

ROLF APPEL, GERHARD KÖHNLEIN  
und ROBERT SCHÖLLHORN

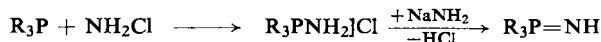
Zur Kenntnis nichtmetallischer Imin-Verbindungen, XVI<sup>1)</sup>

**Notiz über die Darstellung einiger Phosphinimine**

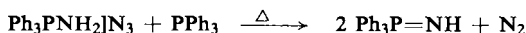
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 21. Oktober 1964)

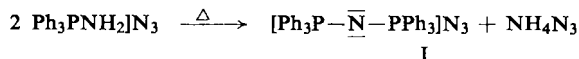
Von den unsubstituierten Phosphiniminen,  $R_3P=NH$ , wurden bisher Triphenylphosphinimin<sup>2-4)</sup>, Triäthyl-<sup>5)</sup>, Tri-n-propyl-<sup>5)</sup> und das Tri-n-butyl-phosphinimin<sup>5)</sup> in der Literatur beschrieben. Die Darstellung weiterer Verbindungen dieser Stoffklasse gelang durch Einwirkung von Chloramin auf die betreffenden Phosphine und anschließende Deprotonierung der Phosphin-iminium-chloride mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.



Die nach dieser Methode hergestellten neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Wir fanden weiter, daß sich Triphenylphosphinimin sehr einfach durch trockenes Erhitzen des leicht zugänglichen Triphenylphosphin-iminium-azids<sup>6)</sup> mit Triphenylphosphin gewinnen läßt. Die Reaktion verläuft bei 180 bis 200° nach:



Nebenher entsteht wenig Bis-[triphenylphosphin]-nitrid-azid (I), das durch Kondensation aus zwei Phosphin-iminium-Kationen hervorgeht:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchung durch Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Phosphin-iminium-chloride:* In der früher beschriebenen Apparatur<sup>2)</sup> wurde 20 bis 25 Min. lang gasförmiges *Chloramin* in die Lösung von je 5 g *Phosphin* in 100 ccm trockenem Äther geleitet. Das feste Reaktionsprodukt wurde auf einer Fritte unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Nebenher entstandenes  $NH_4Cl$  trennten wir durch Extraktion mit einem Essigester/Methanol-Gemisch (9:1) ab, in dem  $NH_4Cl$  nicht löslich ist. Zweimaliges Umfällen aus Methanol/Äther lieferte die analysenreinen Chloride. Die Jodide und Pikrate wurden durch doppelte Umsetzung der wäbr. Phosphin-iminium-chlorid-Lösungen mit wäbr. Kaliumjodid- und wäbr., mit Kaliumcarbonat neutralisierter Pikrinsäure-Lösung erhalten.

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: R. APPEL und G. BÜCHLER, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 3 [1963].

<sup>2)</sup> R. APPEL und A. HAUSS, Chem. Ber. **93**, 405 [1960].

<sup>3)</sup> H. H. SISLER, H. S. AHUJA und N. C. SMITH, J. org. Chemistry **26**, 1819 [1961].

<sup>4)</sup> L. BIRKOFER, A. RITTER und S. M. KIM, Chem. Ber. **96**, 3099 [1963].

<sup>5)</sup> L. BIRKOFER und S. M. KIM, Chem. Ber. **97**, 2100 [1964].

<sup>6)</sup> H. STAUDINGER und E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 869 [1921].

Tab. I. Phosphin-iminium-Salze, RR'R''PNH<sub>2</sub>⊕X<sup>⊖</sup>

R	Substituenten		R''	Anion X	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyseendaten					Schmp. (% Ausb.)
	R'	R				C	H	N	P	Hal	
(o)CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	R	Cl	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NPjCl (355.8)	Ber. 70.88 Gef. 70.78	6.51 6.55	3.93 3.87	8.10 8.63	9.96 9.88	277-278° (91)
(m)CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	R	Cl	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NPjCl (355.8)	Ber. 70.88 Gef. 71.04	6.51 6.49	3.93 3.95	8.70 8.68	9.96 9.94	198-199° (97)
(p)CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	R	Cl	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> NPjCl (355.8)	Ber. 70.88 Gef. 70.26	6.51 6.58	3.93 3.89	8.70 8.65	9.96 9.85	262-263° (90)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NPjCl (265.7)	Ber. 63.28 Gef. 63.61	6.44 6.77	5.27 5.23	11.65 11.59	13.34 13.17	188-189° (85)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NPjCl (217.5)	Ber. 55.19 Gef. 54.80	7.87 8.10	6.43 6.37	14.23 14.17	16.29 16.32	93-94° (96)
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NPjCl (203.6)	Ber. 53.08 Gef. 53.21	7.42 7.69	6.87 6.81	15.27 15.13	17.41 17.17	54-55° (93)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NPjCl (279.7)	Ber. 64.40 Gef. 64.55	6.84 7.18	5.00 4.94	11.07 10.93	12.67 12.47	52-53° (91)
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	J	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NPjJ (295.1)	Ber. 36.36 Gef. 36.36	5.12 5.24	4.74 4.68	10.49 10.43	43.07 42.78	91-92°
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NPj C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (396.3)	Ber. 45.46 Gef. 45.23	4.32 4.50	14.13 14.11	7.81 7.63	—	70-71°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	J	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NPjJ (371.2)	Ber. 48.53 Gef. 48.63	5.15 5.41	3.77 3.72	8.34 8.29	34.19 33.96	124-125°
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NPj C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (472.4)	Ber. 53.39 Gef. 53.43	4.47 4.73	11.86 11.82	6.55 6.47	—	158-159°

Tab. 2. Phosphinimine RR'R''P=NH

R	Substituenten R'	R''	Schmp.	% Ausb.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen			
							C	H	N	P
( <i>o</i> )CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	118°	79	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> NP	Ber. 319.4 Gef. —	78.97 78.76	6.94 7.22	4.38 4.25	9.69 9.57
( <i>m</i> )CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	117°	81	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> NP	Ber. 319.4 Gef. 311	78.97 78.54	6.94 7.19	4.38 4.34	9.69 9.54
( <i>p</i> )CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R	R	135—137°	81	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> NP	Ber. 319.4 Gef. —	78.97 78.87	6.94 7.09	4.38 4.28	9.69 9.62
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74—75°	83	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NP	Ber. 229.3 Gef. 237	73.34 72.89	7.03 7.16	6.10 6.07	13.51 13.48
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25—26°	75	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NP	Ber. 181.2 Gef. —	66.27 64.76	8.89 8.87	7.72 7.63	17.09 16.82

*Phosphinimine*: Wie früher<sup>2)</sup> ausführlich beschrieben, wurden die *Phosphin-iminiumchloride* mit *Natriumamid* in flüssigem Ammoniak deprotoniert. Aufnehmen in Benzol und zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan lieferte die in Tab. 2 angeführten Substanzen.

*Triphenylphosphinimin* durch Erhitzen von *Triphenylphosphin-iminium-azid* mit *Triphenylphosphin*

a) *Triphenylphosphin-iminium-azid*: 425 ccm einer äther. 1 n HN<sub>3</sub>-Lösung<sup>7)</sup> werden unter Wasserkühlung zu einer Lösung von 131 g *Triphenylphosphin* in 500 ccm wasserfreiem Äther gegeben und bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffentwicklung stehengelassen. Es fallen 142 g Salz aus (Schmp. 193°), das ohne Umkristallisation weiterverarbeitet wird.

b) *Triphenylphosphinimin*: 64.4 g (0.2 Mol) *Triphenylphosphin-iminium-azid* werden mit 52.4 g (0.2 Mol) *Triphenylphosphin* gemischt und im Ölbad langsam auf 180–200° erhitzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Zur Abtrennung von I nimmt man mit Benzol auf. Nach Abdestillieren des Benzols bleiben 87 g Phosphinimin zurück, verunreinigt mit wenig Triphenylphosphin. Das Rohprodukt wird zu dessen Abtrennung mit 300 bis 400 ccm Cyclohexan kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten lassen sich 86 g *Triphenylphosphinimin* isolieren, Schmp. 126°. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Triphenylphosphinimins empfiehlt sich das Arbeiten unter einer Stickstoffatmosphäre.

Die wäßr. Lösung des in Benzol unlöslichen Rückstandes (24 g) gibt mit Fe<sup>3+</sup> rotes Eisenazid. Mit Salpetersäure oder Alkalinitraten fallen Blättchen aus, die aus Acetonitril bei 230° schmelzen und keine Schmp.-Depression mit dem nach l. c.<sup>8)</sup> hergestellten I zeigen.

7) G. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem., S. 430, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

8) R. APPEL und A. HAUSS, Z. anorg. allg. Chem. 311, 299 [1961].

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe, Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04—65516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.