

HANS-JOACHIM VETTER und HEINRICH NÖTH

Dialkylamino-phosphane, VI¹⁾**Über die isomeren Diphosphane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)\text{Ph}^2$**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

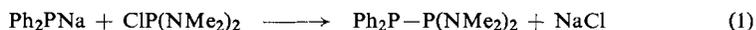
(Eingegangen am 5. Februar 1963)

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ entsteht aus Ph_2PNa und $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$. Sein Verhalten gegen Diboran, Brom und Chlorwasserstoff wird beschrieben. Die Reduktion von $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{PCl}$ mit Natrium führt zu $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)\text{Ph}$.

Tetraphenyl-diphosphan, $\text{Ph}_4\text{P}_2^3)$, ist thermisch wesentlich beständiger als Tetra-kis(dimethylamino)-diphosphan, $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}_2^4)$. Letzteres zerfällt leicht unter Disproportionierung in Tris(dimethylamino)-phosphan, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, und Dimethylamino-polyphosphane. Die Einführung von Phenylgruppen an Stelle von Dimethylaminogruppen im $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}_2$ sollte zu einer Stabilitäts-erhöhung führen. Deshalb wurde die Synthese der isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphane in Angriff genommen, um den Effekt der Phenylgruppe in Abhängigkeit von ihrer Stellung kennenzulernen.

Darstellung und Zersetzung von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$

Zur Synthese von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ (I) bietet sich als einfachste Möglichkeit die Umsetzung nach



an. Das gesuchte 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan⁵⁾ fällt hierbei in guter Ausbeute als blaßgelbes, im Hochvakuum destillierbares Öl an. I oxydiert sich sehr leicht an der Luft, wobei es sich entzünden kann. Die Berührung mit Cellulose bei Gegenwart von Luft führt stets zu Verkohlung und Entflammung.

Die thermische Stabilität von I ist nicht sehr groß; Überhitzung bei der Destillation führt zu unreinen Produkten. Wird die Verbindung im Hochvakuum 14 Stdn. auf 110° unter laufendem Abziehen der flüchtigen Produkte erhitzt, so erhält man neben $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ einen braunen, nichtflüchtigen Zersetzungsrückstand. Dieser ist mit Benzol in einen rotbraunen, benzolunlöslichen und einen farblosen, benzollöslichen Anteil zerlegbar. Letzterer enthält neben Ph_4P_2 noch Phenyl-dimethylamino-oligo-

1) V. Mittel.: H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. 96, 1479 [1963].

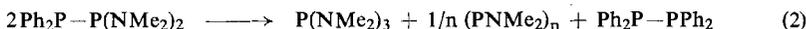
2) Es bedeuten Ph = C_6H_5 , Me = CH_3 , Ät = C_2H_5 .

3) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. 91, 2871 [1958].

4) H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. 94, 1505 [1961].

5) Das recht komplizierte IR-Spektrum soll mit den Spektren anderer Amino-diphosphane diskutiert werden.

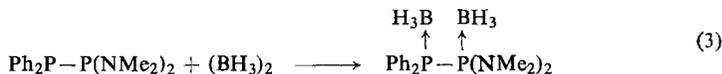
phosphane, möglicherweise $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)-\text{PPh}_2$. Eine Trennung dieses Gemisches gelang nicht. Die Pyrolyse des $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ verläuft also in Richtung der folgenden, idealisierten Gleichung:



Damit ist wohl auch dieser Pyrolyseverlauf, ähnlich wie der von $\text{P}_2(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{Me}_2\text{P}_2(\text{CF}_3)_2$ ⁶⁾, durch eine intermolekulare Reaktion zweier Moleküle des Diphosphans unter P-P-Verknüpfung zu erklären. Ob sich nun $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ primär in $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ umlagert, wobei letzteres dann in $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{P}_x(\text{NMe}_2)_y$ ⁴⁾ zerfällt, oder ob $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ direkt unter Abspaltung von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ kondensiert, kann nicht entschieden werden.

Reaktionen von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$

Da sowohl die Phosphoratome im Ph_4P_2 als auch im $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{P}_2$ als Donoratome fungieren, ist zu erwarten, daß auch $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ als gutes Donorsystem wirkt. In der Tat ergibt die Umsetzung mit überschüssigem Diboran in Ätherlösung nach



kristallines 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan-2-Boran.

Die Phosphor-Phosphor-Bindung im $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ wird durch Brom gespalten. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, die Reaktion so zu führen, daß ein Teil des zu erwartenden $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$ als $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}_3$ anfällt:



Obleich die einzelnen Produkte nicht quantitativ gefaßt werden konnten, waren nur diese und keine anderen Spaltstücke zu isolieren, so daß die Bromreaktion zugleich ein Beweis für die auch durch die Synthese gegebene Struktur dieses Diphosphans ist. Eine Symmetrisierung der Substituenten unterbleibt also.

Chlorwasserstoff greift im Gegensatz zu Brom leichter die P-N- als die P-P-Bindung im $\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ an. Die Umsetzung mit 4 Mol HCl bei -70° in Äther führt nur zu einem Verbrauch von 3 Mol HCl, entsprechend der Gleichung

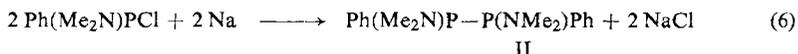


Dimethylammoniumchlorid und polymeres Dimethylamino-chlor-phosphan fallen gemeinsam aus der Ätherlösung aus. HCl bewirkt also eine Disproportionierung des formal zweiwertigen Phosphors in drei- und einwertigen. Eine analoge Disproportionierung wurde auch beim $\text{P}_2(\text{NMe}_2)_4$ beobachtet⁴⁾, wobei als einleitender Schritt der Disproportionierung die Bildung eines vierbindigen P-Atoms angenommen wurde. In Analogie dazu ist bei der Reaktion (5) eine Protonierung des P-Atoms der Ph_2P -Gruppe anzunehmen, da diese eine Basizitätsminderung der $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$ -Gruppe über $\text{P}_{3p}-\text{P}_{3d}-\pi$ -Bindungen verursachen kann. Durch Reaktion der bei der Disproportionierung entstehenden Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NMe}_2$ und $[\text{Me}_2\text{NP}]_2$ mit HCl entstehen die Reaktionsprodukte der Gleichung (5).

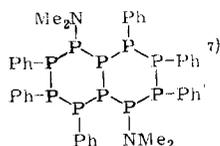
⁶⁾ L. R. GRANT und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1834 [1962].

Darstellung von $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$

Da sich $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ nicht unter Substituentenaustausch zu $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ symmetrisiert, sollte das *symmetrische* Derivat nach der WURTZschen Synthese

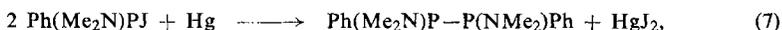


hergestellt werden, die auch für die Darstellung von Ph_2P-PPh_2 und $(Me_2N)_2P-P(NMe_2)_2$ erfolgreich ist. $Ph(Me_2N)PCl$ reagiert mit Na jedoch nur sehr langsam und bei der in siedendem Dioxan oder Benzol durchgeführten Dehalogenierung sind nur Zersetzungsprodukte zu isolieren. Erst bei Verwendung von feinstverteiltem Natrium fällt 1.2-Diphenyl-1.2-bis(dimethylamino)-diphosphan (II) in schlechten Ausbeuten an. Die Reaktionstemperatur muß dabei möglichst niedrig gehalten werden. Aus den außerdem noch anfallenden Polyphosphanen kann eine Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße $P_{10}Ph_6(NMe_2)_2$ isoliert werden, für die nebenstehende Struktur vorgeschlagen wird.



Symmetrisches Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphan schmilzt höher als das *unsymmetrische*. Wie dieses ist es oxydationsempfindlich und im Hochvakuum destillierbar. Es besitzt einen unangenehmen, an $PhPH_2$ erinnernden Geruch.

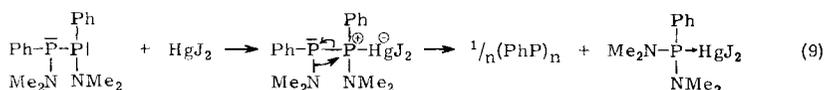
Obleich bei der Synthese von II etwas $PhP(NMe_2)_2$ zu isolieren ist, dürfte die geringe Ausbeute an Diphosphan nicht auf dessen Instabilität zurückzuführen sein. Vielmehr sind hierfür die relativ harten Reaktionsbedingungen verantwortlich. Eine schonendere Darstellungsmöglichkeit bietet sich in der Dehalogenierung eines Phosphorjodids mit Quecksilber an. In der Tat reagiert das aus Lithiumjodid und Phenyl-dimethylamino-chlor-phosphan dargestellte Jod-phosphan $Ph(Me_2N)PJ$ mit Hg bereits bei Raumtemperatur. Die Umsetzung verläuft jedoch nicht nach



sondern entsprechend



Bei der Reaktion nach (7) ist eine Reduktion unter gleichzeitiger oder nachfolgender Komplexbildung anzunehmen, wobei zunächst das Diphosphanderivat entsteht. Bei der Komplexbildung wird ein Phosphoratom quartär, so daß nun ähnliche Verhältnisse, wie bei der säurekatalysierten Disproportionierung von $P_2(NMe_2)_4$ vorliegen. Die Quartärisierung leitet die Substituentenübertragung und damit die Disproportionierung ein:



Eine Disproportionierung dieser Art wurde bei der Wechselwirkung von Diphosphanen, wie z. B. Ph_2P-PPh_2 mit Metallsalzen noch nicht beobachtet⁸⁾.

⁷⁾ Die Stellung der Liganden zueinander ist völlig offen.

⁸⁾ K. ISSLEIB und G. SCHWAGER, Z. anorg. all. Chem. **310**, 43 [1961].

Auch die Dimethylaminolyse von 1.2-Diphenyl-1.2-dijod-diphosphan⁹⁾



führt nicht zu dem gewünschten Diphosphan, sondern wiederum nur zu Disproportionierungsprodukten



Gleichung (11) ist insofern idealisiert, als das $(\text{PhP})_n$ aminhaltig anfällt. Das basische Agens Dimethylamin bewirkt also ebenfalls eine Disproportionierung, wie sie z. B. bei der basisch katalysierten Umlagerung der Halogen-disilane¹⁰⁾ oder auch bei der Dimethylaminolyse von P_2J_4 ¹¹⁾, die allerdings wesentlich unübersichtlicher als die Reaktion nach (11) verläuft, beobachtet wird. Die Geschwindigkeit der Substitution an funktionellen Diphosphanderivaten ist, und dies zeigen die hier beschriebenen Beispiele wiederum deutlich, langsamer als die Disproportionierung.

Die großzügige, finanzielle Unterstützung aus Institutsmitteln durch den Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, Sachmittel des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, sowie die Bereitstellung von Chemikalien durch die FARBERWERKE HOECHST AG und die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG ermöglichten die Durchführung dieser Arbeit. Den Genannten gebührt herzlicher Dank.

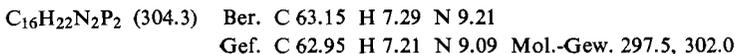
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden mit absoluten Lösungsmitteln unter nachgereinigtem Stickstoff (10 ppm O_2) durchgeführt. Mol.-Gewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan und *Phenyl-dimethylamino-chlor-phosphan* entstehen bei der Dimethylaminolyse von PCl_3 bzw. PhPCl_2 ¹²⁾. $[\text{Ph}(\text{J})\text{P}]_2$ erhält man aus *Tetraphenyl-cyclotetraphosphan* und *Jod*⁹⁾.

1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan (I): Ph_2PNa wurde durch längeres Kochen von Ph_2PCl mit Natrium in absol. Dioxan erhalten¹³⁾. Um Ph_2PNa von Nebenprodukten zu trennen, wurde das Dioxan an der Ölpumpe so weit als möglich abgezogen, auf den gelben Rückstand Tetrahydrofuran destilliert und das Reaktionsgemisch 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Die rote Lösung von Ph_2PNa in Tetrahydrofuran wurde sodann von der festen Phase über eine Fritte abfiltriert.

Von 122 ccm einer 0.28 *m* Ph_2PNa -Lösung in Tetrahydrofuran (34.16 mMol) wurden, um bei der Reaktion eine mögliche Spaltung des cyclischen Äthers zu verhindern, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Benzol/Petroläther (1:1) suspendiert. Zur Suspension ließ man, unter magnetischem Rühren und Trockeneiskühlung, 5.2 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (33.64 mMol) in 40 ccm Benzol zutropfen. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemperatur und kurzem Erwärmen auf 40° filtrierte man vom ausgefallenen NaCl ab, entzog dem halogenfreien Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. und rektifizierte das zurückbleibende Öl. Ausb. 8.2 g *I* (80.1% d. Th.), Sdp._{0.001} 137–140°, n_D^{25} 1.6221.



⁹⁾ H. HOFFMANN und R. GRÜNEWALD, Chem. Ber. **94**, 187 [1961].

¹⁰⁾ E. WIBERG und A. NEUMEIER, Dissertat. A. NEUMAIER, Univ. München 1960.

¹¹⁾ T. MOELLER und J. E. HUHEEY, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 315 [1962].

¹²⁾ II. Mittel.: H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1109 [1963].

¹³⁾ K. ISSLEIB und A. TSCHACH, Chem. Ber. **92**, 1118 [1959].

Pyrolyse von I: 2.39 g *I* (7.85 mMol) wurden i. Hochvakuumssystem auf 110° erhitzt. Innerhalb 14 Stdn. kondensierten 0.53 g $P(NMe_2)_3$ ¹⁴⁾ (3.25 mMol, n_D^{20} 1.4654) in einer Kältefalle (-190°). Aus dem Rückstand wurden 0.41 g unzersetztes *I* (1.35 mMol, Sdp._{0.5} 140 bis 150°) abdestilliert. Beim Behandeln des Destillationsrückstandes mit *Benzol* blieben 0.19 g (N = 5.91% = 0.80 mMol) eines rötlich-braunen Polymerproduktes, wahrscheinlich $P_x(NMe_2)_y$ zurück, während aus dem Filtrat 1.2 g blaßgelber Kristalle mit 73.03% C und 5.23% H isoliert wurden. Diese schmolzen zwischen 135 und 140° und enthielten, entsprechend der Stoffbilanz, 2.45 mMol (2.86%) Stickstoff (Ph_4P_2 , Ber. C 77.81 H 5.44, Schmp. 125°³⁾; $Ph_4(Me_2N)_3P_3$, Ber. C 70.11 H 5.88 N 3.14). Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus *Benzol*/Petroläther konnte der aminhaltige Bestandteil nicht isoliert werden.

1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan-2-Boran: 0.89 g *I* (2.93 mMol) wurden in 15 ccm Äther mit überschüss. *Diboran* bei -10° zur Reaktion gebracht. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.91 g $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 2BH_3$ (93.7% d. Th.), Schmp. 123° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{28}B_2N_2P_2$ (332.0) Ber. C 57.88 H 8.50 P 18.66

Gef. C 57.58 H 8.51 P 18.79 Mol.-Gew. 340.1, 331.9

Spaltung von I mit Brom: 1.06 g *I* (3.48 mMol) wurden in 25 ccm *Benzol*/Petroläther (8 : 2) vorgelegt, mit Eis gekühlt, magnetisch gerührt und mit 0.84 g Br_2 (5.25 mMol) in 15 ccm *Benzol* tropfenweise versetzt. Unter spontaner Entfärbung des Halogens bildete sich ein Niederschlag von $(Me_2N)_2PBr_3$, der abfiltriert wurde. Ausb. 0.52 g $(Me_2N)_2PBr_3$ (83.2% d. Th.), Schmp. 195–198° (aus Acetonitril)¹²⁾. Fraktionierte Destillation des Filtrats ergab 0.31 g $(Me_2N)_2PBr$ (89.4% d. Th.), Sdp.₂ 45°, n_D^{25} 1.5522¹²⁾ sowie 0.70 g Ph_2PBr (75.8% d. Th.), Sdp.₂ 149–152°¹⁵⁾.

$C_4H_{12}Br_3P$ (330.9) Ber. Br 66.81 Gef. Br 66.29

$C_4H_{12}BrP$ (171.0) Ber. Br 40.15 Gef. Br 39.59

$C_{12}H_{10}BrP$ (265.1) Ber. Br 30.14 Gef. Br 31.22

Reaktion von I mit HCl: 3.87 g *I* (12.7 mMol) wurden in 40 ccm Äther auf -70° gekühlt und mit 36 ccm einer 1.44 *m* äther. *HCl*-Lösung (51.8 mMol) tropfenweise versetzt. Der anfänglich farblose Niederschlag färbte sich bald gelblich. Nach dem Auftauen war er leicht orangegelb. Bei -20° wurden i. Hochvak. die flüchtigen Anteile durch eine -60°-Vorlage a in eine -190°-Vorlage b destilliert. In a kondensierte sich nichts, b enthielt 14.2 mMol *HCl* in Äther, so daß sich 37.6 mMol *HCl* umgesetzt hatten, entsprechend einem Umsetzungsverhältnis von *I* : *HCl* = 1.00 : 2.96. Der Kolbeninhalt wurde mit *Benzol* extrahiert. Es blieben 2.42 g gelblich-oranger Festprodukte mit 36.35% Cl (24.8 mMol) und 16.25% P (12.7 mMol) zurück. Für ein Gemisch der Zusammensetzung $3 Me_2NH \cdot HCl + [Me_2N(Cl)P]_2$ errechnet sich: Cl 36.72, P 16.04. Nach Entfernung des *Benzols* aus dem Filtrat ergab die Destillation 2.4 g Ph_2PCl (85.5% d. Th.), Sdp.₃ 120°, n_D^{25} 1.6340¹⁶⁾.

1.2-Diphenyl-1.2-bis(dimethylamino)-diphosphan (II): In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Turrax-Zerkleinerer (Ika-Ultra-Turrax mit Geschwindigkeitsregler) wurden 8.0 g $Ph(Me_2N)_2PCl$ (42.6 mMol) mit 1.8 g vorzerkleinertem *Na*¹⁷⁾ (78.3 mMol) in 120 ccm *Benzol* 4 Stdn. mäßig bis kräftig zerkleinert und suspendiert. Bei der Reduktion erwärmte sich das Reaktionsgemisch, blieb jedoch unterhalb des Sdp. des *Benzols*. Nach dem Ab-

14) III. Mittel.: H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. 96, 1298 [1963].

15) J. MEISENHEIMER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 449, 213 [1926].

16) C. STUEBE, W. M. LE SUER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

17) Überschüss. Natrium ist nötig, um die Reaktion möglichst schnell zu Ende zu führen, d. h. die Benzollösung halogenfrei zu bekommen, da bei zu langem Zerkleinern totale Zersetzung eintritt.

kühlen wurde die feste Phase durch Zentrifugieren abgetrennt. Der getrocknete, bräunlich-blaue Niederschlag wog 5.28 g (theoret. NaCl = 2.49 g). Dem meist grünlich-blauen Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entzogen, wobei die zurückbleibende Masse gegen Schluß etwas erwärmt wurde. Zugabe von 60 ccm Petroläther fällte 2.34 g eines hellen, oft leicht grünlich gefärbten, in Benzol und Dioxan löslichen, in Petroläther und Acetonitril unlöslichen Festkörpers. Nach dem Umfällen aus Benzol/Petroläther wurde ein braun-gelbliches, phosphorhaltiges Pulver erhalten, das sich an der Luft erwärmt und dabei schmierig wurde.

$C_{40}H_{42}N_2P_{10}$ (860.5) Ber. C 55.83 H 4.92 N 3.26

Gef. C 55.82 H 5.14 N 2.76 Mol.-Gew. 899.5, 888.3

Dem Petroläther-Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entzogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei fielen 0.78 g $PhP(NMe_2)_2$ (3.99 mMol), Sdp._{0.5} 76°, n_D^{20} 1.5480¹²⁾, und 0.90 g $[Ph(Me_2N)PJ]_2$ (II) (2.96 mMol = 13.8%, bez. auf P), Sdp._{0.5} 150°, Schmp. 81–83°, an. II, welches aus der Destillationsapparatur herausgeschmolzen werden mußte, erhielt man auch, wenn dem Petroläther-Filtrat die leichter flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. entzogen wurden, dem Rückstand ca. 10 ccm Petroläther zugesetzt und die Lösung auf –40° abgekühlt wurde. Hierbei schieden sich Kristalle ab, die abfiltriert, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert wurden (Schmp. 85°).

$PhP(NMe_2)_2$: $C_{10}H_{17}N_2P$ (195.2) Ber. C 61.52 H 8.77

Gef. C 61.68 H 9.15 Mol.-Gew. 190.4

II: $C_{16}H_{22}N_2P_2$ (304.3) Ber. C 63.15 H 7.29 N 9.21

Gef. C 63.10 H 7.23 N 8.98 Mol.-Gew. 310.6, 308.5

Reduktion von $Ph(Me_2N)PJ$ mit Hg: Durch Umsetzung von 3.5 g $Ph(Me_2N)PCI$ (18.66 mMol) mit 10.5 ccm 1.78 m äther. LiJ-Lösung (18.69 mMol) entstand eine dunkelrote, fast klare Lösung, aus der beim Auftauen 0.91 g „LiCl“ (115.0% d. Th.) mit 71.36% Cl (18.31 mMol) ausfielen, die bei 0° abfiltriert wurden. Das Filtrat mußte, entsprechend der Stoffbilanz, 5.02 g $Ph(Me_2N)PJ$ ¹⁸⁾ enthalten. Nach Entzug des Lösungsmittels bei 0° wurde das zurückbleibende, rotbraune Öl mit 8 g Hg (39.9 mMol) geschüttelt. Unter Erwärmen bildete sich eine glasige, hochviskose Masse, die mit 30 ccm Benzol 2 Stdn. bei Raumtemperatur, dann $\frac{1}{4}$ Stde. bei 40° gerührt wurde. Es schied sich ein hellgrauer Niederschlag ab, der durch Filtration über eine G4-Fritte von der flüssigen Phase abgetrennt und mit Benzol gewaschen wurde. Nach Suspension in Petroläther wurde überschüss. Hg über eine G3- bzw. G2-Fritte abgetrennt, wobei das Hg mit dem Petroläther durch die Filterplatte ging. Zurück blieben 5.6 g $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ ¹⁾ (95.8% d. Th.), Schmp. 205–210°.

Dem benzol. Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entzogen, die zurückbleibenden, blaßgelben Kristalle mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.82 g $(PhP)_n$ (84.4% d. Th.), Schmp. 162° (Schmp. $(PhP)_n$: 150°¹⁹⁾).

$C_{10}H_{17}HgJ_2N_2P$ (649.6) Ber. C 18.49 H 2.64 P 4.78 Gef. C 18.59 H 2.67 P 4.98

C_6H_3P (108.1) Ber. C 66.67 H 4.66 P 28.66 Gef. C 65.87 H 4.64 P 28.86

Dimethylaminolyse von $[Ph(J)P]_2$: In 100 ccm Benzol/Petroläthergemisch (1 : 1) wurden 8.5 g $[Ph(J)P]_2$ (18.1 mMol) suspendiert. Dem gekühlten Reaktionsgemisch ließ man 25 ccm 2.93 m Me_2NH -Petrolätherlösung (73.2 mMol) zutropfen. Es fiel sofort $Me_2NH \cdot HJ$

¹⁸⁾ Auf eine Reindarstellung des $Ph(Me_2N)PJ$ wurde verzichtet, da Jod-phosphane wie z. B. $(Me_2N)_2PJ$ und $(\dot{A}tO)_2PJ$ thermisch wenig stabil sind.

¹⁹⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2296 [1958].

aus. Nach dem Auftauen erwärmte man kurz auf 30° und filtrierte unter kräftigem Nachwaschen mit Petroläther vom Niederschlag ab. Ausb. 6.24 g $Me_2NH \cdot HJ$ (100% d. Th.), Schmp. $151-153^\circ$ (aus Alkohol). Ber. J 73.36 Gef. J 74.01.

Nach Abzug des Lösungsmittels verblieb ein öliger Rückstand. Destillation i. Hochvak. ergab 2.6 g $PhP(NMe_2)_2$ (13.3 mMol = 73.6% d. Th.), Sdp._{0.5} $77-78^\circ$, n_D^{20} 1.5464. Zurück blieben 2.6 g einer etwas schmierigen, allmählich erstarrenden Masse mit einem Gehalt von 24.5% P und 3.5% N, so daß $PhP(NMe_2)_2$ und Rückstand zusammen 33.9 mMol P und 33.1 mMol N enthielten.
