $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 2 \text{CS}_2$ identisch ist. Deshalb dürfte es sich bei der Verbindung $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 \cdot 3 \text{CS}_2$ um Tris(dimethyl-dithiocarbaminato)-phosphan, $\text{P}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)_3$, handeln.

Auf Grund des in der Literatur vorhandenen Vergleichsmaterials¹¹⁾ ist wegen der intensiven, rotvioletten Färbung, die beim Zusammengeben von CS_2 mit I in Äther auftritt, der Primärschritt zur Synthese der $\text{PSC}(\text{S})\text{N}$ -Struktur in der Bildung des Zwitterions eines Phosphonium-substituierten Dithioformats (II) zu sehen. Dies stimmt auch mit der Hypothese überein, daß im $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ das Phosphoratom der basischste bzw. nucleophilste Bestandteil des Moleküls ist. Die Einleitung der Reaktion mit einer beliebigen Lewis-Säure sollte daher vom P-Atom ausgehen. Die P—N-Bindung ist gegenüber der stabilen P—C-Bindung reaktiver, so daß aus dem Additionsprodukt von CS_2 an I durch Weiterreaktion das Endprodukt entstehen kann, wobei folgende intermolekulare Reaktion diskutierbar ist:



11) K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 271 [1954].

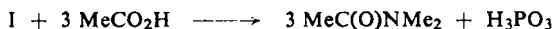
12) K. ISSLEIB und D. W. MÜLLER, Chem. Ber. **92**, 3175 [1959].

13) Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1037 [1898].

14) Dies lag nahe, da L. BOURGEOISE und J. BOLLE, Mém. Serv. chim. État **34**, 411 [1948], die Reaktion von Natrium-diäthyl-dithiocarbaminat mit PCl_3 zum Tris(diäthyl-dithiocarbaminato)-phosphan beschreiben.

Der Sekundärschritt besteht also in einem nucleophilen Angriff des negativierten Schwefelatoms auf das positivierte Phosphoratom. Das entstehende $\text{Me}_2\text{N}(\text{S})\text{CSP}(\text{NMe}_2)_2$ reagiert mit CS_2 in analoger Weise weiter.

Zwischen den Reaktionen des CS_2 und den von Carbonsäuren¹⁵⁾ bestehen Analogien. Diese veranlaßten zu einem Studium der Umsetzung von I mit einer Carbonsäure. Gibt man I mit Eisessig in Petroläther zusammen, so wird bei der destillativen Aufarbeitung nur Acetdimethylamid gefaßt. Der Rückstand entspricht auf Grund der Ausbeute und Stoffbilanz der Zusammensetzung H_3PO_3 .



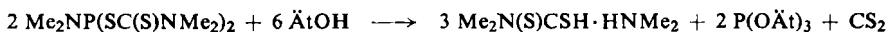
Diese Reaktion entspricht in der Tat der CS_2 -Umsetzung, die in diesem Falle zu einem $\text{Me}_2\text{N}/\text{OH}$ -Austausch führt. Der Primärschritt der Reaktion ist in einem Angriff des Phosphoratoms in I auf das C-Atom der CO_2H -Gruppe zu sehen. Würde die Umsetzung analog der HCl-Reaktion verlaufen⁶⁾, dann wären Dimethylammoniumacetat und Dimethylamino-acetato-phosphane als Reaktionsprodukte zu erwarten.

Da die P-N-Bindung durch Halogenwasserstoff gespalten werden kann⁶⁾, wurde untersucht, ob auch schwächer protonenaktive Verbindungen in der Lage sind, in gleicher Weise die P-N-Bindung zu trennen. Dies ist der Fall bei der Umsetzung von I mit überschüssigem Äthanol unter Rückfluß, wobei entsprechend



die geforderte Menge Me_2NH neben $\text{P}(\text{OÄt})_3$ isoliert werden konnte.

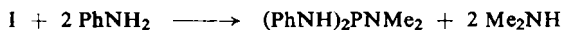
Bei der Einwirkung von Äthanol auf $\text{Me}_2\text{NP}(\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2)_2$ entstand kristallines $\text{Me}_2\text{N}(\text{S})\text{CSH} \cdot \text{HNMe}_2$ neben Triäthoxo-phosphan und CS_2 . Aus dem Experiment folgt die Bruttogleichung der Alkohololyse:



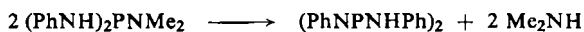
Es wird also nicht nur die P-N-, sondern erwartungsgemäß auch die P-S-Bindung gelöst.

Umaminierungsreaktionen sind bei Amino-boranen¹⁶⁾ und Amino-silanen¹⁷⁾ in großer Zahl bekannt und sollten sich wegen der formalen Analogie von B-N- und P-N-Bindungen auch auf Amino-phosphane übertragen lassen. In diesem Zusammenhang war vom präparativen Standpunkt aus die Umsetzung von I mit Anilin interessant, um die Möglichkeit der Existenz eines Trisanilino-phosphans, $\text{P}(\text{NHPh})_3$, zu prüfen¹⁸⁾.

Vereinigt man I mit Anilin im Molverhältnis 1 : 2 und erwärmt, so werden 2 Mol Dimethylamin aus 1 Mol I frei. Das zurückbleibende Öl entspricht nach P-Analyse und Molekulargewicht der Verbindung $(\text{PhNH})_2\text{PNMe}_2$:



Eine Reinigung des Dimethylamino-dianilino-phosphans gelang nicht, da es beim Versuch der Destillation i. Vak. etwa ein weiteres Mol Dimethylamin abspaltet:



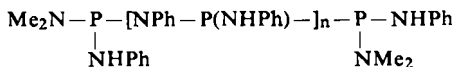
¹⁵⁾ ST. GOLDSCHMIDT und F. OBERMEIER, Liebigs Ann. Chem. **588**, 27 [1954].

¹⁶⁾ W. D. ENGLISH, A. L. MCCLOSKEY und H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2122 [1961].

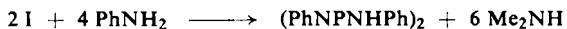
¹⁷⁾ A. FESSENDEN und J. P. FESSENDEN, Chem. Reviews **61**, 361 [1961].

¹⁸⁾ C. L. JACKSON und E. A. MENKE, Amer. chem. J. **6**, 89 [1885]; P. LEMOULT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **138**, 1223 [1904].

Aus dem Rückstand läßt sich $(\text{PhNPNHPh})_2$ in 30-proz. Ausbeute isolieren. Wahrscheinlich besteht der Rest des Produktes aus Polymeren vom Typ:

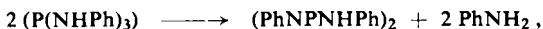


Der Versuch, Trisanilino-phosphan durch Einwirkung von 3 Mol PhNH_2 auf 1 Mol I zu gewinnen, führte jedoch nur zur Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1.



Dimethylamin wurde entsprechend dieser Gleichung in 93,8-proz. Ausbeute erhalten; aus dem Rückstand ließ sich reines $(\text{PhNPNHPh})_2$ in ~ 40-proz. Ausbeute abtrennen.

Diese Versuche zeigen, daß Trisanilino-phosphan wegen seines leichten Zerfalls,



in das stabilere dimere „Phenylamino-phenylimino-phosphan“ sicherlich nicht existenzfähig ist.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir für anregende Diskussionen und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Der FARBERWERKE HOECHST AG, sowie der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, schulden wir Dank für zahlreiche Spenden von Chemikalien.

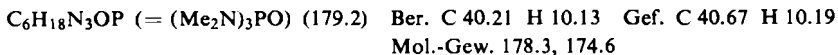
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die beschriebenen Reaktionen wurden unter peinlichstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Die Bestimmung der Mol.-Gew. erfolgte kryoskopisch in Benzol. Schmelzpunkte, bestimmt mit der Kofler-Schmelzpunktsapparatur, und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (I) wurde nach A. B. BURG und P. J. SLOTA JR.¹⁹⁾ durch Dimethylaminolyse von PCl_3 in Äther dargestellt; Sdp.₁₀ 48°, Schmp. -44°, n_D^{20} 1.4660, d_4^{20} 0.895.

Einwirkung von Sauerstoff auf I: I wurde in einem 25-ccm-Zweihalskolben (Gaseinleitungsrohr, Kühlrohr) vorgelegt. Unter magnetischem Rühren wurde ein mittels konz. H_2SO_4 getrockneter Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Nach 1 Stde. war I entsprechend dem unverändert gebliebenen Brechungsindex (n_D^{20} 1.4658) noch unumgesetzt. Auch reiner Sauerstoff setzte sich mit I bei Raumtemperatur nicht um.

Durch 4.4 g I (26.96 mMol) wurde bei 120° (Ölbad) $\frac{1}{2}$ Stde. Sauerstoff geleitet. Fraktionierte Destillation ergab 1) 2.4 g I (14.7 mMol), Sdp.₁₁ 49°, n_D^{20} 1.4655; 2) 0.9 g $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ (18.6% d. Th.), Sdp.₁₁ 105–107°, n_D^{20} 1.4572³⁾; 3) 0.37 g vom Sdp._{0.4} 115–125°²⁰⁾.



Tris(dimethylamino)-phosphansulfid: 10 g I (61.3 mMol) werden in einem 25-ccm-Kolben vorgelegt und mittels eines Magnetrührers gerührt. Bei Zugabe von 2 g Schwefel (62.6 mMol) in kleinen Portionen erfolgt die Addition in stark exothermer Reaktion. Kurzes Erhitzen vervollständigt die Umsetzung. Bei der fraktionierten Destillation i. Vak. erstarrt das reine $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}$ u. U. bereits im Kühler in schönen Rauten. Ausb. 10.4 g $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}$ (86.9% d. Th.); Sdp._{1.2} 63°, Schmp. 29°.

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 [1958].

²⁰⁾ Auf Grund der Sdpp. könnte es sich um ein Gemisch der Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}_2\text{O}_2$ (H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. **94**, 1505 [1961]) und $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}_2\text{O}_3$ ⁸⁾ handeln. Eine eindeutige Identifizierung gelang nicht.

(Me₂N)₃PS riecht kampferähnlich. Es löst sich in Methanol, Äthanol, Petroläther, Diäthyläther, Benzol und Äthylbromid. Die Verbindung ist luftbeständig. Mit kochendem Wasser tritt keine Reaktion ein, jedoch erfolgt Hydrolyse in konzentrierteren Säuren.

C₆H₁₈N₃PS (195.3) Ber. S 16.42 Gef. S 16.32

Tris(dimethylamino)-phosphan-phenylimid: In einem Dreihalskolben (Gasableitungsrohr, Thermometer und Tropftrichter) werden 7.0 g I (42.89 mMol) vorgelegt. Bei vorsichtigem Zutropfen von 5.1 g PhN₃ (42.81 mMol) erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter N₂-Entwicklung. Sobald die Reaktionstemperatur 120° erreicht hat, wird unter Kühlung die Umsetzung bei 115–120° zu Ende geführt und die resultierende, ölige, rotbraune Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Ausb. 10 g (Me₂N)₃PNPh (91.7% d. Th.), Sdp._{0.4} 127°, Schmp. 11.5°, n_D²⁰ 1.5537, d₄²⁵ 1.054.

C₁₂H₂₃N₄P (254.3) Ber. N 22.03 P 12.18 Gef. N 21.90 P 11.99 Mol.-Gew. 259.5, 261.2

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf I: In einem 100-ccm-Kolben werden 4.4 g I (27.0 mMol) in 50 ccm Äther vorgelegt und 4.1 g CS₂ (53.8 mMol) hinzugefügt. Nach Vereinigung der Komponenten tritt vorübergehend eine tiefviolette Färbung auf. Aus der gelblichen Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung gelbliche Kristalle ab. Nach Rückflußkochen (40 Min.) wird abgefrittet, mit Äther gründlich gewaschen und das Produkt im N₂-Strom getrocknet. Ausb. 8.1 g P(NMe₂)₃·2CS₂ (92.2% d. Th.). Die Farbe der Kristalle vertieft sich im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 133°, worauf bei 146° völlige Zersetzung eintritt. Bei längerem Aufbewahren wird der Zersetzungspunkt ungenauer.

Die Verbindung löst sich gut in Benzol und Chloroform, schlecht in CCl₄ und Butylbromid. In Diäthyläther ist sie unlöslich.

C₈H₁₈N₃PS₄ (315.5) Ber. C 30.45 H 5.75 N 13.32 P 9.82 S 40.65
Gef. C 30.48 H 5.62 N 13.15 P 9.95 S 40.97
Mol.-Gew. 318.6, 324.9

Einwirkung von CS₂ auf P(NMe₂)₃·2CS₂: 3.6 g P(NMe₂)₃·2CS₂ (11.4 mMol) werden mit 10 ccm CS₂ vereinigt und unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Stde. filtriert man die gelbliche Festsubstanz ab und wäscht mit kaltem CS₂ nach. Ausb. 4.3 g P(NMe₂)₃·3CS₂ (96.2% d. Th.). Die Verbindung wird etwa bei 148° orangefarbig und zersetzt sich bei 159–162°.

C₉H₁₈N₃PS₆ (391.6) Ber. C 27.60 H 4.63 N 10.73 S 49.13
Gef. C 27.41 H 4.53 N 11.02 S 49.21 Mol.-Gew. 390.3

Umsetzung von Me₂N(S)CSNa mit Me₂NPCl₂: 2.5 g Me₂NPCl₂ (17.14 mMol) versetzt man mit 80 ccm Benzol und 4.9 g Me₂N(S)CSNa²¹⁾ (34.22 mMol), erhitzt den Kolbeninhalt und filtriert das noch warme Gemisch i. Vak. Der Rückstand wird mehrmals mit heißem Benzol extrahiert. Er bestand getrocknet aus 2.2 g „NaCl“ (109.8% d. Th.). Dem halogenfreien Filtrat wird das Benzol i. Vak. entzogen. Ausb. 5.0 g Me₂NP(SC(S)NMe₂)₂ (92.5% d. Th.), Zers.-P. 146–147° (aus Benzol/Petroläther).

Äthanolyse von Me₂NP(SC(S)NMe₂)₂: 5.1 g Me₂NP(SC(S)NMe₂)₂ (16.16 mMol) und 20 ccm absol. Äthanol erhitzt man unter magnetischem Rühren zum Rückflußkochen. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen Me₂N(S)CSH·HNMe₂ in Form heller Kristalle abscheidet. Alles Flüchtige destilliert man i. Vak. in eine Kühlfalle (–78°) und wäscht den kristallinen Rückstand mit absol. Äther. Ausb. 3.7 g Me₂N(S)CSH·HNMe₂ (91.7% d. Th.).

C₅H₁₄N₂S₂ (166.3) Ber. C 36.11 H 8.46 N 16.85 Gef. C 36.22 H 8.49 N 16.70

²¹⁾ M. DÉLPHINE, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 643 [1908].

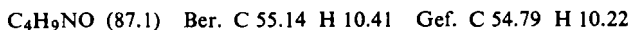
Zur Charakterisierung wurde das $\text{Me}_2\text{N(S)CSH}\cdot\text{HNMe}_2$ mit Jod zum Tetramethylthiuramidisulfid oxydiert²²⁾.

Das -78° -Kondensat und die Waschlösung der $\text{Me}_2\text{N(S)CSH}\cdot\text{HNMe}_2$ -Isolierung werden vereint und fraktioniert über eine 15-cm-Kolonnen bei Normaldruck destilliert. Bis zu 170° Ölbadtemperatur gingen nur das Lösungsmittel und CS_2 über. Die Destillation des Rückstandes i. Vak. lieferte 2.2 g $P(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t})_3$, Sdp.₁₂ 50° , n_D^{20} 1.414³⁾.

In das abdestillierte Lösungsmittel leitet man überschüss. Dimethylamin unter Eiskühlung ein. Hierbei schieden sich 914 mg $\text{Me}_2\text{N(S)CSH}\cdot\text{HNMe}_2$ (entspr. 418.5 mg $\text{CS}_2 = 68.0\%$ d. Th.) ab.

Einwirkung von Eisessig auf I: Zu 4.2 g I (25.73 mMol) in 30 ccm Petroläther tropft man unter magnetischem Rühren und Eiskühlung 4.7 g Eisessig (78.27 mMol). Zur Vervollständigung der exothermen Reaktion kocht man anschließend $1/2$ Stde. unter Rückfluß. Fraktionierte Destillation über eine 15-cm-Kolonnen ergab 6.3 g MeC(O)NMe_2 (93.7% d. Th.), Sdp.₁₄ 64° , n_D^{20} 1.436.

Der Rückstand wog 2.2 g, 104.3% d. Th. der für die Bildung von H_3PO_3 berechneten Menge. Er bestand aus einem hochviskosen Öl, in dem sich wenig orangefarbene, feste Partikel befanden. Auf Grund qualitativer Analysen enthielt er noch Me_2N -Gruppen. Da sich H_3PO_3 bei stärkerem Erhitzen disproportioniert ($4 \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$) und die letzten Spuren MeC(O)NMe_2 nur schwer entfernbare sind, wurde auf eine nähere Untersuchung des Rückstandes verzichtet.



Äthanolyse von I: 4.8 g Äthanol (104.2 mMol) versetzt man mit 4.2 g I (25.73 mMol) in einem Kölbchen mit seitlichem Gaseinleitungshahn und Rückflußkühler, der mit einer gekühlten Falle (-78°) verbunden ist. Das beim Kochen entwickelte Dimethylamin treibt man nach Abkühlung des Reaktionsgemisches mit einem schwachen N_2 -Strom vollständig in die Kältefalle. Ausb. 3.4 g Me_2NH (97.7% d. Th.).

Durch Destillation über eine 10-cm-Kolonnen wird das überschüss. Äthanol bei Normaldruck zurückgewonnen und gebildetes $P(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t})_3$ i. Vak. in eine gekühlte Vorlage destilliert; Ausb. 3.4 g $P(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{t})_3$ (91.2% d. Th.), Sdp.₁₀ 47° , n_D^{20} 1.4122³⁾.

Einwirkung von Anilin auf I

a) *Im Molverhältnis 2:1:* In einem Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, der mit einer Kühlfalle (-78°) verbunden ist, erhitzt man 5.0 g I (30.6 mMol) mit 5.7 g PhNH_2 (61.2 mMol). Durch das Gaseinleitungsrohr perlt ein sehr langsamer N_2 -Strom. Bei 75° tritt kräftige Dimethylamin-Entwicklung ein. Wenn diese nachläßt, erhitzt man auf 100° , jedoch darf die Temperatur 110° nicht übersteigen. Nach 3 Std. hatten sich in der Falle 2.6 g Me_2NH (56.7 mMol) angesammelt. Der Kolbenrückstand bestand aus gelblichem, viskosem und noch unreinem *Dimethylamino-bisanilino-phosphan*, $\text{Me}_2\text{NP}(\text{NHPH})_2$. Um gelöstes Me_2NH zu entfernen, wurde auf 2 Torr evakuiert. Hierbei wurden weitere 0.64 g Me_2NH (1.42 mMol) auskondensiert; Gesamtausb. an Me_2NH 95.2% d. Th.



Beim Versuch der Destillation des Öls i. Ölpumpenvak. spaltet sich beim Erwärmen auf 100° Me_2NH (1.0 g = 22.2 mMol) ab, das bei -190° auskondensiert wird. Die zurückbleibende Substanz löst man in wenig Benzol und versetzt mit Petroläther. Das schmierige Fällungsprodukt wandelt sich beim kurzen Rückflußkochen in eine kristalline Substanz um (Ausb. 1.0 g).

²²⁾ J. v. BRAUN und W. KAISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 551 [1923].

Aus dem Filtrat erhält man nach längerer Zeit eine weitere Fraktion. Gesamtausb. 1.8 g (PhNPNHPh)₂ (27.4% d. Th.), Schmp. 248–250²³⁾ (aus Benzol/Petroläther). (PhNPNHPh)₂ Mol.-Gew. ber. 428.4 gef. 420.2, 424.3.

b) *Im Molverhältnis 3:1*: In Analogie zur vorher beschriebenen Umsetzung werden 5.0 g I (30.6 mMol) mit 8.6 g PhNH_2 (92.3 mMol) zur Reaktion gebracht. Bei 150° Ölbadtemperatur²³⁾ entwickelten sich 3.9 g Me_2NH (86.5 mMol). Nicht umgesetztes Anilin wird i. Vak. abdestilliert und die Aufarbeitung des Rückstandes wie unter a) durchgeführt. Ausb. 2.6 g (PhNPNHPh)₂ (39.6%, bez. auf I), Schmp. 249–251²³⁾.

²³⁾ Geht man mit der Reaktionstemperatur bis auf 170°, so färbt sich das Reaktionsgemisch unter Bildung weniger, hochpolymerer Zersetzungsprodukte leicht bräunlich.