

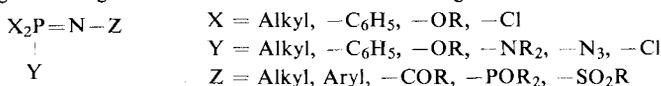
Winfried Wiegräbe*) und Hans Bock

Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung, VI¹⁾

Darstellung und P=N-Valenzschwingungsfrequenzen substituierter Phosphinimine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 26. Oktober 1967)

Darstellung und Eigenschaften von 33 verschiedenartig substituierten Phosphinimininen



werden beschrieben und ihre P=N-Valenzschwingungsfrequenzen zugeordnet. Der Gruppenfrequenz-Charakter der P=N-Schwingung ($\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{N}} = 1141-1373/\text{cm}$) wird an Hand der Massen- und Kopplungs-Effekte der Substituenten X, Y und insbesondere Z diskutiert.

Dabei ergibt sich, daß polare Anteile $\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{N}}$ offenbar die PN-Bindungsordnung erhöhen.

Bei Versuchen, Additions-Reaktionen an Phosphinimininen $\text{X}_2\text{YP}=\text{N}-\text{Z}$ nachzuweisen^{2,3)}, hatte sich gezeigt, daß vor allem Stickstoff-Substituenten Z die P=N-Doppelbindung erheblich beeinflussen können. Zum weiteren Studium dieser Substituenten-Effekte wurden die nachfolgend beschriebenen Phosphinimine synthetisiert und ihre P=N-Valenzschwingungsfrequenzen an Hand einer vorausgegangenen ¹⁵N-Isotopenmarkierung charakteristischer Verbindungen ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{P}=\text{N}} = -16$ bis $-23/\text{cm}$)¹⁾ zugeordnet.

A. Darstellung und Eigenschaften der Phosphinimine

Phosphinimine sind — entgegen einer häufig anzutreffenden Ansicht — erstmals von Lemoult⁴⁾ durch Deprotonierung von Phosphonium-Salzen erhalten worden; heute verfügt man je nach den gewünschten Phosphor- und Stickstoff-Substituenten über verschiedene Synthesewege⁵⁾. Zur Darstellung der nachstehend aufgeführten Verbindungen erwiesen sich als vorteilhaft:

*) Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

1) V. Mittel.: W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, Chem. Ber. 99, 3737 (1966).

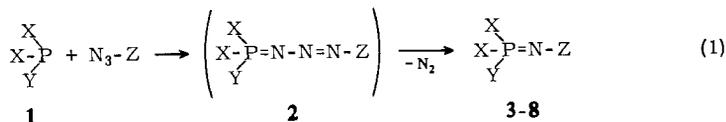
2) H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. 99, 377 (1966).

3) H. Bock und W. Wiegräbe, Chem. Ber. 99, 1068 (1966); vgl. auch Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 265 (1962).

4) R. Lemoult, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 1666 (1903) und 138, 815 (1904).

5) Ausführliche Zusammenfassungen finden sich bei G. Singh und H. Zimmer, Organomet. Rev. 2, 279 (1967); L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7, 4 (1966); R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons und B. C. Smith, Chem. Rev. 62, 260 (1962), sowie in der Monographie über Phosphazo-Verbindungen von G. I. Derkatsch, J. N. Schmurowa, A. W. Kirssanow, W. I. Schewtschenko und A. C. Schtepanek, Ukrainische Akademie der Wissenschaften, Kiew 1965.

a) die Umsetzung entsprechend substituierter Phosphine mit Aziden nach *Staudinger* (1)

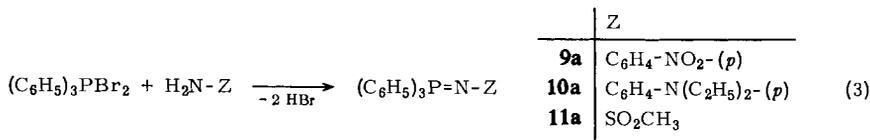


1	X	Y	2	Z	Derivate
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2	SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	a, d, f
b	C ₆ H ₅	Cl	3	C ₆ H ₅	a-i
c	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	4	CH ₃	a, d
d	C ₆ H ₅	N(C ₃ H ₇) ₂	5	SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	b, c, g, h, i
e	C ₆ H ₅	N(CH ₃)SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	6	COC ₆ H ₅	a, g, h
f	C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	7	CO ₂ C ₂ H ₅	a
g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	8	PO(C ₆ H ₅) ₂	a
h	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉			
i	OCH ₃	OCH ₃			

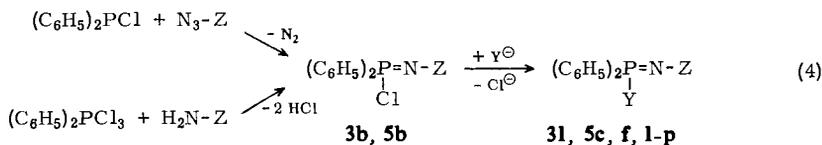
b) die Reaktion von Säureamiden mit Phosphorpentachlorid nach *Kirssanov* (2)



oder von Säureamiden und aromatischen Aminen mit Triphenylphosphordibromid nach *Horner* und *Oediger* (3)

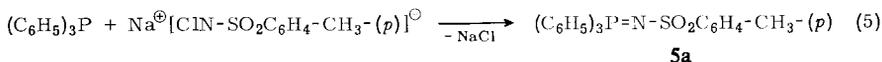


c) die Cl-Substitution (4) in den nach (1) oder aus Diphenylphosphortrichlorid und *p*-Toluolsulfonamid in hohen Ausbeuten zugänglichen Diphenylchlorphosphiniminen **3b** und **5b**



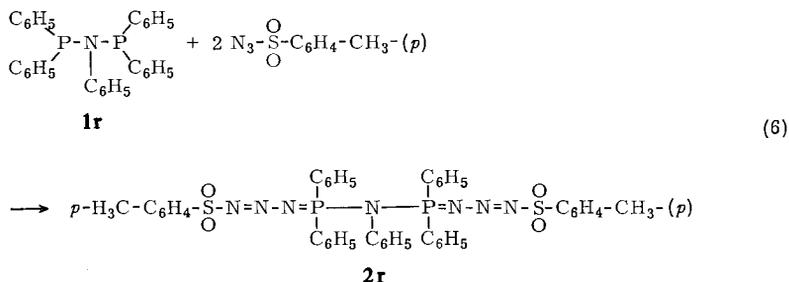
	3b	31	5b	5c	5f	5l	5m	5n	5o	5p	
Y	Cl	N ₃	Cl	OC ₂ H ₅	NHC ₆ H ₅	N ₃	NHSO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	NH ₂	N ₂ H ₃	N \curvearrowright	
	3b, l: Z = C₆H₅; 5b, c, f, 1-p: Z = SO₂C₆H₄-CH₃-(<i>p</i>)										

d) die Umsetzung von Triphenylphosphin mit Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid nach Mann und Chaplin⁶⁾



Zu den verschiedenen Synthesewegen ist ergänzend anzufügen:

Die als Ausgangsprodukte für die *Staudinger*-Reaktion (1) benötigten Phosphine **1a–1i** lassen sich – soweit nicht kommerziell verfügbar – aus Diphenylchlorphosphin (**1b**) mit Äthanolat (\rightarrow **1c**) oder den entsprechenden Aminen (\rightarrow **1d**, **1e**, **1f** sowie **1r**) erhalten. Bei der Umsetzung von *p*-Toluolsulfonsäureazid mit den Phosphinen **1a**, **1d** oder **1f** fallen aus der ätherischen Lösung die gelben Intermediärprodukte **2a**, **2d** und **2f** aus⁷⁾. Da deren thermische Zersetzung unter den gewählten Reaktionsbedingungen uneinheitlich verläuft, müssen die betreffenden *N*-Toluolsulfonyl-phosphinimine nach (4) oder (5) dargestellt werden. *N,N*-Bis-diphenylphosphino-anilin (**1r**) reagiert mit *p*-Toluolsulfonsäureazid in benzolischer Lösung im Molverhältnis 1 : 2 zum goldgelben beidseitigen *Staudinger*-Addukt **2r**⁷⁾, in welchem



13 Atome von Elementen der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems aneinandergereiht sind. Über einen IR-spektroskopischen Nachweis der linearen Struktur von *Staudinger*-Addukten durch ¹⁵N-Markierung soll an anderer Stelle berichtet werden⁸⁾.

Die Substitution des Chlors in den Chlorphosphiniminen **3b** und **5b** (4) erweist sich – da die Ausgangsverbindungen in Ausbeuten bis zu 94% zugänglich sind, und da die P–Cl-Bindung von stärker nucleophilen Agenzien unter milden Bedingungen angegriffen wird – vielfach als günstiges Verfahren zur Darstellung der aufgeführten Diphenylphosphinimin-Derivate. Als Chlorwasserstoff-Akzeptor kann ein Überschuß der Amino-Verbindung oder im Falle des weniger basischen Toluolsulfonamids Triäthylamin dienen; die Äthoxygruppe läßt sich mit Natriumäthanolat einführen. Die Verbindungen **3b**, **31**, **5b**, **51** und **5p** wurden bereits in I. c.³⁾ beschrieben.

6) F. G. Mann und E. J. Chaplin, J. chem. Soc. [London] **1937**, 527.

7) H. Bock und W. Wiegräbe, Angew. Chem. **75**, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 484 (1963).

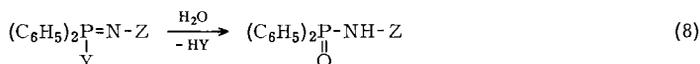
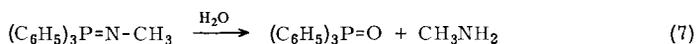
8) H. Bock und M. Schnöller, in Vorbereitung.

Tab. I. Daten zur Darstellung und Charakterisierung der Phosphinimine

Nr.	Formel	-phosphinimin	dargestellt nach	Ausb. (%)	Schmp. Sdp. (Torr)	$\nu_{P=N}$ [cm ⁻¹]
3a	$(C_6H_5)_3P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-triphenyl-	(1)	85	131–132°	1344
3b	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-chlor-diphenyl-	(1)	87	96–97°	1357
3c	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-äthoxy-diphenyl-	(1)	45	66–68°	1330
3d	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-dipropyl-amino-diphenyl-	(1)	65	71–72°	1350/1335
3e	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-[methyl- <i>p</i> -toluol-sulfonyl-amino]-diphenyl-	(1)	8	119–120°	1343
3f	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-anilino-diphenyl-	(1)	83	178–179°	1304/1316
3g	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-äthyl-diphenyl-	(1)	59	165–170° (0.01)	1330
3h	$(C_4H_9)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-tributyl-	(1)	36	89–94° (0.01)	1339
3i	$(CH_3O)_3P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-trimethoxy-	(1)	72	150–154° (10)	(?)
3l	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_5$	<i>N</i> -Phenyl-azido-diphenyl-	(4)	83	(Ö)	1332
4a	$(C_6H_5)_3P=N-CH_3$	<i>N</i> -Methyl-triphenyl-	(1)	86	92–94°	1230
4d	$(C_6H_5)_2P=N-CH_3$	<i>N</i> -Methyl-dipropyl-amino-diphenyl-	(1)	77	155–160° (0.01)	1258
5a	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-triphenyl-	(5)	33	193–194°	1147
5b	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-chlor-diphenyl-	(1) (3/4)	86 94	106–108°	1164
5c	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-äthoxy-diphenyl-	(1) (4)	61 61	98–99°	1152
5f	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-anilino-diphenyl-	(4)	55	202–204°	1145
5g	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-äthyl-diphenyl-	(1)	38	116–117°	1154
5h	$(C_4H_9)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-tributyl-	(1)	71	130–134° (0.01)	(?)
5i	$(CH_3O)_3P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-trimethoxy-	(1)	37	40–41°	(?)
5k	$Cl_3P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-trichlor-	(2)	75	103–104°	1199
5l	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-azido-diphenyl-	(4)	76	84–85°	1160
5m	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl- <i>p</i> -toluolsulfonylamino-diphenyl-	(4)	20	203–205°	1158
5n	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-amino-diphenyl-	(4)	62	139–140°	1153
5o	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-hydrazino-diphenyl-	(4)	73	158–160°	1151
5p	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2C_6H_4-CH_3-(p)$	<i>N-p</i> -Toluolsulfonyl-aziridino-diphenyl-	(4)	91	153–154°	1141
6a	$(C_6H_5)_3P=N-COC_6H_5$	<i>N</i> -Benzoyl-triphenyl-	(1)	92	196–197°	1332
6g	$(C_6H_5)_2P=N-COC_6H_5$	<i>N</i> -Benzoyl-äthyl-diphenyl-	(1)	65	78–79°	1337
6h	$(C_4H_9)_2P=N-COC_6H_5$	<i>N</i> -Benzoyl-tributyl-	(1)	70	(Ö)	1341
7a	$(C_6H_5)_2P=N-CO_2C_2H_5$	<i>N</i> -Äthoxycarbonyl-triphenyl-	(1)	86	136–137°	1281/1268
8a	$(C_6H_5)_3P=N-PO(C_6H_5)_2$	<i>N</i> -Diphenylphosphoryl-triphenyl-	(1)	68	152–153°	1161
9a	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_4-NO_2-(p)$	<i>N</i> -[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-triphenyl-	(3)	54	160–162°	1373
10a	$(C_6H_5)_2P=N-C_6H_4-N(C_2H_5)_2-(p)$	<i>N</i> -[<i>p</i> -Diäthylamino-phenyl]-triphenyl-	(3)	66	138–140°	1328
11a	$(C_6H_5)_2P=N-SO_2CH_3$	<i>N</i> -Methansulfonyl-triphenyl-	(3)	55	182–185°	1152

Die verschiedenartig substituierten Phosphinimine **3–11** sind in Tab. 1 mit Angabe des Syntheseweges (1)–(5), der erzielten Ausbeute, von Schmelz- bzw. Siedepunkt sowie der zugeordneten P=N-Valenzschwingungsfrequenz zusammengefaßt. Wie ersichtlich, handelt es sich im allgemeinen um kristalline Verbindungen, die sich meist gut in Methylenchlorid und Chloroform, unterschiedlich in Methanol und Benzol, schwer dagegen in Wasser, Petroläther und Äther lösen. Molekulargewichtsbestimmungen zeigen einfaches Formelgewicht.

Die Hydrolyseempfindlichkeit der einzelnen Phosphinimine variiert stark mit den Substituenten Z am Imin-Stickstoff: *N*-Methyl-Verbindungen wie **4a** reagieren mit Wasser augenblicklich unter Abspaltung von Methylamin (7). Im Gegensatz dazu sind *N*-Aryl- und *N*-Acyl-Derivate, sofern sie nicht solvolysierbare P–Y-Bindungen (Y z. B. Cl, N₃) enthalten (8), gegen Wasser im allgemeinen beständig. *N*-Toluolsulfonyl-phosphinimine widerstehen vielfach selbst kochender Salzsäure.



B. Diskussion der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen

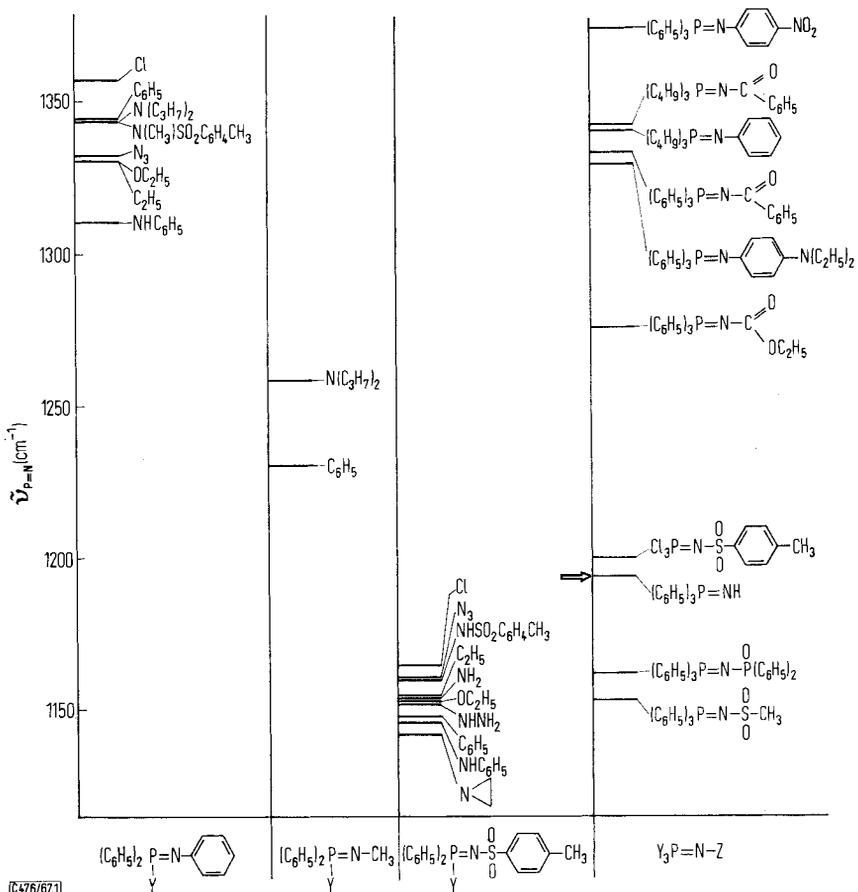
Über die Lage von P=N-Valenzschwingungsfrequenzen in Phosphiniminen finden sich in der Literatur⁹⁾ verschiedene und teilweise widersprüchliche Angaben. Die Zuordnung in den IR-Spektren der hier beschriebenen Verbindungen erfolgte anhand der vorangegangenen Untersuchungen an ¹⁵N-markierten Derivaten¹⁾; die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind im Diagramm nach Verbindungsklassen zusammengestellt.

Bei einer Diskussion der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen ist zunächst zu fragen, wieweit dieser Schwingung tatsächlich Gruppenfrequenz-Charakter zukommt, d. h. wieweit die ihr zugrundeliegende Normalschwingung allein eine Bewegung von Phosphor und Stickstoff entlang ihrer Verbindungslinie darstellt. Bei einer Bindung, die im Normalfall zwei größere Moleküle miteinander verknüpft, ist dies nicht von vornherein zu erwarten; nur durch eine Reihe vereinfachender Annahmen und qualitativer Betrachtungen lassen sich die Faktoren herausarbeiten, welche die Lage der zugehörigen Schwingungsbande bestimmen.

Als weitgehend „reine“ P=N-Valenzschwingung ließe sich die des Triphenylphosphinimins bei 1193/cm¹⁰⁾ zugrunde legen. Wegen der hohen Kraftkonstante der N–H-Bindung kann man den Wasserstoff als starr mitschwingend betrachten, was eine Art Isotopic-Effekt, d. h. eine Frequenzerniedrigung zur Folge haben muß: Die „wahre“ P=N-Valenzschwingung wäre demnach um 20–30/cm höher bei etwa 1210–1220/cm zu suchen. Ausgehend von diesem Standard sollen nun im folgenden a) die Einflüsse phosphorständiger Substituenten, b) die Massen-Effekte und c) die Kopplungs-Effekte stickstoffständiger Substituenten diskutiert werden.

⁹⁾ Vgl. die Literaturangaben in l. c.¹⁾ oder bei R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta [London] **22**, 1449 (1966).

¹⁰⁾ H. Bock und H. tom Dieck, Z. Naturforsch. **21b**, 739 (1966).



P=N-Valenzschwingungsfrequenzen von P- und N-substituierten Phosphiniminen

a) Einflüsse phosphorständiger Substituenten

Zwischen den Bewegungen der Phosphorsubstituenten X, Y und der P=N-Valenzschwingung sind Schwingungskopplungen in erster Näherung zu vernachlässigen, da die höchstfrequenten P-X- oder P-Y-Valenzschwingungen ($\nu_{P-X} \sim 400-500/\text{cm}$, $\nu_{P-N} < 870/\text{cm}$, $\nu_{P-Cl} \sim 500-700/\text{cm}^9, 11$) für eine stärkere Beeinflussung zu langwellig liegen. Zusätzlich bildet die verhältnismäßig schwere Masse des Phosphors eine mechanische Schwingungsbarriere. Diese Argumente lassen sich mit den IR-Spektren ^{15}N -substituierter Phosphinimine¹⁾ belegen, in denen isotopebedingte Frequenzverschiebungen im Bereich der P-Substituenten-Schwingungen mit Beträgen $< 1/\text{cm}$ äußerst gering bleiben. Im Diagramm der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen heben sich deutlich Gruppen von Phosphiniminen mit jeweils gleichem Stickstoff-Substituenten $\text{Z} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{SO}_2\text{R}$ ab, deren nahe beieinanderliegende P=N-Banden von

11) W. Lüttke und K. Wilhelm, Angew. Chem. 77, 867 (1965).

verschiedenen Phosphor-Substituenten Y, wie ersichtlich, weniger stark verschoben werden. Größere Abweichungen wie bei *P*-Chlor-phosphiniminen sind daher substituentenabhängigen Veränderungen der P=N-Bindung zuzuschreiben¹⁾.

b) Massen-Effekte stickstoffständiger Substituenten

Bei den Stickstoff-Substituenten Z = SO₂R und POR₂ mit Zentralatomen E = S, P relativ großer Masse kann eine Diskussion auf das Schwingungssystem $\text{>P=N-E}<$ beschränkt werden: In den IR-Spektren von *N*-Sulfonyl-phosphiniminen sind bei ¹⁵N-Markierung keine Frequenzverschiebungen im Molekülteil jenseits des Schwefels zu erkennen. Selbst die der P=N-Valenzschwingung gleichrassige und nahezu frequenzgleiche symmetrische SO₂-Valenzschwingung wird nur um 2–3/cm verschoben; die asymmetrische SO₂-Valenzschwingung bleibt völlig unverändert. Wie im Falle der Phosphor-Substituenten X, Y haben die am schwereren Zentralatom E befindlichen Gruppen daher nur geringen Einfluß auf die P=N-Bande, deren Lage sich z. B. in den folgenden Triphenylphosphiniminen kaum unterscheidet:

5a	(C ₆ H ₅) ₃ P=N–SO ₂ C ₆ H ₄ –CH ₃ -(<i>p</i>)	$\nu_{\text{P=N}}$	1147/cm
11a	(C ₆ H ₅) ₃ P=N–SO ₂ CH ₃		1152/cm (9)
8a	(C ₆ H ₅) ₃ P=N–PO(C ₆ H ₅) ₂		1161/cm

Für das Schwingungssystem $\text{>P=N-E}<$ sind zwei Valenzschwingungen, eine symmetrische und eine antisymmetrische, zu erwarten, die man näherungsweise als P=N- und N–E-Valenzschwingung bezeichnen kann¹⁾. Wieweit sich beide Schwingungen wechselseitig beeinflussen, läßt sich aus der Lage der zugehörigen IR-Banden in etwa abschätzen: Während die S–N-Valenzschwingung im *p*-Toluolsulfonamid bei 907/cm liegt¹²⁾, findet sie sich in den *N*-Sulfonyl-phosphiniminen um etwa 100/cm erniedrigt:

5a	(C ₆ H ₅) ₃ P=N–SO ₂ C ₆ H ₄ –CH ₃ -(<i>p</i>)	$\nu_{\text{S-N}}$	784/cm	$\nu_{\text{P=N}}$	1147/cm
11a	(C ₆ H ₅) ₃ P=N–SO ₂ CH ₃		805/cm		1152/cm (10)
5k	Cl ₃ P=N–SO ₂ C ₆ H ₄ –CH ₃ -(<i>p</i>)		763/cm		1199/cm

Die P=N-Valenzschwingung liegt, wie aus dem Diagramm ersichtlich, bei den *N*-Sulfonyl-phosphiniminen (C₆H₅)₂YP=N–SO₂R zwischen 1141–1164/cm, d. h. um 30–50/cm *niedriger* als im Triphenylphosphinimin. Die Kopplung zwischen „symmetrischer“ und „antisymmetrischer“ Bewegung ist somit nur gering. Die frequenzerniedrigenden Massen-Effekte auf beide Schwingungen fallen wesentlich stärker ins Gewicht und reichen aus, die beobachtete Erniedrigung der P=N-Valenzschwingungsfrequenz zu erklären.

Die einzige Ausnahme unter den *N*-Sulfonyl-phosphiniminen bildet das *N*-Toluolsulfonyl-trichlor-Derivat **5k** (vgl. (10)), dessen P=N-Frequenz mit 1199/cm noch über der des Triphenylphosphinimins liegt. Wie bereits bei der IR-Diskussion der ¹⁵N-Verbindung¹⁾ dargelegt, beruht die Frequenzerhöhung hier vermutlich auf einer erhöhten Kraftkonstante. Eine solche Verstärkung der P=N-Doppelbindung durch stark elektronegative Phosphor-Substituenten, die sich mit der Annahme einer d-Orbital-

¹²⁾ P. Rademacher, W. Wiegräbe und W. Lüttke, Chem. Ber. **100**, 1213 (1967).

Kontraktion durch die positive Partialladung am Phosphor und einer dadurch ermöglichten besseren Überlappung erklären ließe¹³⁾, findet sich auch bei den *P*-Monochlor-Derivaten **3b** und **5b**, die unter den *N*-Phenyl- und *N*-Sulfonyl-phosphiniminen jeweils die höchstfrequente Bande aufweisen.

c) Kopplungs-Effekte stickstoffständiger Substituenten

Als Schwingungssystem $\text{>P=N-E}<$ lassen sich auch die *N*-Methyl-phosphinimine behandeln: Die C-H-Valenzschwingungsfrequenz liegt oberhalb 3000/cm, und daher könnte allenfalls die Deformationsschwingung bei etwa 1400/cm einen — sicherlich schwachen — frequenzerniedrigenden Einfluß ausüben. Mit einer stärkeren Frequenzkopplung ist hier jedoch zwischen den P=N- und N-C-Valenzschwingungen zu rechnen, wenn man davon ausgeht, daß die letztere im Methylanilin bei 1044/cm¹⁴⁾ und im Dimethylanilin bei 931 und 1078/cm¹⁵⁾ zugeordnet wird. Unter dieser Voraussetzung erscheint die — entgegen dem Massenverhältnis der *N*-Substituenten — gegenüber dem Triphenylphosphinimin um 37/cm erhöhte P=N-Absorption des *N*-Methyl-Homologen **4a** durchaus plausibel. Als N-CH₃-Valenzschwingung wäre dann eine bei 848/cm auftretende kräftige Bande zu deuten.

Die eingeführten Vereinfachungen gelten für *N*-Phenyl und *N*-Acyl-phosphinimine nicht mehr, da sich in diesen Verbindungen auch die N-C-Schwingung nicht unabhängig vom Restmolekül betrachten läßt: Untersuchungen an ¹⁵N-Anilin¹⁶⁾, ¹⁵N-Phenyl-triphenyl-phosphinimin¹⁾ oder ¹⁵N-Benzamid¹⁶⁾ zeigen, daß Schwingungen des Phenylringes oder der Carbonylgruppe von den Bewegungen des Stickstoffs merklich beeinflußt werden.

In den *N*-Phenyl-phosphiniminen ist beispielsweise die sogenannte „*N*-Phenyl I“-Bande ω_x — näherungsweise als N-C-Valenzschwingung anzusprechen — von 1260/cm im Anilin¹⁶⁾ auf 1039/cm im *N*-Phenyl-triphenylphosphinimin¹⁾ erniedrigt; die Differenz von 221/cm (!) verdeutlicht, welche dominierende Rolle der Schwingungskopplung hier auch bezüglich der „P=N-Valenzschwingung“ zukommen muß. Dennoch läßt sich die — bezogen auf den Triphenylphosphinimin-Standard — um etwa 150/cm erhöhte „P=N-Valenzschwingungsfrequenz“ der *N*-Phenyl-phosphinimine nicht allein auf Kopplungseffekte zurückführen, die für ein vermutlich gewinkeltes System zudem ungewöhnlich stark wären. Vielmehr ist zu berücksichtigen, daß die Differenz der N-C-Valenzschwingungsfrequenzen gegenüber Anilin wesentlich durch den an Stickstoff gebundenen schwereren Phosphor mitbedingt wird, einem Massen-Effekt, der jedenfalls keine frequenzerhöhende Wirkung auf die P=N-Schwingung ausüben kann. Aus diesem Grund ist zusätzlich eine Bindungsverstärkung anzunehmen, welche die Kraftkonstante der „P=N-Valenzschwingung“ erhöht. Ein Hinweis auf den Mechanismus einer solchen Bindungsverstärkung läßt sich

¹³⁾ D. P. Craig und E. A. Magnusson, J. chem. Soc. [London] **1956**, 768, sowie D. P. Craig und C. Zauli, J. chem. Physics **37**, 614 (1962).

¹⁴⁾ A. P. Gray und R. C. Lord, J. chem. Physics **26**, 690 (1957).

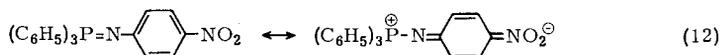
¹⁵⁾ K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. **68**, 349 (1936).

¹⁶⁾ S. Weckherlin und W. Lüttke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1229 (1960).

aus dem Vergleich der IR-Spektren *p*-Nitro- und *p*-Dialkylamino-substituierter *N*-Phenyl-phosphinimine entnehmen:

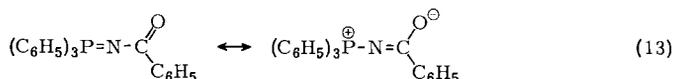
9a	$(C_6H_5)_3P=N-C_6H_4-NO_2-(p)^{17)}$	$\nu_{P=N}$	1373/cm	ω_x	1018/cm (?)	
3a	$(C_6H_5)_3P=N-C_6H_4-H$		1344/cm		1041/cm	(11)
10a	$(C_6H_5)_3P=N-C_6H_4-N(C_2H_5)_2-(p)$		1328/cm		1039/cm	

Im Gegensatz zur „*N*-Phenyl I“-Bande ω_x (A_1 bzw. A_g) folgt die „*P=N*-Valenzschwingungsfrequenz“ dem $-M$ -Effekt der *p*-Phenyl-Substituenten, was eine Ausdehnung des konjugationsfähigen Systems suggeriert:



Wie im Falle der *P*-Chlor-phosphinimine wäre dann auch hier die Erhöhung der *P=N*-Bindungsordnung mit der Ausbildung einer positiven Partiaalladung am Phosphor verknüpft.

Noch schwerer durchschaubar werden schließlich die Verhältnisse bei den *N*-Benzoyl-phosphiniminen, da hier zusätzlich zur Kopplung zwischen den Valenzschwingungen „ $\nu_{P=N}$ “ und „ ν_{N-C} “ auch solche von „ ν_{N-C} “ mit $\nu_{C=O}$ und $\nu_{C-C_6H_5}$ zu erwarten sind. Überraschend ist zunächst die ungewöhnlich langwellige Lage der *C=O*-Valenzschwingungsfrequenz, die mit 1558/cm noch unterhalb des für Säureamide üblichen Bereiches (Benzamid: 1661/cm)¹⁶⁾ liegt. Eine derartig langwellige Verschiebung der *C=O*-Bande wird üblicherweise mit einer „Aufrichtung“ der *C=O*-Gruppe gedeutet:



Der *N-C*-Valenzschwingung im *N*-Benzoyl-triphenylphosphinimin (**6a**) bzw. im Tributyl-Derivat **6h** läßt sich sehr wahrscheinlich eine mittelstarke Bande bei 1166 bzw. 1171/cm zuordnen, die gegenüber der im Benzamid bei 1404/cm¹⁶⁾ durch den Triphenylphosphino- bzw. Tributylphosphino-Rest erniedrigt sein sollte. Die relativ kurzwellige „*P=N*-Valenzschwingungsfrequenz“ der genannten *N*-Benzoyl-phosphinimine bei 1332 bzw. 1341/cm beruht daher sicherlich teilweise auf einer Kopplung mit der *N-C*-Schwingung. Gleichzeitig ist jedoch eine Erhöhung der *P=N*-Kraftkonstante anzunehmen, da die ungekoppelte *P=N*-Frequenz jedenfalls oberhalb 1250/cm, d. h. mindestens 60/cm oberhalb der des Triphenylphosphinimin-Standards anzusetzen wäre. Daß diese Bindungsverstärkung mit der Konjugation (13) im System

$\text{>P=N-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{||} \end{array}$ zusammenhängt, läßt sich an Hand der betreffenden Valenzschwingungsfrequenzen des *N*-Äthoxycarbonyl-triphenylphosphinimins (**7a**) belegen: Während $\nu_{C=O}$ 1631/cm eine ausgeprägtere *C=O*-Doppelbindung anzeigt, findet sich die *P=N*-Valenzschwingungsfrequenz um 50–70/cm niedriger bei 1281 und 1268/cm. Offenbar verringert die hier mögliche „Ester-Mesomerie“ die Konjugation nach (13).

¹⁷⁾ Im IR-Spektrum von **9a** kommen zwei starke Banden als *P=N*-Valenzschwingung in Frage: 1373 und 1308/cm. Literaturangaben und Spektrenvergleich mit *p*-Nitranilin weisen jedoch die letztere eindeutig als symmetrische NO_2 -Schwingung aus.

d) Zusammenfassung

Die P=N-Bindung in den vorstehend beschriebenen Phosphiniminen gibt zu einer intensiven Absorption im Bereich von 1141–1373/cm Anlaß. Diese hat jedoch nur in wenigen Fällen wirklichen Gruppenfrequenz-Charakter als P=N-Valenzschwingungsfrequenz, da neben Massen-Effekten vor allem die Kopplungen mit Schwingungen stickstoffständiger Substituenten die Lage der P=N-Bande in schwer vorherzusagender Weise beeinflussen.

Hinzu tritt eine Änderung der Kraftkonstante der P=N-Doppelbindung als Folge verschiedenartiger Substituenten-Effekte: Stark elektronenziehende Reste am Phosphor erhöhen die Bindungsordnung ebenso wie konjugationsfähige Gruppen am Stickstoff. In beiden Fällen resultiert eine positive Partialladung am Phosphor, deren bindungsverstärkende Wirkung sich durch die Annahme einer d-Orbital-Kontraktion und damit einer verbesserten Überlappung verstehen ließe.

Bei den einzelnen Phosphiniminen bedarf es jedoch sehr sorgfältiger Zuordnungen, um mechanische und elektronische Einflüsse mit einer gewissen Sicherheit gegeneinander abzugrenzen.

Herrn Dr. *H. tom Dieck*, München, sind wir für wesentliche Diskussionsbeiträge zu Dank verpflichtet, Herrn *R. Auer* für die Durchführung ergänzender Versuche. Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

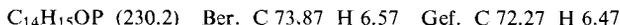
Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrograph Modell 21 mit NaCl-Optik aufgenommen. Feste Substanzen wurden in Nujol/Hostafflon-Suspensionen oder als KBr-Preßlinge, flüssige Substanzen kapillar vermessen.

a) Darstellung von Phosphiniminen nach Staudinger (GI. (I))

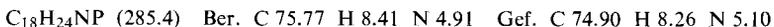
Phosphin-Derivate

Die kommerziell nicht erhältlichen Diphenylphosphin-Derivate lassen sich wie folgt gewinnen:

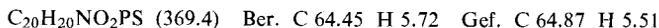
Äthoxy-diphenyl-phosphin (1c): Aus *Diphenylchlorphosphin (1b)* und festem *Natriumäthylat* in Äther isoliert man 55% farbloses Öl mit Sdp._{0,01} 135–137°.



Dipropylamino-diphenyl-phosphin (1d): 11.0 g **1b** (50 mMol) in 15 ccm Benzol werden bei 0° langsam mit 12.5 g *Dipropylamin* (125 mMol) in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 12 Stdn. Rühren wird vom ausgeschiedenen Hydrochlorid abgesaugt und i. Vak. destilliert; Ausb. 52% farbloses Öl mit Sdp._{0,01} 108–109°.



[Methyl-p-toluolsulfonyl-amino]-diphenyl-phosphin (1e): Je 30 mMol **1b** und *N-Methyl-p-toluol-sulfonamid* werden mit einem geringen *Triäthylamin*-Überschuß bei 0° in Benzol umgesetzt. Nach Abnutschen und Eindampfen der Lösung kristallisieren 64% des öligen Rohproduktes beim Schütteln mit Petroläther; Schmp. 105° (aus Äthanol).



Anilino-diphenyl-phosphin (1f): Analog **1d** wird **1b** mit einem 2,5-fachen *Anilin*-Überschuß bei 0° in Äther umgesetzt. Aus dem öligen Rohprodukt kristallisieren beim Schütteln mit wenig Benzol/Petroläther 75% **1f** mit Schmp. 70°.

$C_{18}H_{16}NP$ (277.3) Ber. C 77.96 H 5.82 N 5.05 Gef. C 76.70 H 5.63 N 4.99

N,N-Bis-diphenylphosphino-anilin (1r): Zu 2,4 g *Anilin* (25 mMol) und 7,6 g *Triäthylamin* (75 mMol) in 100 ccm Äther werden 11,0 g **1b** (50 mMol) getropft und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Den abfiltrierten Niederschlag extrahiert man dreimal mit je 50 ccm warmem Benzol und engt die vereinigten Extrakte ein. Nach Aufkochen des verbleibenden Rückstandes mit wenig Benzol hinterbleiben 50% **1r** mit Schmp. 165°.

$C_{30}H_{25}NP_2$ (461.5) Ber. C 78.08 H 5.42 N 3.04 Gef. C 77.08 H 5.38 N 3.13

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Phosphinen mit Aziden nach Staudinger

Ätherische oder benzolische Lösungen äquimolarer Mengen der *Phosphin-Derivate 1* und der *Azide* werden bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß vereinigt. Je nach Reaktionsfähigkeit der Partner bildet sich das betreffende Phosphinimin sofort unter lebhafter Gasentwicklung, beim Erhitzen oder erst nach längerem Rückflußkochen, und kristallisiert meist direkt aus der Reaktionslösung aus. Ist dies nicht der Fall, so wird nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand destilliert (**3g, 3h, 3i, 4d, 5h**) oder umkristallisiert, nachdem er gegebenenfalls durch Reiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht wurde (**3c, 3d, 3e**). Die verwendeten Lösungsmittel sind in Tab. 2 aufgeführt, die ergänzend zu Tab. 1 die Darstellungsbedingungen sowie die Analysendaten der durch *Staudinger*-Reaktionen gewonnenen Phosphinimine enthält.

4-p-Toluolsulfonyl-1.1.1-triphenyl-1-phospha(V)-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (2a): 2,6 g *Triphenylphosphin (1a)* (10 mMol) in 40 ccm Äther werden unter Rühren und Eiskühlung in die Lösung von 2,0 g *p-Toluolsulfonsäureazid* (10 mMol) in 30 ccm Äther getropft. Der sofort ausfallende hellgelbe Niederschlag wird abgenutscht, mit Äther gewaschen und bei 10⁻⁴ Torr getrocknet; Ausb. 4,4 g (96%), Zers.-P. 87–88°.

$C_{25}H_{22}N_3O_2PS$ (459.6) Ber. C 65.33 H 4.83 N 9.14 Gef. C 64.99 H 4.82 N 8.76

1-Dipropylamino-4-p-toluolsulfonyl-1.1-diphenyl-1-phospha(V)-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (2d) entsteht analog **2a** aus 1,4 g **1d** (5 mMol) und 1,0 g *p-Toluolsulfonsäureazid* (5 mMol) in 60 ccm Äther in 91 proz. Ausb. als gelbliches Pulver, Zers.-P. 72°.

$C_{25}H_{31}N_4O_2PS$ (482.6) Ber. N 11.61 Gef. N 11.71

1-Anilino-4-p-toluolsulfonyl-1.1-diphenyl-1-phospha(V)-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (2f): 2,8 g **1f** (10 mMol) und 2,0 g *p-Toluolsulfonsäureazid* (10 mMol) in 70 ccm Äther liefern analog 89% gelbes pulvriges **2f** mit Zers.-P. 80°.

$C_{25}H_{23}N_4O_2PS$ (474.5) Ber. C 63.28 H 4.89 N 11.80 Gef. C 63.97 H 5.14 N 11.46

1.9-Bis-p-toluolsulfonyl-4.4.5.6.6-pentaphenyl-4.6-diphospha(V)-1.2.3.5.7.8.9-heptaaza-nona-tetraen-(1.3.6.8) (2r): 1,2 g **1r** (2,5 mMol) und 1,0 g *p-Toluolsulfonsäureazid* (5 mMol) scheiden aus 35 ccm Benzol schnell 98% goldgelbe Kristalle mit Zers.-P. 103° ab. Die so gewonnene Substanz enthält nach Analyse ein Mol. Kristall-Benzol, das sich nicht ohne Zersetzung entfernen läßt. Eine Umsetzung in Äther bleibt als heterogene Reaktion unvollständig.

$C_{44}H_{39}N_7O_4P_2S_2 \cdot C_6H_6$ (934.4) Ber. C 64.25 H 5.85 N 10.50
Gef. C 64.13 H 5.87 N 10.71

$C_{44}H_{39}N_7O_4P_2S_2$ (855.9) Ber. C 61.45 H 4.56 N 11.43

Tab. 2. Darstellungsbedingungen und Analysendaten für die durch *Staudinger*-Reaktionen gewonnenen Phosphinimine

Nr.	Reaktionsbedingungen	umkristallisiert aus	Summenformel	Ber. Gef.	MG *)	C	H	N
3a	30 Min., Äther, 25°	Äther	C ₂₄ H ₂₀ NP		353.4			3.96 3.83
3b	12 Std., Äther, 25°	CCl ₄ /Petroläther	C ₁₈ H ₁₅ CINP		311.8 311 (E)	69.35 69.49	4.85 5.08	4.49 3.94
3c	15 Min., Äther, 25°	Benzol/ Petroläther	C ₂₀ H ₂₀ NOP		321.4	74.75 74.63	6.27 6.19	4.36 4.55
3d	24 Std., Äther, 25°	Äther	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ P		376.5 359 (E)	76.57 76.58	7.77 7.80	7.44 7.32
3e	20 Std., Äther, 25°	Äther/ Petroläther	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ O ₂ PS		460.5	67.19 67.40	5.42 5.26	6.08 5.95
3f	12 Std., Äther, 25°	Äther	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ P		368.4 370 (E)	78.18 77.45	5.62 5.72	7.60 7.63
3g	30 Min., Äther, 25°	—	C ₂₀ H ₂₀ NP		305.3	78.60 78.25	6.59 6.44	4.59 4.60
3h	30 Min., Äther, 10°	—	C ₁₈ H ₃₂ NP		293.4			4.77 4.48
3i	1 Stde., Benzol, 80°	—	C ₉ H ₁₄ NO ₃ P		215.2	50.02 50.14	6.55 6.48	6.51 6.52
4a	30 Min., Äther, 10°	Äther	C ₁₉ H ₁₈ NP		291.3 284(K)		CH ₃ NH ₂ :	10.63 10.62
4d	12 Std., Äther, 25°	—	C ₁₉ H ₂₇ N ₂ P		314.4 302 (K)		CH ₃ NH ₂ :	9.88 9.70
5b	2 Std., Äther, 25°	CCl ₄ /Petroläther	C ₁₉ H ₁₇ CINO ₂ PS		389.9 385 (E)	58.54 58.73	4.39 4.25	3.59 3.61
5c	2 Std., Äther, 25°	Äther/Wasser	C ₂₁ H ₂₂ NO ₃ PS		399.5 382 (E)	63.15 63.05	5.55 5.50	3.51 3.38
5g	3 Std., Äther, 25°	Äther	C ₂₁ H ₂₂ NO ₂ PS		283.4	65.79 66.04	5.78 5.82	3.65 3.58
5h	1 Stde., Äther, 35°	—	C ₁₉ H ₃₄ NO ₂ PS		371.5	61.45 61.88	9.23 9.62	3.78 4.10
5i	1 Stde., Benzol, 80°	CHCl ₃	C ₁₀ H ₁₆ NO ₅ PS		293.3	41.00 41.35	5.49 5.53	4.77 4.69
6a	15 Min., Äther, 15°	CHCl ₃	C ₂₅ H ₂₀ NOP		381.4			3.67 3.61
6g	3 Std., Äther, 25°	CHCl ₃	C ₂₁ H ₂₀ NOP		333.3	75.67 75.73	6.04 6.02	4.20 4.18
6h	30 Min., Äther, 15°	—	C ₁₆ H ₃₂ NOP		321.4	71.00 69.00	10.03 9.99	4.35 4.17
7a	15 Min., Äther, 15°	Äther	C ₂₁ H ₂₀ NO ₂ P		394.3	72.20 72.18	5.77 5.83	4.01 3.96
8a	4 Std., Äther, 35°	Isopropylalkohol/ Wasser	C ₃₀ H ₂₅ NOP ₂		477.5			2.93 2.95

*) Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch (K) in Benzol oder ebullioskopisch (E) in Methylenchlorid bestimmt.

b) Darstellung von Phosphiniminen nach *Kirssanow* oder *Horner* und *Oediger* (Gl. (2) und (3))

N-p-Toluolsulfonyl-trichlorphosphinimin (**5k**): Nach *Kirssanow* werden äquimolare Mengen *Phosphorpentachlorid* und *p-Toluolsulfonamid* bei 125° zusammenschmolzen. Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff liefert 75% **5k** mit Schmp. 101–103°.

C₇H₇Cl₃NO₂PS (306.6) Ber. N 4.57 Gef. N 4.44 Mol.-Gew. 322 (kryoskop. in Benzol)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Triphenylphosphordibromid mit Amino-Verbindungen

Äquimolare Mengen *Triphenylphosphordibromid* und *Amino-Verbindung* werden mit der vierfachen Molmenge *Triäthylamin* in wenig Lösungsmittel unter Rückfluß gekocht. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Chloroform und anschließender Umkristallisation aus den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmitteln.

Tab. 3. Darstellungsbedingungen und Analysendaten für die nach *Horner* und *Oedinger* gewonnenen Phosphinimine

Nr.	Reaktionsbedingungen	umkristallisiert aus	Summenformel	MG	Ber. N	Gef. N
9a	30 Min., Benzol, 80°	Äther	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ O ₂ P	397.4	7.05	7.20
10a	20 Min., CCl ₄ , 77°	Äther	C ₂₈ H ₂₉ N ₂ P	424.5	6.60	6.56
11a	30 Min., Benzol, 80°	Äther/Petrol-äther	C ₁₉ H ₁₈ NO ₂ PS	355.4	3.94	4.08

c) Substitution des Chlors in *N-p*-Toluolsulfonyl-chlor-diphenyl-phosphinimin (**5b**) (Gl. (4))

5b läßt sich aus *Diphenylchlorphosphin* und *p-Toluolsulfonsäureazid* in 86proz. Ausb., aus *Diphenylphosphortrichlorid* und *p-Toluolsulfonamid* in 94proz. Ausb. gewinnen³⁾. Die Darstellung der Derivate **5l** und **5p** findet sich — wie die der *N*-Phenyl-Verbindungen **3b** und **3l** — ebenfalls in I. c.³⁾ beschrieben.

N-p-Toluolsulfonyl-äthoxy-diphenyl-phosphinimin (**5c**): 8.2 g **5b** (21 mMol) werden portionsweise unter Rühren einer Lösung von 0.5 g *Natrium* (21 mg-Atom) in 100 ccm absol. Äthanol zugefügt. Nach 10 Stdn. Rühren wird vom abgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das hinterbleibende, anfangs ölige Rohprodukt aus Äthanol/Wasser umgelöst. Ausb. 61%, Tafeln vom Schmp. 98–99°.

C₂₁H₂₂NO₃PS (399.5) Ber. C 61.35 H 5.55 N 3.51 Gef. C 63.05 H 5.50 N 3.38
Mol.-Gew. 382 (ebullioskop. in Methylenchlorid)

N-p-Toluolsulfonyl-anilino-diphenyl-phosphinimin (**5f**): In die eisgekühlte Lösung von 6 ccm = 5.8 g *Anilin* (64 mMol) in 50 ccm Benzol tropft man unter Rühren langsam 7.0 g **5b** (18 mMol) in 80 ccm Benzol. Nach 12 Stdn. wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand liefert aus Methanol/Wasser 55% reines **5f** in langen Nadeln vom Schmp. 202–204°.

C₂₅H₂₃N₂O₂PS (446.5) Ber. C 67.25 H 5.19 N 6.27 Gef. C 66.96 H 5.16 N 6.00
Mol.-Gew. 446 (ebullioskop. in Methylenchlorid)

N-p-Toluolsulfonyl-p-toluolsulfonylamino-diphenyl-phosphinimin (**5m**): In die Lösung von 4.5 g *p-Toluolsulfonylamid* (26 mMol) und 4 ccm = 2.9 g *Triäthylamin* (29 mMol) in 50 ccm trockenem Benzol tropft man unter Rühren 9.7 g **5b** (26 mMol) in 150 ccm trockenem Benzol. Nach eintägigem Stehenlassen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Filtrat und Waschlösung werden vereinigt, das Benzol abgezogen und das Rohprodukt mehrmals aus absol. Äthanol umkristallisiert; Ausb. 20% reines **5m** mit Schmp. 203–205°.

C₂₆H₂₄N₂O₄PS₂ (524.6) Ber. C 59.53 H 4.80 N 5.34 Gef. C 59.97 H 4.77 N 5.27

N-p-Toluolsulfonyl-amino-diphenyl-phosphinimin (**5n**): In die eisgekühlte Lösung von 8.2 g **5b** (21 mMol) in 100 ccm trockenem Chloroform wird bis zur Sättigung *Ammoniak* geleitet. Nach 12 Stdn. Stehenlassen zieht man das Lösungsmittel ab. Aus Äthanol/Wasser 62% reines **5n** vom Schmp. 139–140°.

C₁₉H₁₉N₂O₂PS (370.4) Ber. C 61.61 H 5.17 N 7.56 Gef. C 61.86 H 5.00 N 7.45
Mol.-Gew. 373 (ebullioskop. in Methylenchlorid)

N-p-Toluolsulfonyl-hydrazino-diphenyl-phosphinimin (**5o**): 5.0 g **5b** (13 mMol) in 10 ccm trockenem Methylenchlorid versetzt man mit 1.0 g wasserfreiem *Hydrazin* (31 mMol). Das ausgefallene Hydraziniumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol/Wasser liefert 73% **5o** mit Schmp. 158–160°.

C₁₉H₂₀N₃O₂PS (385.4) Ber. C 59.21 H 5.23 N 10.90 Gef. C 59.04 H 5.34 N 10.50
Mol.-Gew. 390 (ebullioskop. in Methylenchlorid)

d) Darstellung von *N-p*-Toluolsulfonyl-triphenyl-phosphinimin (5a) (Gl. (5))

Nach der Vorschrift von *Mann* und *Chaplin*⁶⁾ erhielten wir aus *Triphenylphosphin* und *Chloramin T* nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser 33% reines **5a** mit Schmp. 193–194° (Lit.⁶⁾: 187°).

C₂₅H₂₂NO₂PS (431.5) Ber. C 69.59 H 5.14 N 3.25 Gef. C 71.06 H 4.86 N 3.23
Mol.-Gew. 441 (ebullioskop. in Methylenchlorid)

Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Benzol läßt sich in wechselnden Ausbeuten eine Verbindung der gleichen Bruttozusammensetzung, jedoch vom Schmp. 127–129°, isolieren:

Gef. C 69.54 H 5.28 N 3.38

[476/67]