

Günter Paulus Schiemenz¹⁾ und Kai Röhlk²⁾

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, XI³⁾

Nitrophenylphosphine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 25. November 1970)

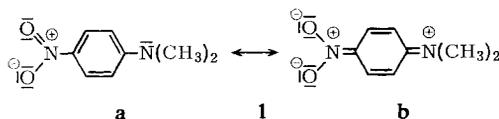
Die bislang unzugänglichen Triaryl- und Alkyl-diaryl-phosphine mit mehreren *m*-Nitrogruppen können auf einfache Weise durch Nitrierung mit Nitronium-tetrafluorborat gewonnen werden, wenn der Phosphor durch eine Schutzgruppe vor Oxydation bewahrt wird. Die Reaktion der neuen Phosphine mit Schwefel läßt keinen +M-Effekt des Phosphin-Phosphors erkennen.

Aromatic Phosphines with Second Order Substituents, XI³⁾

Nitrophenylphosphines

Triaryl- and alkyl-diarylphosphines with several *m*-nitro groups, unavailable by existing methods, are easily prepared by nitration with nitronium tetrafluoroborate, provided that oxidation at phosphorus is suppressed by means of a protecting group. Reaction of the new phosphines with sulfur does not reveal a +M effect of phosphine phosphorus.

Bei aromatischen Phosphinen wurde zuweilen wegen der Analogie zu den Anilinen, Di- und Triarylaminen eine Beteiligung des besetzten Orbitals am Phosphor an den π -Orbitalsystemen der benachbarten Ringe postuliert. Aus dem Vergleich berechneter und experimenteller Dipolmomente ergab sich formal eine hohe Beteiligung entsprechender dipolarer Grenzformeln am Gesamtbindungszustand im Sinne der VB-Terminologie. Während z. B. Moll und Lippert⁴⁾ für **1** mit seiner für eine wirksame Mesomerie optimalen Substituentenkombination im Grundzustand so nur 4.4% Beteiligung der Formel **1b** ableiteten, wurden für **2q** 14% Beteiligung einer



¹⁾ Teil eines Vortrags auf der Chemiedozententagung, Karlsruhe, 27. 3. 1969.

²⁾ Aus der Dissertation K. Röhlk, Univ. Kiel, 1970.

³⁾ X. Mittel.: G. P. Schiemenz, H. Friesel, H. Rast, K. Röhlk und G. Stein, Spectrochim. Acta, im Druck.

⁴⁾ F. Moll und E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 853 (1954).

energetisch sicher sehr viel weniger günstigen Grenzformel (l. c.⁵⁻⁷), Formel C) errechnet⁵⁾, bei der der Phosphor nicht nur sein freies Elektronenpaar beisteuert, sondern zudem noch einer Oktetaufweitung unterliegt. Dies erscheint unrealistisch und steht überdies im Widerspruch zu den Ergebnissen direkterer experimenteller Methoden, nach denen der Phosphin-Phosphor sein Elektronenpaar bestenfalls geringfügig beteiligt⁸⁻¹²⁾. Um den Phosphor zu einer stärkeren Beteiligung zu zwingen, machten wir die Ringe von Triarylphosphinen durch den Einbau von Elektronenakzeptorsubstituenten stärker elektronenanziehend, fanden jedoch, daß das Elektronenpaar chemischen Reaktionen am Phosphor selbst hier noch bereitwillig zur Verfügung steht¹³⁾. Wir wollten nun den Elektronenzug auf den Phosphor weiter verstärken und deswegen Triarylphosphine mit mehreren Nitrogruppen synthetisieren.

Diese waren mit der von uns früher entwickelten Methode¹⁴⁾ nicht mehr zugänglich. Zwar sollte sie, auf Tris-[β -cyan-äthyl]-phosphin dreimal angewendet, schließlich zum Tris-nitrophenyl-phosphin führen, jedoch verlief bereits der erste Schritt präparativ unbefriedigend¹¹⁾. Wir schritten deswegen zur elektrophilen Nitrierung von Triarylphosphinen, mußten aber den Phosphor durch eine Schutzgruppe vor Oxydation bewahren¹⁵⁾. Als sauer abspaltbare Schutzgruppe wählten wir den CH_3OCH_2 -Rest¹⁶⁾, d. h. wir nitrierten Methoxymethyl-triarylphosphoniumsalze. Wegen des $-M/-I$ -Effekts des Phosphonium-Phosphors¹⁷⁾ und der Nitrierung von Triphenylphosphin¹⁵⁾ zu Tris-[*m*-nitro-phenyl]-phosphinoxid¹⁸⁾ erwarteten wir *m*-Nitro-phenyl-phosphine. Ebenfalls wegen der Akzeptoreigenschaften des Oniumphosphors sollte eine Nitrierung ähnlich schwer wie beim Nitrobenzol erfolgen (vgl. die schon beim Triphenylphosphinoxid notwendigen drastischen Bedingungen¹⁵⁾). Unter den Bedingungen der Benzol-Dinitrierung ließ sich zwar **3c** nitrieren, jedoch hielt die Schutzgruppe dem stark sauren Medium nicht stand, und wir isolierten 66% Tris-[*m*-nitro-phenyl]-phosphinoxid (**7g**). Das energische Nitrierungs-Agens Nitronium-tetrafluoroborat¹⁹⁾ nitrierte **3c** selbst bei 115° in Sulfolan nicht; es entwickelten sich Gase, und wir isolierten 87% **4c**. Wir vermuteten, daß sich zunächst das unbeständige²⁰⁾ Nitrylchlorid bildete (und zersetzte) und dadurch kein Nitrierungs-Agens mehr vorhanden war. Wir setzten deswegen künftig Phosphonium-tetrafluoroborate (**4**) in die Reaktion ein. Diese fielen aus wäßrigen Lösungen

⁵⁾ H. Goetz, F. Nerdel und K.-H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. **665**, 1 (1963). Einige andere, vielleicht günstigere Grenzformeln für **2q** wurden nicht diskutiert, jedoch kommt auch für sie eine vergleichbar hohe prozentuale Beteiligung nicht in Betracht. Es bleibt zu prüfen, warum die Methode offenbar bei Phosphoraromaten versagt.

⁶⁾ H. Goetz, F. Nerdel und E. Busch, Liebigs Ann. Chem. **665**, 14 (1963).

⁷⁾ H. Goetz und H. Juds, Liebigs Ann. Chem. **678**, 1 (1964).

⁸⁾ G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2729.

⁹⁾ G. P. Schiemenz und G. Stein, Tetrahedron [London] **26**, 2007 (1970).

¹⁰⁾ G. P. Schiemenz, Spectrochim. Acta, im Druck.

¹¹⁾ G. P. Schiemenz und H.-U. Siebeneick, Spectrochim. Acta, im Druck.

¹²⁾ E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov, M. M. Makhamatkhanov und M. I. Kabachnik, Tetrahedron [London] **25**, 5623 (1969).

¹³⁾ G. P. Schiemenz und H.-U. Siebeneick, Chem. Ber. **102**, 1883 (1969).

¹⁴⁾ G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 514 (1966).

¹⁵⁾ Vgl. A. Michaelis und H. von Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 (1885).

¹⁶⁾ Nach Vorarbeiten von K. Röhlk, Diplomarbeit, Univ. Kiel, 1968.

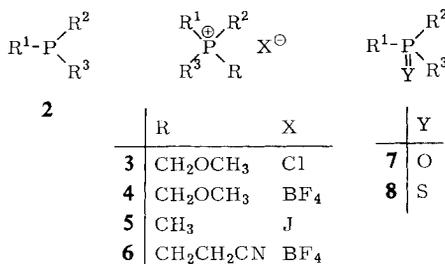
¹⁷⁾ Vgl. zuletzt l. c.⁹⁾

¹⁸⁾ F. Challenger und J. F. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] **125**, 2675 (1924).

¹⁹⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents für Organic Synthesis, S. 742, John Wiley & Sons, Inc., New York/London/Sydney 1967.

²⁰⁾ F. Seel und J. Nógrádi, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 188 (1952).

der Chloride oder Bromide auf Zusatz von NaBF_4 aus und waren somit leicht zugänglich. Die Nitrierung und die Abspaltung der Schutzgruppe mit Pyridiniumchlorid führten wir durchweg im Eintopfverfahren durch.



	R ¹	R ²	R ³
2–8 c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ –C ₆ H ₄
e	C ₆ H ₅	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-NO ₂ –C ₆ H ₄
g	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ –C ₆ H ₄
i	4-CH ₃ –C ₆ H ₄	4-CH ₃ –C ₆ H ₄	4-CH ₃ –C ₆ H ₄
j	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ , 4-CH ₃ –C ₆ H ₃
k	3-NO ₂ , 4-CH ₃ –C ₆ H ₃	3-NO ₂ , 4-CH ₃ –C ₆ H ₃	3-NO ₂ , 4-CH ₃ –C ₆ H ₃
l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
n	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	CH ₃
o	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	C ₂ H ₅
p	C ₆ H ₅	3-NO ₂ –C ₆ H ₄	CH ₃
q	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₄
r	4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₄
s	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ , 4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₃
t	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3.5-(NO ₂) ₂ , 4-(CH ₃) ₂ N–C ₆ H ₂
u	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3-NO ₂ , 4-CH ₃ NH–C ₆ H ₃
v	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3.5-(NO ₂) ₂ , 4-CH ₃ NH–C ₆ H ₂
w	3.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	3.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	3.5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃

Molare Mengen **4c** und NO_2BF_4 gaben 40% öliges **2d** neben kleinen Mengen der kristallinen Phosphine **2e** und **2f**.

Die Position der Nitrogruppe wurde durch unabhängige Synthese gesichert. Methoxy-methyl-diphenyl-phosphin²¹⁾ reagierte mit diazotiertem *m*-Nitro-anilin²²⁾ zum (nicht isolierten) Salz **3d**, das durch Behandlung mit Pyridiniumchlorid, Natriumcarbonat und dann Methyljodid über **2d** (3% Ausb.) in das kristalline Salz **5d** übergeführt wurde. Dieses war mit dem Methojodid des Nitrierungsprodukts identisch.

Auf dem gleichen Weg entstanden mit *p*-Nitro-anilin 21% **2f**, dessen früher als Öl beschriebenes¹⁴⁾ Methojodid jetzt in Form orangeroter Kristalle anfiel. Die Ausbeute an **2f** übersteigt zwar nicht die unseres früheren Verfahrens¹⁴⁾, jedoch ist das Ausgangsmaterial (C₆H₅)₂PCH₂OCH₃ der neuen Variante bequemer zugänglich, namentlich wenn man das Oxid statt mit LiAlH₄²¹⁾ mit Trichlorsilan reduziert (Ausb. 80 statt 48%).

²¹⁾ S. Trippett, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2813.

²²⁾ Methode von L. Horner und H. Hoffmann, Chem. Ber. **91**, 45 (1958); Anwendung auf partiell aliphatische Phosphine siehe G. P. Schiemenz¹⁴⁾.

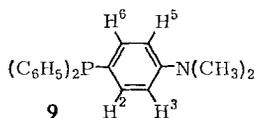
Wurden **4c** und NO_2BF_4 im Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt, so stieg die Ausbeute von **2e** auf Kosten von **2d** (12%) von 6 auf 40%; daneben wurden 4% **2g** isoliert. Das kristalline Trinitroprodukt fiel bei Reaktion von **4c** mit 3 NO_2BF_4 in 84proz. Ausb. an und ist derzeit das Endprodukt der Nitrierung: 6 Mol NO_2BF_4 /1 Mol **4c** wurden nicht mehr völlig verbraucht; der Überschuß oxydierte nach Entfernung der Schutzgruppe das Phosphin, und wir isolierten das Oxid **7g**.

Das gleiche Oxid bildete sich auch aus **2g** und H_2O_2 und beweist auch hier *meta*-Substitution. Diese sollte sich, da **2g** nur eine Sorte von Arylresten enthält, auch NMR-spektroskopisch zu erkennen geben, jedoch fanden wir für **2g** kein geeignetes Solvens. **2g** konnte auch durch Nitrierung von **6c** mit 3 Mol NO_2BF_4 und anschließende alkalische Abspaltung der Schutzgruppe erhalten werden, allerdings in geringerer Ausbeute (25 statt 84%).

Die Methoxyphenylphosphonium-tetrafluoroborate **4h, i** zweier Triarylphosphine mit *p*-Tolylresten reagierten mit 1 Mol NO_2BF_4 /Ar-Ring ebenfalls zu den Trinitrophosphinen (**2j, k**) (Ausb. ca. 50%), jedoch versagte die Reaktion beim *o*- und *m*-Isomeren von **4h**. Die entsprechenden Salze **4l, m** des Methyl- und Äthyl-diphenylphosphins gaben in etwas geringeren Ausbeuten **2n, o** als haltbare Verbindungen, welche zeigen, daß Nitro- und Phosphino-Gruppen in nur partiell aromatischen Phosphinen auch dann nebeneinander existenzfähig sind, wenn die aliphatische Gruppe keine elektronenanziehenden Eigenschaften hat²³). Wurde bei der Nitrierung von **4l** die Menge des NO_2BF_4 reduziert, so wurde bei unveränderter Gesamtausbeute neben **2n** auch die Mononitroverbindung **2p** isoliert; das Verfahren eröffnet mithin einen neuen, sehr direkten Zugang zu chiralen Phosphinen.

Wegen des +M-Effekts von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ hofften wir, bei **4q** zwei Nitrogruppen in *einen* Arylrest einführen und bei **4r** eine Hexanitrierung realisieren zu können. Wir erhielten aus **4q** zwei rote, kristalline Phosphine A und B, von denen A eine, B zwei Nitrogruppen enthielt; es handelte sich bei ihnen jedoch nicht um **2s, t**.

Beim Ausgangsmaterial **2q** heben sich die NMR-Signale der beiden zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *o*-ständigen Protonen (**9**: H^3, H^5) durch ihre Lage bei höherem Feld von denen aller anderen Aromatenprotonen ab. In A sind sie nur noch mit der halben Intensität vertreten und (durch



den Akzeptoreffekt der eingetretenen Nitrogruppe) um 0.10 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Zusätzlich erscheint jetzt das Signal für ein Proton (H^2) isoliert bei niedrigerem Feld als die der übrigen Aromatenprotonen; das Proton dürfte also einen elektronegativen Nachbarn haben, d. h. in A steht die Nitrogruppe in der 3-Stellung des aktivierten Rings. Im Spektrum des Dinitrophosphins B sind die Hochfeld-Signale (H^3, H^5) ganz verschwunden, und die Integration der neuen Tieffeld-Signale entspricht 2 Protonen (H^2, H^6) mit elektronegativen Nachbarn. A und B zeigen für NCH_3 nur 3 statt 6 Protonen sowie ein breites Signal bei δ 7.6–8.1 bzw. 8.2–8.6 für *ein* mit D_2O austauschbares Proton, das nach dem IR-Spektrum ($\bar{\nu}_{\text{N-H}} \approx 3350/\text{cm}$) einer N-H -Gruppe zukommt. Im Sulfid und Methojodid von B koppelt dieses Proton mit denen der CH_3 -Gruppe, deren Dublett bei Schütteln mit D_2O zusammenbricht. Nach allem haben A und B die Formeln **2u, v**. Auffallend ist der Befund, daß in **2v** — trotz der geringeren Elektronendichte wegen der zweiten Nitrogruppe — H^2, H^6

²³) Vgl. I. c. 11).

und NCH_3 (δ 8.1 bzw. 2.88) bei höherem Feld absorbieren als H^2 und NCH_3 in **2u** (δ 8.25 bzw. 3.00). Ob die stärkere sterische Hinderung bei den drei vicinalen Substituenten in **2v** die NO_2 -Gruppen stärker als in **2u** aus der Ringebene dreht und dadurch die Anisotropieverhältnisse ändert und/oder den $-\text{M}$ -Effekt der NO_2 -Gruppe auf den Ring ausschaltet, bleibt vorerst offen.

Wir nitrirten auch **6q** und isolierten nach alkalischer Abspaltung der Schutzgruppe ebenfalls kein **2t**, sondern 10% **2v**. Der Befund macht wahrscheinlich, daß auch bei der Reaktion von **4q** nicht erst das Pyridiniumchlorid, sondern bereits das NO_2BF_4 die Methylgruppe ablöst. Die Reaktion findet Parallelen bei der *N*-Entmethylierung von Dimethylanilin während der Nitrierung mit Stickstoffdioxid²⁴⁾ und der Bromierung²⁵⁾ sowie der Oxydation des Dimethylanilins mit Luft²⁶⁾ oder Dibenzoylperoxid²⁷⁾. Die Umsetzung von **4r** führte nicht zu definierten Produkten. Offenbar ermöglichen *N*-Entmethylierung, Mono- und Dinitrierung an drei Ringen zu viele Parallelreaktionen, so daß kein Produkt in hinreichender Menge entsteht. Ohne Erfolg war auch der Versuch, in **4w** (ohne freie *m*-Positionen) eine *p*-Nitrierung zu erzwingen.

Alle neuen Phosphine **2** gaben, soweit in ausreichender Menge vorhanden, mit CH_3J , H_2O_2 bzw. Schwefel die Methojodide **5**, Oxide **7** bzw. Sulfide **8**. Selbst drei Nitrogruppen beeinträchtigen demnach die Bereitschaft des Phosphors zu nucleophilen Reaktionen nicht ernsthaft. Die Reaktion mit Schwefel, in anderen Fällen einer kinetischen Analyse zugänglich^{6, 28)}, konnten wir wegen der geringen Löslichkeit namentlich von **2g** nicht generell in homogener Phase durchführen und deswegen nur qualitativ untersuchen, Tab. 4 zeigt aber die erwarteten Einflüsse: Der Umsatz steigt durch Verlängerung der Reaktionszeit, erhöhte Reaktionstemperatur, Einführung von $-\text{NHCH}_3$ und Ersatz von C_6H_5 durch CH_3 , während die Nitrogruppen entsprechend ihrer Zahl die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend herabsetzen. Rückschlüsse auf mesomere Effekte⁶⁾ lassen sich unseres Erachtens hieraus nicht ableiten²⁹⁾, da die Abstufung den Gruppenelektronegativitäten der an P gebundenen Reste folgt und mithin rein induktiv erklärt werden kann. Hiermit dürfte auch die Größe der Effekte in Einklang stehen; denn ähnliche Reaktivitätsminderungen, z. B. gegenüber **2c**, finden sich auch bei den Tris-aryläthynyl-phosphinen³⁰⁾ und dürften hier wegen der großen Elektronegativität des *sp*-Kohlenstoffs und der schlechten konjugativen Eigenschaften von Acetylen-Bindungen überwiegend induktiv zu erklären sein³¹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Förderung, K. R. dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Stipendien.

²⁴⁾ L. Horner und F. Hübenett, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 193 (1953).

²⁵⁾ F. Effenberger, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Köln, 8. 4. 1970.

²⁶⁾ C. R. Noller, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. 719, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1960.

²⁷⁾ L. Horner und C. Betzel, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 175 (1953).

²⁸⁾ P. D. Bartlett und G. Meguerian, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3710 (1956); F. Fehér und D. Kurz, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1089 (1969).

²⁹⁾ Vgl. auch G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Hamburg, 18. 3. 1971.

³⁰⁾ W. Reiss, Dissertation, Techn. Hochschule Braunschweig, 1961.

³¹⁾ Vgl. dazu auch M. Fild, *Z. anorg. allg. Chem.* **358**, 257 (1968).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt, die Elementaranalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, ausgeführt. Die funktionellen Gruppen der Produkte wurden IR-spektroskopisch durch die charakteristischen Valenzschwingungsbanden (NO₂, NH, PO, PS, in KBr, Gerät Perkin-Elmer 421) oder ¹H-NMR-spektroskopisch (Gerät Varian A 60, gegen internes (CH₃)₄Si: d $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3$; HN-CH₃; NO₂ durch Tieffeld-Verschiebung von aromatischen, CH₃(aromat.)- und $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3$ -Protonen, zunehmend mit wachsender Zahl der Nitrogruppen) nachgewiesen. Die Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel G nach Stahl, Lösungsmittel Benzol, Anfärbung mit Joddampf) und die Produkte, falls notwendig, durch Säulenchromatographie mit Benzol an Kieselgel (Merck, 0.05–0.2) getrennt.

1. *Umsetzung von Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (3c) mit Nitriersäure*: 2.50 g (7.01 mMol) **3c**³²⁾ wurden mit 6 ccm konz. Schwefelsäure und 4 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stdn. bei 125° gerührt; dabei entwickelten sich nitrose Gase. Nach Abkühlen wurde die Mischung auf Eis gegossen und das ausgefallene Kristallpulver aus Eisessig/Äthanol umkristallisiert: 1.9 g (66%) **7g**, Schmp. 234–236°, Misch-Schmp. mit einem nach l. c.¹⁵⁾ hergestellten Präparat ohne Depression.

2. *Umsetzung von Methoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (3c) mit Nitronium-tetrafluorborat*: Bei der Zugabe von 2.70 g (7.90 mMol) **3c**³²⁾ zur Mischung von 7 g Sulfolan und 1.17 g (8.8 mMol) NO₂BF₄³³⁾ entwickelten sich Gase, und die Lösung färbte sich braun. Sie wurde 1 Stde. bei 115° gerührt und nach Abkühlen mit Eis versetzt; dabei fielen 2.71 g (87%) **4c**, Schmp. 161–162° (aus Wasser).

NMR (CDCl₃): δ 7.5–8.1 (15 arom. Protonen), 5.27 (PCH₂, d, *J* = 4.0 Hz), 3.61 (OCH₃).

3. *Methoxymethyl-diphenyl-phosphin*: Eine Mischung von 61.5 g (0.25 Mol) *Methoxymethyl-diphenyl-phosphinoxid*²¹⁾, 69 g (0.51 Mol) *Trichlorsilan* und 300 ccm absol. Benzol wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann tropfte bei 0° 30proz. *Natronlauge* zu, bis sich zwei Flüssigkeitsphasen gebildet hatten. Aus der organischen Phase gingen bei 113–121°/0.007 bis 0.01 Torr 46.1 g (80%) des *Phosphins* über (l. c.²¹⁾: Sdp._{0.1} 138–139°.

4. *Reaktion von Methoxymethyl-diphenyl-phosphin mit Nitrophenyl-diazoniumsalzen*: Zu einer mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllten Diazoniumsalzlösung aus 6.91 g (50 mMol) *p-Nitro-anilin*, 26.3 g konz. *Salzsäure* und 3.45 g *Natriumnitrit* in 30 ccm Wasser wurden bei –10° 6.64 g *Natriumhydroxid* in 25 ccm Wasser, dann 13.6 g *Natriumacetat* in 30 ccm Wasser und schließlich bei 30° unter kräftigem Rühren tropfenweise innerhalb von 40 Min. 7.5 g (33 mMol) *Methoxymethyl-diphenyl-phosphin* in 120 ccm Äthylacetat zugegeben. Die Lösung färbte sich schwarz, und es entwickelte sich Stickstoff. Die Mischung wurde noch 1 Stde. gerührt, die wäbr. Phase nach einer weiteren Stde. abgetrennt, die organische Phase zweimal mit Wasser und die vereinigten wäbr. Anteile dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Von 300 ccm Wasserphase wurden 10 ccm mit einer konz. wäbr. *Kaliumjodid*-Lösung versetzt; es fiel *Methoxymethyl-diphenyl-[4-nitro-phenyl]-phosphoniumjodid* (entsprechend **3f**) aus, das in Chloroform aufgenommen wurde und nach Eindampfen als dunkelroter, fester Schaum zurückblieb, Ausb. 125 mg.

NMR (CDCl₃): δ 7.5–8.7 (14 arom. Protonen), 5.88 (PCH₂, d, *J* = 4.3 Hz), 3.73 (OCH₃).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ (NO₂) 1350, 1535/cm.

³²⁾ G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

³³⁾ G. A. Olah und S. J. Kuhn, Org. Syntheses **47**, 56 (1967).

Der Rest der Wasserphase wurde dreimal mit je 80 ccm Chloroform extrahiert; nach Eindampfen verblieben 4.08 g (33%) **3f** als gelber, fester Schaum. Die Gesamtmenge wurde unter Stickstoff mit 3 g Sulfolan und 5.6 g *Pyridiniumchlorid* 1 Stde. bei 115° gerührt, die Lösung nach Abkühlen mit 100 ccm Chloroform versetzt und mit 2*n* Na₂CO₃ geschüttelt, die organische Phase eingengt und über Kieselgel (30×3.8 cm) filtriert und die in Front laufende gelbe Zone abgenommen. Nach Eindampfen kristallisierte der Rückstand: 2.04 g (21%) **2f**, Schmp. 95–96°, Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe¹⁴⁾ ohne Depression. Die IR-Spektren dieser und der authentischen Probe waren deckungsgleich.

Analog wurde *Methoxymethyl-diphenyl-phosphin* mit diazotiertem *m*-Nitro-anilin umgesetzt. **2d** entstand als gelbes Öl, das mit *Methyljodid* in Chloroform das gelbe, kristalline *Methojodid* **5d** gab (vgl. Tab. 3), Ausb. 452 mg (3%).

Ein gleichartiger Ansatz aus 3.88 g (28.8 mMol) *p*-Amino-acetophenon, 1.87 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser, 13.2 ccm konz. Salzsäure, 3.32 g Natriumhydroxid in 25 ccm Wasser, 6.8 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und 5.8 g (25.2 mMol) *Methoxymethyl-diphenyl-phosphin* wurde ebenso aufgearbeitet, jedoch die Gesamtmenge des Zwischenprodukts mit 6 g Kaliumjodid in 30 ccm Wasser in das Jodid übergeführt. Nach der Chromatographie verblieben 1.02 g (13%) *p*-Diphenylphosphino-acetophenon, Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe¹⁴⁾ 119–120° (aus Methanol).

5. *Tris*-[3,5-dimethyl-phenyl]-phosphin (**2w**): Zu 3.03 g (125 mg-Atom) Magnesiumspänen, einem Kristall Jod und 30 ccm Äther tropften unter Stickstoff langsam 23 g (127 mMol) 3,5-Dimethyl-brombenzol³⁴⁾ in 100 ccm Äther. Nach Start der Grignard-Reaktion betrug die Zutropfdauer 1 Stde. Nach weiterem 1stdg. Rühren bei Raumtemp. und Abkühlen auf –5° wurden 5.0 g (36.4 mMol) frischdestilliertes Phosphortrichlorid in 1 Stde. so zugegeben, daß die Innentemp. +5° nicht überstieg. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. und Kühlen auf –5° wurden innerhalb 15 Min. 100 ccm konz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung, dann 5*n* HCl und 30 ccm Benzol hinzugefügt, die Mischung über Nacht gerührt, die organische Phase abgetrennt, die Wasserphase mit Benzol ausgeschüttelt, die vereinigten Benzolphasen eingedampft und der Rückstand mit Methanol versetzt; dabei kristallisierte das *Phosphin*. Ausb. 5.61 g (45%), Schmp. 151–154° (aus Methanol).

NMR (CDCl₃): δ 6.9–7.3 (aromat. Protonen), 2.28 (CH₃), Intensitätsverhältnis 1 : 2.

C₂₄H₂₇P (346.5) Ber. P 8.95 Gef. P 9.20

173 mg des *Phosphins* **2w** und 16 mg Schwefel (je 0.5 mMol) gaben in Benzol bei 80° in 15 Min. das Sulfid **8w**, Ausb. 171 mg (91%), Schmp. 250–251° (aus Benzol/Petroläther).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ (PS) 660/cm.

C₂₄H₂₇PS (378.5) Ber. S 8.45 Gef. S 8.49

3.46 g (10 mMol) des *Phosphins* **2w** reagierten in Benzol bei 80° während 4 Stdn. mit 1.5 ccm *Methyl-chlormethyl-äther* zu 3.62 g (86%) *Methoxymethyl-tris*-[3,5-dimethyl-phenyl]-phosphoniumchlorid (**3w**), die ausfielen; Schmp. 221–224° (aus Chloroform/Benzol).

NMR (CDCl₃): δ 7.2–7.5 (9 aromat. Protonen), 5.62 (PCH₂, d, *J* = 4.5 Hz), 3.73 (OCH₃), 2.44 (6 aromat. CH₃-Gruppen).

C₂₆H₃₂OP]Cl (427.0) Ber. Cl 8.30 Gef. Cl[⊖] 8.50

6. *Methoxymethyl-phosphonium-tetrafluoroborate* **4** (vgl. Tab. 1): Die *Phosphine* **2** wurden in Benzol mit *Methyl-chlormethyl-äther* (10% Überschuß) mehrere Stdn. unter Rückfluß

³⁴⁾ W. Brackman und P. J. Smit, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **85**, 857 (1966).

gekocht. Aus der wäbr. Lösung der rohen (in einigen Fällen kristallinen) *Chloride* (**3**) fällte *Natriumtetrafluoroborat*-Lösung³⁵⁾ die Salze **4** aus. Zunächst ölige Produkte wurden aus heißem Wasser umgefällt.

7. [β -Cyan-äthyl]-phosphonium-tetrafluoroborate **6** (vgl. Tab. 1): 5.17 g (17.0 mMol) **2q** und 1.78 g (19.9 mMol) β -Chlor-propionitril wurden in 15 ccm Chlorbenzol 48 Stdn. zum Sieden erhitzt, die wäbr. Lösung des ausgefallenen gelben Öls dreimal mit Benzol ausgeschüttelt und dann mit einer wäbr. Lösung von 5.0 g $NaBF_4$ versetzt. Es fiel ein zähes, farbl. Öl, das nach Abtrennen der wäbr. Phase aus heißem Wasser umgefällt wurde. Nach Abpumpen von Solvensresten hinterblieben 5.4 g (71 %) **6q** als leicht gelblicher, steifer Schaum. Analog wurde aus [β -Cyan-äthyl]-triphenyl-phosphoniumbromid¹⁴⁾ **6c** hergestellt (vgl. Tab. 1).

8. Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-phosphin (**2d**): Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss wurden bei 40° zu einer gerührten Lösung von 5.00 g (12.7 mMol) **4c** in 15 g Sulfolan innerhalb von $3\frac{1}{2}$ Stdn. 1.75 g (13.2 mMol) NO_2BF_4 zugegeben, die Mischung dann während 16 Stdn. auf 110° erwärmt und anschließend 2 Stdn. mit 7 g *Pyridiniumchlorid* bei dieser Temp. gerührt. Nach Erkalten wurde Chloroform zugegeben und die Mischung mit 2 n Na_2CO_3 geschüttelt. Der braune Rückstand der organischen Phase wurde über Kieselgel filtriert und die in Front laufende, gelbe Zone erneut an Kieselgel (47×3.3 cm) chromatographiert. Benzol eluierte zunächst 460 mg (14 %) **2c**, Schmp. und Misch-Schmp. 79–80° (aus Methanol), R_F 0.78 (Dünnschicht), dann 80 mg (2 %) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 70–71° (aus Methanol). Es handelte sich um Mischkristalle von **2c** und **2d** 2 : 1.

$C_{54}H_{44}NO_2P_3$ (831.9) Ber. N 1.68 Gef. N 1.57

Zum Strukturbeweis wurden die Benzollösungen von 52.5 mg (0.2 mMol) **2c** und 31 mg (0.1 mMol) **2d** vereinigt. Nach Eindampfen kristallisierte das schwachgelbe Öl bei Methanolzusatz, Ausb. 64 mg (77 %), Schmp. 70–71° (aus Methanol), Misch-Schmp. mit der chromatographierten Probe ohne Depression.

Sodann eluierte Benzol von der Kieselgelsäule des Nitrierungsansatzes 1.58 g (40 %) **2d** (Tab. 2) als gelbes Öl (R_F 0.7), das aus Methanol, Methanol/Wasser, Aceton/Wasser, Cyclohexan und Ligroin nicht kristallin erhalten wurde (Derivate siehe Tab. 3, 4), und schließlich 260 mg (6 %) **2e**, Schmp. 111–112°, R_F 0.55.

9. Phenyl-bis-[3-nitro-phenyl]-phosphin (**2e**): Unter Kühlung wurden 4.1 g (10.4 mMol) **4c** allmählich zur Mischung von 2.84 g (21.4 mMol) NO_2BF_4 und 10 g Sulfolan gegeben, die Mischung zunächst 14 Stdn. bei Raumtemp., dann jeweils 2 Stdn. bei 50°, 70° und 90° und schließlich mit 4 g *Pyridiniumchlorid* bei 115° gerührt und aufgearbeitet wie bei 8. Benzol eluierte von der Kieselgelsäule (45×3.3 cm) 400 mg (12 %) **2d** als gelbes Öl (R_F 0.70), das als kristallines **5d** charakterisiert wurde, dann 1480 mg (40 %) **2e** (vgl. Tab. 2), Schmp. 112 bis 113° (aus Methanol, Derivate: Tab. 3, 4), und schließlich 180 mg (4 %) **2g**, Schmp. 210 bis 212° (aus Eisessig/Äthanol, R_F 0.35).

10. Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphin (**2g**): 3.41 g (25.7 mMol) NO_2BF_4 und 10 g Sulfolan wurden mit 3.13 g (7.94 mMol) **4c** versetzt, die Mischung zunächst 6 Stdn., nach Zusatz von 6.0 g *Pyridiniumchlorid* eine weitere Stde. bei 110° gerührt und während des Erkaltes mit Methanol versetzt. Es schieden sich 2.65 g (84 %) **2g** ab (vgl. Tab. 2, für Derivate Tab. 3, 4). — Bei der analogen Umsetzung von 1.0 g (2.54 mMol) **4c** mit 1.85 g (13.9 mMol) NO_2BF_4 in 5 ccm Sulfolan (18 Stdn. und nach Zugabe von 0.3 g *Pyridiniumchlorid* noch 1 Stde. bei 120°) entstanden 51 % **7g**, Schmp. 235–237°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe vom Schmp. 233–235°: 233–236°.

³⁵⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 178, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

Tab. 1. Dargestellte Phosphoniumsalze 4 und 6

-phosphonium-tetrafluorborat	Nr.	% Ausb.	umkrist. aus	Schmp.	$^1\text{H-NMR}^a)$ δ (ppm)	PCH_5 J (Hz)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. P Gef.
Methoxymethyl-triphenyl-	4c	86	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	161–162°	5.27	4.0	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{OP}$ (394.2)	7.86 e)
Methoxymethyl-diphenyl- <i>p</i> -tolyl-	4h	85	H_2O	102–103°	5.22	4.0	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{OP}$ (408.2)	7.59 7.05
Methoxymethyl-diphenyl- <i>m</i> -tolyl-	—	80	H_2O	112–114°	5.24	4.0	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{OP}$ (408.2)	7.59 7.28
Methoxymethyl-diphenyl- <i>o</i> -tolyl-	—	75	H_2O	129–130°	5.24	4.0	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{OP}$ (408.2)	7.59 7.37
Methoxymethyl-tri- <i>p</i> -tolyl-	4i	91	H_2O	133–134°	5.17	4.0	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{OP}$ (436.3)	7.10 7.10
Methyl-methoxymethyl-diphenyl-	4j	86	H_2O	87–88°	4.86	4.0	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{OP}$ (332.1)	9.33 9.12
Methoxymethyl-äthyl-diphenyl-	4m	79	nicht kristallin	—	4.94	4.0	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{OP}$ (346.1)	8.95 d)
Methoxymethyl-diphenyl- [4-dimethylamino-phenyl]-	4q	76	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	157–162°	5.09	4.0	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{NOP}$ (437.2)	7.08 d)
Methoxymethyl-tris-[4-dimethyl- amino-phenyl]-	4r	71	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	198–208°	4.73	5.0	$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_3\text{OP}$ (523.4)	5.92 d)
Methoxymethyl-tris-[3,5-dimethyl- phenyl]-	4w	91	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	164–166°	5.18	4.5	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{OP}$ (478.3)	6.48 6.61
[β -Cyan-äthyl]-triphenyl-b)	6c	89	H_2O	132–133°	—	—	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{B}^-\text{N}_4\text{NP}$ (403.2)	7.68 e)
[β -Cyan-äthyl]-diphenyl- [4-dimethylamino-phenyl]-	6q	71	nicht kristallin	—	—	—	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}$ (446.3)	6.94 d)

a) In CDCl_3 gegen internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. — b) 6c wurde aus dem Bromid¹⁴⁾ hergestellt. — e) Bei bekanntesten Kationen nicht bestimmt. — d) Nicht bestimmt.

Tab. 2. Durch Nitrierung dargestellte *m*-Nitro-phenyl-phosphine

-phosphin 2	Nr.	% Ausb.	umkrist. aus	Schmp.	Farbe	IR (cm ⁻¹) ν̄ (NO ₂)	¹ H-NMR ^{a)} : δ (J in Hz) (1) (2) (3)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. N Gef.
Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-	2d	40	—	Öl	hell- gelb	1348, 1527 ^{b)}	8,1—8,3 7,2—7,7 —	C ₁₈ H ₁₄ NO ₂ P (307,3)	4,56 f)
Phenyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	2e	40	CH ₃ OH	112—113°	hell- gelb	1340, 1520 ^{c)}	8,0—8,3 7,3—7,8 —	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₄ P (352,3)	7,95 8,03
Tris-[3-nitro-phenyl]-	2g	84	CH ₂ CO ₂ H/ C ₂ H ₅ OH	213—214°	blau- gelb	1348, 1526 ^{c)}	nicht löslich	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ O ₆ P (397,3)	10,58 10,90
Bis-[3-nitro-phenyl]- [3-nitro-4-methyl-phenyl]-	2j	49	CH ₃ OH	169—171°	hell- gelb	1342, 1528 ^{c)}	8,0—8,4 7,6—8,0 2,59 CH ₃	C ₁₉ H ₁₄ N ₃ O ₆ P (411,3)	10,22 10,36
Tris-[3-nitro-4-methyl- phenyl]-	2k	51	CH ₃ OH	134—135°	hell- gelb	1337, 1350, 1518 ^{c)}	7,8—8,0 7,3—7,5 2,63 CH ₃	C ₂₁ H ₁₈ N ₃ O ₆ P (439,4)	9,56 9,36
Methyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	2n	34	CH ₃ OH	80—81°	blau- gelb	1345, 1520 ^{c)}	8,1—8,4 7,5—7,9 1,77 (4,0) CH ₃	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₄ P (290,2)	9,65 9,64
Äthyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	2o	41	—	Öl	hell- gelb	1348, 1524 ^{b)}	8,1—8,4 7,5—8,0 2,23 ^{d)} CH ₂ 1,14 ^{e)} CH ₃	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ O ₄ P (304,2)	9,21 f)
Methyl-phenyl-[3-nitro- phenyl]-	2p	11	—	Öl	hell- gelb	1345, 1520 ^{b)}	8,0—8,4 7,3—7,8 1,69 (3,8) CH ₃	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₂ P (245,2)	5,71 f)
Diphenyl-[3-nitro-4-methyl- amino-phenyl]- (A)	2u	7	CH ₃ OH	112—113°	orange- rot	1357, 1510 oder 1552 ^{c)}	8,25 6,85 (9,1 H ³)	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ O ₂ P (356,3)	8,33 8,24
Diphenyl-[3,5-dinitro-4- methylamino-phenyl]- (B)	2v	20	CH ₃ OH	99—100°	rot	1344, 1512 ^{c)}	8,1 7,2—7,5 2,88 s CH ₃ 8,2—8,6 N—H	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₄ P (381,3)	11,02 11,06

a) In CDCl₃ gegen internes (CH₃)₂Si: (1) Protonen in *o*-Stellung zu NO₂; (2) übrige aromat. Protonen, (3) sonstige Protonen. — b) Flüss. Filtr. — c) In KBr. — d) *J* (³J_{P-H}) nicht aufgelöst. — e) *J* (³J_{P-H}) = 17,5 Hz, *J* (H₂-H) = 7,5 Hz. — f) Bei nicht kristallinen Verbindungen nicht bestimmt.

Die Mischung von 632 mg (4.75 mMol) NO_2BF_4 und 2 g Sulfolan wurde analog mit 600 mg (1.49 mMol) **6c** versetzt und 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Abkühlen wurden 10 ccm Methanol zugegeben und die saure Lösung durch Einwerfen von *Natrium*-Stückchen neutralisiert, dann noch 34 mg (1.48 mg-Atom) Natrium eingebracht, die Mischung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und schließlich mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Es schied sich 150 mg (25%) **2g** ab, Schmp. $212-213^\circ$ (aus Eisessig/Äthanol), Misch-Schmp. mit dem aus **4c** hergestellten Präparat ohne Depression.

11. *Tetrakis-[3-nitro-phenyl]-phosphonium-tetrafluorborat*³⁶⁾: Aus einer Lösung von *Tetraphenyl-phosphoniumbromid*²²⁾ in heißem Wasser fällte $NaBF_4$ das *Tetrafluorborat*, Schmp. $335-336^\circ$ (aus Methylchlorid/Äther). 426 mg (1.0 mMol) davon wurden in 2.2 g Sulfolan mit 550 mg (4.1 mMol) NO_2BF_4 18 Stdn. auf 125° erhitzt. Die erkaltete Mischung wurde auf Eis gegossen. Es schied sich ein gelbes Öl ab, das bald erstarrte, Schmp. $219-240^\circ$ (zweimal aus Dimethylformamid/Wasser) (vgl. Tab. 3).

12. *Bis-[3-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphin (2j)*: 816 mg (2.00 mMol) **4h** und 2.4 g Sulfolan wurden mit 0.83 g (6.25 mMol) NO_2BF_4 versetzt und die Mischung unter Rühren 4 Stdn. und nach Zugabe von 2 g *Pyridiniumchlorid* noch 1 Stde. bei 110° gerührt. Während des Abkühlens wurde Methanol hinzugefügt. Bei ca. $+5^\circ$ kristallisierten 240 mg **2j** aus. Das Filtrat wurde eingeeengt, mit 30 ccm Chloroform versetzt und mit 2 n Na_2CO_3 geschüttelt. Chromatographie des Rückstands der $CHCl_3$ -Phase gab nach geringen Mengen niedernitrierter Produkte weitere 162 mg **2j**, Gesamtausb. 402 mg (49%) (vgl. Tab. 2, für Derivate Tab. 3, 4).

Gleichartige Versuche mit den *m*- und *o*-Isomeren von **4h** und mit **4w** unterschieden sich darin, daß die Mischung braun wurde und sich nitrose Gase entwickelten. Nach gleichartiger Aufarbeitung zeigten die Dünnschichtchromatogramme keine Flecken mit den für die Nitrophenyl-phosphine typischen R_f -Werten.

13. *Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphin (2k)*: Zu 1.41 g (10.6 mMol) NO_2BF_4 und 5 g Sulfolan wurden 1.42 g (3.25 mMol) **4i** gegeben und die Mischung 6 Stdn. bei 110° sowie nach Zugabe von 2.5 g *Pyridiniumchlorid* 2 Stdn. bei 115° gerührt, nach Abkühlen mit 30 ccm Chloroform versetzt und mit 2 n Na_2CO_3 geschüttelt, die organische Phase nach Einengen über Kieselgel filtriert. Der Rückstand der in Front laufenden, gelblichen Zone kristallisierte nach Methanolzugabe: 720 mg (51%) **2k** (vgl. Tab. 2, für Derivate Tab. 3, 4).

14. *Methyl-bis-[3-nitro-phenyl]-phosphin (2n)*: 1.31 g (9.85 mMol) NO_2BF_4 und 4 g Sulfolan wurden mit 1.43 g (4.31 mMol) **4l** versetzt und 4 Stdn. sowie nach Zugabe von 1.5 g *Pyridiniumchlorid* noch 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 13. gab 430 mg (34%) **2n** (vgl. Tab. 2, für Derivate Tab. 3, 4).

Ein gleichartiger Versuch mit 0.61 g (4.56 mMol) NO_2BF_4 , 3.1 g Sulfolan, 0.72 g (2.08 mMol) **4m** und 1.5 g *Pyridiniumchlorid* führte zu 261 mg (41%) **2o** (vgl. Tab. 2).

15. *Methyl-phenyl-[3-nitro-phenyl]-phosphin (2p)*: Zu einer Lösung von 2.33 g (7.01 mMol) **4l** in 5.7 g Sulfolan wurden bei 25° innerhalb von $3\frac{1}{2}$ Stdn. portionsweise 0.96 g (7.20 mMol) NO_2BF_4 zugegeben, die Mischung 20 Stdn. bei 50° , 2 Stdn. bei 100° , dann mit 3 g *Pyridiniumchlorid* $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 110° gerührt, sodann aufgearbeitet, wie unter 8. beschrieben. Benzol eluierte aus Kieselgel (40×2.2 cm) zunächst 190 mg (11%) **2p** (vgl. Tab. 2), das als kristallisiertes *Methojodid (5p)* charakterisiert wurde (Tab. 3), dann 510 mg (25%) **2n** vom Schmp. $80-81^\circ$ (aus Methanol).

³⁶⁾ Tetraphenylphosphonium-perchlorat gibt mit Nitriersäure bei Raumtemp. das Triphenyl-[3-nitro-phenyl]-phosphonium-Kation: T. A. Modro und A. Piękoś, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. **18**, 347 (1970).

Tab. 3. Dargestellte Oniumsalze und

Verbindung	Nr.	Synthese aus	umkrist. aus	Schmp.
<i>-phosphonium-jodid</i>				
Methyl-diphenyl-[4-nitro-phenyl]-	5f	CH ₃ J + 2f in CHCl ₃ , 1 Stde. Sieden	(CH ₃) ₂ CO/CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	82 – 86°
Methyl-diphenyl-[3-nitro-phenyl]-	5d	2d in CHCl ₃ /C ₆ H ₆ , 1 Stde. Sieden	(CH ₃) ₂ CO/CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	192 – 194°
Methyl-phenyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	5e	2e in C ₆ H ₆ , 10 Stdn. 60°	a,b)	178 – 180°
Methyl-tris-[3-nitro-phenyl]-	5g	2g in HCON(CH ₃) ₂ , 3 Stdn. 90°	(CH ₃) ₂ CO/CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	137 – 161°
Dimethyl-phenyl-[3-nitro-phenyl]-	5p	2p in C ₆ H ₆ , 1 Stde. Sieden	a)	213 – 215°
Methyl-diphenyl-[3,5-dinitro-4-methylamino-phenyl]-	5v	2v in C ₆ H ₆ , 1 Stde. Sieden	nicht kristallin	Schaum
<i>-phosphonium-bromid</i>				
Diphenyl-benzyl-[3-nitro-phenyl]-	—	C ₆ H ₅ CH ₂ Br + 2d in C ₆ H ₆ , 24 Stdn. Raumtemp.	CH ₂ Cl ₂ /(C ₂ H ₅) ₂ O/ n-C ₅ H ₁₂	270 – 272°
Phenyl-benzyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	—	2e in C ₆ H ₆ , 3 Stdn. Sieden	CH ₂ Cl ₂ / (C ₂ H ₅) ₂ O/n-C ₅ H ₁₂	246 – 248°
<i>-phosphonium-tetrafluoroborat</i>				
Tetrakis-[3-nitro-phenyl]-phosphonium-tetrafluoroborat	—	c)	DMF/H ₂ O	219 – 240°
<i>-phosphinoxid</i>				
Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-	7d	30proz. H ₂ O ₂ + 2d in (CH ₃) ₂ CO, 1 Stde. Sieden	Cyclohexan	100 – 120°
Phenyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	7e	2e in (CH ₃) ₂ CO, 1 Stde. Sieden	CH ₃ CO ₂ H/H ₂ O	134 – 135°
Tris-[3-nitro-phenyl]-	7g	2g in CH ₃ CO ₂ H, 1 Stde. Sieden ^{d)}	CH ₃ CO ₂ H	232 – 235 ^{b)}
Methyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	7n	2n in (CH ₃) ₂ CO, 1 Stde. Sieden	CH ₃ CO ₂ H/H ₂ O	194 – 195 ^{h)}

16. *Diphenyl-[3-nitro-4-methylamino-phenyl]- (2u) und Diphenyl-[3,5-dinitro-4-methylamino-phenyl]-phosphin (2v)*: Unter Kühlung wurden 791 mg (5.95 mMol) *NO₂BF₄* und 5 g Sulfolan mit 1.26 g (2.88 mMol) **4q** versetzt. Die Lösung färbte sich grasgrün, dann braun, und es entwickelten sich nitrose Gase. Nach 6 Stdn. bei 110° wurden 1.55 g *Pyridiniumchlorid* zugegeben und die Mischung noch 1½ Stdn. bei 120° gerührt. Nach Erkalten, Chloroformzusatz und Durchschütteln mit *Natriumcarbonat*-Lösung wurde die organische Phase eingengt, über Kieselgel filtriert, die in Front laufende, rote Zone eingedampft und der Rückstand (rotes Öl, 360 mg) an Kieselgel (40 × 1.5 cm) chromatographiert. Benzol eluierte erst 220 mg (20%) **2v** (*R_F* 0.50, rote Nadeln, vgl. Tab. 2) und unmittelbar danach 71 mg (7%) **2u** (*R_F* 0.45, orangefarbene Nadeln, vgl. Tab. 2).

Analog färbte sich die Lösung von 2.24 g (5.03 mMol) **6q** in 4.1 g Sulfolan nach Zusatz von 1.33 g (10 mMol) *NO₂BF₄* grün, dann braun, und es entstanden nitrose Gase. Nach 4stdg. Rühren bei 110° wurde die erkaltete Mischung mit 10 ccm Methanol versetzt, durch Einwerfen von Natriumstückchen neutralisiert, dann weitere 117 mg (5.1 mg-Atom) *Natrium* zugegeben, die Mischung 2 Stdn. gekocht und dann eingengt. Filtration über Kieselgel lieferte ein rotes Filtrat, nach Eindampfen ein rotes Öl, das unter Methanol kristallisierte: 198 mg (10%) **2v**, Schmp. 98 – 99° (aus Methanol), nach dem NMR-, IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit dem aus **4q** gewonnenen Präparat.

Oxide der Nitrophenyl-phosphine

Farbe	IR (cm ⁻¹) $\bar{\nu}$ (NO ₂)	Solvens	¹ H-NMR ^{e)} : δ (J in Hz)			Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. N Gef.
			(1)	(2)	(3)		
hellrot	1348, 1524	CD ₃ OD	8.5–8.7	7.8–8.3	3.19 (14.5) CH ₃	C ₁₉ H ₁₇ JNO ₂ P (449.2)	3.12 3.21 ^{d)}
gelb	1352, 1529	CD ₃ OD	8.3–8.6	7.7–8.3	3.19 (14.3) CH ₃	C ₁₉ H ₁₇ JNO ₂ P (449.2)	3.12 3.30
gelb	1350, 1525	CD ₃ OD	8.2–8.6	7.8–8.2	3.28 (14.0) CH ₃	C ₁₉ H ₁₆ JN ₂ O ₄ P (494.2)	5.67 b), ^{d)}
hellrot	1350, 1526	In keinem Solvens hinreichend löslich				C ₁₉ H ₁₅ JN ₃ O ₆ P (539.2)	7.79 6.75 ^{k)}
gelb	1345, 1525	Nicht gemessen				C ₁₄ H ₁₃ JNO ₂ P (387.2)	3.62 j)
rot	1350, 1530	CDCl ₃	8.3–8.55	7.7–8.1	3.35 (13.5) P–CH ₃ 2.98 (d 5.5 ^{f)}) N–CH ₃ 8.7–8.9 ^{g)} N–H	C ₂₀ H ₁₉ JN ₃ O ₄ P (523.3)	8.03 j)
farblos	1352, 1532	(CD ₃) ₂ SO	8.5–9.0	7.8–8.3	6.33 (16) CH ₂	C ₂₅ H ₂₁ BrNO ₂ P (478.3)	2.93 3.03
blaußgelb	1354, 1533	Nicht gemessen				C ₂₅ H ₂₀ BrN ₂ O ₄ P (523.3)	5.35 5.54
schmutzig- gelb	1352, 1530	(CD ₃) ₂ SO	8.5–9.0	8.0–8.5		C ₂₄ H ₁₆ BF ₄ N ₄ O ₈ P (606.2)	9.24 9.65
farblos	1350, 1528 (PO: 1195)	Nicht gemessen				C ₁₈ H ₁₄ NO ₃ P (323.3)	4.33 4.33
farblos	1348, 1520 (PO: 1195)	Nicht gemessen				C ₁₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ P (368.3)	7.61 7.35
hellgelb	1340, 1514, 1526 (PO: 1195)	Nicht gemessen				C ₁₈ H ₁₂ N ₃ O ₇ P (413.3)	
farblos	1350, 1525 (PO: 1198)	Nicht gemessen				C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₃ P (306.2)	9.15 8.98

^{a)} Kein zur Umkristallisation geeignetes Solvens bekannt. — ^{b)} Phosphin als Benzylphosphoniumbromid charakterisiert, s. u. — ^{c)} Siehe Versuchsbeschreibung. — ^{d)} Die Mischung wurde während des Erkaltes mit C₂H₅OH versetzt und das schließlich ausgefallene Produkt abgesaugt. — ^{e)} (1) Protonen in *o*-Stellung zu NO₂, (2) übrige arom. Protonen, (3) sonstige Protonen. — ^{f)} Nach Schütteln mit D₂O Singulett. — ^{g)} Verschwindet durch Schütteln mit D₂O. — ^{h)} Lit.⁴²⁾: 190°. — ⁱ⁾ Nach Trocknen i. Hochvakuum. Die normal getrocknete Probe enthält, wohl als Kristallsolvens, Äthylacetat: IR: Starke Bande bei 1738/cm, NMR: δ 1.24 (t, *J* = 7.3 Hz), 2.02 s, 4.12 (q, *J* = 7.3 Hz), nach der Integration ca. 1/2 Molekel/Molekel Salz; ferner ein Singulett bei δ 2.17 (vermutlich Aceton, nach der Integration Aceton:Äthylacetat 1:6). 5f wurde auch als Trijodid charakterisiert, Schmp. 153–156° (aus Äthanol), C₁₉H₁₇J₃NO₂P (703.1) Ber. J 54.15, gef. J 54.04. — ^{j)} Nicht bestimmt. — ^{k)} Kristallisiert mit Kristallsolvens: IR: Starke Bande bei 1713/cm; C₁₉H₁₅JN₃O₆P · 1 CH₃CO₂C₂H₅ (627.3) Ber. N 6.70. — ^{l)} Lit.¹⁵⁾: 242°.

17. *Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin*³⁷⁾ (**2r**): Zu 28 g (1.15 g-Atom) *Magnesiumspänen* und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden zunächst unter Rühren 15 ccm einer Lösung von 220 g (1.1 Mol) *p*-Brom-*N,N*-dimethyl-anilin in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran, dann nach Start der Grignard-Reaktion mit einem Tropfen Brom der Rest innerhalb 1 Stde. zugegeben, während die Mischung siedete. Nach weiteren 10 Stdn. bei 70° und Abkühlen mit Eis/Kochsalz tropfte langsam eine Lösung von 120 g (0.54 Mol) *Dichlor-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin* in 250 ccm Tetrahydrofuran zu. Während 2stdg. Nachrührens bei Raumtemp. schied sich ein grünlicher Niederschlag ab. Die Mischung wurde in 400 ccm konz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung eingerührt und mit 150 ccm 30proz. *Natronlauge* alkalisiert, das Phosphin nach 1/2 Stde. abgesaugt, zweimal mit Wasser aufgeschlämmt und

³⁷⁾ Bearbeitet von Herrn *H. P. Hansen*; vgl. *U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau und A. Müller*, Chem. Ber. **99**, 1497 (1966), Anm. 24.

Tab. 4. Dargestellte Nitrophenyl-phosphinsulfide

-phosphinsulfid 8	Nr.	Synthese aus Schwefel +	Sulfidbildung a)	umkrist. aus	Schmp.	Farbe	IR (in KBr, cm ⁻¹) ν̄(NO ₂)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.
Diphenyl-[4-nitro-phenyl]-	8f	2f in C ₆ H ₆ , 1/2 Stde. Sieden	vollständig	CH ₃ OH	85–86 ^{b)}	farblos	1348, 1516	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ PS (339,4)	N 4,13 S 9,45
Diphenyl-[3-nitro-phenyl]-	8d	2d in C ₆ H ₆ , 2 Stdn. Sieden	vollständig	CH ₃ CO ₂ H/ H ₂ O	115–116 ^{c)}	farblos	1344, 1527	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ PS (339,4)	N 4,17 S 9,41
Phenyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	8e	2e in C ₆ H ₆ , 20 Stdn. Sieden 2e in C ₆ H ₅ Cl, 2 Stdn. Sieden	ca. 50% vollständig	CH ₃ OH	121–122 ^{c)}	fast farblos	1350, 1525	C ₁₈ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS (384,4)	N 7,29 S 8,34
Tris-[3-nitro-phenyl]-	8g	2g in HCON(CH ₃) ₂ , 11 Stdn. Sieden	vollständig	CH ₃ CO ₂ H/ H ₂ O	140–141 ^{c)}	bläßgelb	1350, 1525	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ O ₆ PS (429,4)	N 9,79 S 7,46
Methyl-bis-[3-nitro-phenyl]-	8n	2n in C ₆ H ₆ /(CH ₃) ₂ CO, 3 Stdn. Sieden	vollständig	CH ₃ OH	150–151 ^{c)}	gelblich	1352, 1525	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ PS (322,2)	N 8,69 S 8,75
Bis-[3-nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-	8j	2j in C ₆ H ₆ /(CH ₃) ₂ CO, 2 Stdn. Sieden 2j in C ₆ H ₆ /(CH ₃) ₂ CO ¹ , 30 Stdn. Sieden	fast kein Sulfid vollständig	CH ₃ OH	125–127 ^{c)}	farblos	1348, 1525	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₆ PS (443,4)	N 9,48 S 7,23
Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-	8k	2k in C ₆ H ₆ , 12 Stdn. Sieden 2k in C ₆ H ₅ Cl, 3 Stdn. Sieden	noch kein Sulfid vollständig	CH ₃ OH	169–170 ^{c)}	bläßgelb	1355, 1525	C ₂₁ H ₁₈ N ₃ O ₆ PS (471,4)	S 6,80 S 6,67
Diphenyl-[3,5-dinitro-4-methylamino-phenyl]-	8v	2v in C ₆ H ₆ , 2 Stdn. Sieden	vollständig	CH ₃ OH	141–143 ^{c)}	gelb	1348, 1520 oder 632 ^{b)}	C ₁₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS (413,4)	N 10,16 N 10,25

a) Nach dem Dünnschichtchromatogramm abgeschätzt, – b) Lit. 4⁴⁾: 86–88^{c)}. – c) NMR (in CDCl₃ gegen internes (CH₃)₂S): δ N–CH₃, 2,92 (d, nach Zugabe von D₂O → CF₃CO₂D, s), N–H 8,6–8,8 (austauschbar).

erneut abgesaugt und schließlich mit Methanol gewaschen, Ausb. 205 g (95%); Schmp. 264–268° (aus Benzol), 297–300° (aus Chlorbenzol). Die Literaturwerte schwanken ähnlich: 254°³⁸⁾, 258–260°³⁹⁾, 278–282°⁴⁰⁾, 282–287°⁴¹⁾. Die aus Chlorbenzol umkristallisierte Probe gab in frischem C₆H₅Cl mit Äthylbromid bei Raumtemp. Äthyl-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumbromid als farbl. Kristalle, Schmp. 302° (Zers.) (l. c.⁴¹⁾: 296–304° (Zers.). Das Methoxymethyl-phosphonium-tetrafluoroborat²⁾ (Tab. 1) wurde in der üblichen Weise in Sulfolan mit 6 Mol NO₂BF₄ umgesetzt²⁾. Die Mischung färbte sich zunächst blau, dann braun, und es entwickelten sich nitrose Gase. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten keine Phosphine isoliert werden.

38) H. Goetz und D. Probst, Liebigs Ann. Chem. **715**, 1 (1968).

39) G. Tomaschewski, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1964.

40) G. Tomaschewski, J. prakt. Chem. (4) **33**, 168 (1966).

41) G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **98**, 65 (1965).

42) Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erf. A. Rio), Franz. Pat. 1288952, C. A. **58**, 1493 (1963).

[415/70]