

Rolf Appel, Bruno Blaser, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn

Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), V<sup>1)</sup>

## Synthese von Bis-iminophosphoran-Verbindungen<sup>2)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 5. März 1971)

■  
Ditertiäre Bis-phosphine reagieren mit CCl<sub>4</sub> und Ammoniak bzw. primären Aminen zu Chloroform und Bis-aminophosphoniumchloriden. Diese werden mit Basen zu Bis-iminophosphoran-Verbindungen mit der Atomverknüpfung  $\text{--N}=\overset{\text{||}}{\text{P}}\text{--}[\text{C}]_n\text{--}\overset{\text{||}}{\text{P}}=\text{N--}$  deprotoniert.

Bis-iminophosphoran-Verbindungen mit dem Molekülskelett  $\text{>P}=\text{N--}[\text{C}]_n\text{--N}=\text{P}<$  sind auf die gleiche Weise über die Umsetzung von Diaminen mit CCl<sub>4</sub> und tertiären Phosphinen oder Tris-dimethylamino-phosphin im Molverhältnis 1 : 2 : 2 zugänglich.

### The Simultaneous Action of Phosphines together with Carbon Tetrachloride on Ammonia (Derivatives), V<sup>1)</sup>

#### Synthesis of Bis(iminophosphorane) Compounds<sup>2)</sup>

Ditertiary bisphosphines react with CCl<sub>4</sub> and ammonia (primary amines) to give bis(amino-phosphonium) chlorides and chloroform. These are deprotonated by bases to form bis(iminophosphorane) compounds of the structure  $\text{--N}=\overset{\text{||}}{\text{P}}\text{--}[\text{C}]_n\text{--}\overset{\text{||}}{\text{P}}=\text{N--}$ . Bis(iminophosphorane) compounds with the molecule skeleton  $\text{>P}=\text{N--}[\text{C}]_n\text{--N}=\text{P}<$  are obtained in the same way, starting with diamines, CCl<sub>4</sub>, and tertiary phosphines or tris(dimethylamino)phosphine in the ratio 1 : 2 : 2.

■  
Seit der Darstellung der Phosphinimine durch *Staudinger* und *Meyer*<sup>3)</sup> sind die Iminophosphorane, wie diese Verbindungen jetzt meist bezeichnet werden, von verschiedenen Arbeitskreisen häufig untersucht worden, so daß heute neben zahlreichen Darstellungsverfahren auch Strukturen und Reaktionen der einfachen Iminophosphorane weitgehend bekannt sind<sup>4)</sup>.

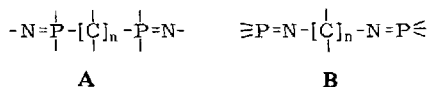
<sup>1)</sup> IV. Mittel.: *R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn*, Chem. Ber. **104**, 1335 (1971).

<sup>2)</sup> Zugleich XL. Mittel. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, IXL. Mittel.: *R. Appel und E. Laßmann*, Z. Naturforsch. **26b**, 73 (1971).

<sup>3)</sup> *H. Staudinger und J. Meyer*, Helv. chim. Acta **2**, 635 (1919).

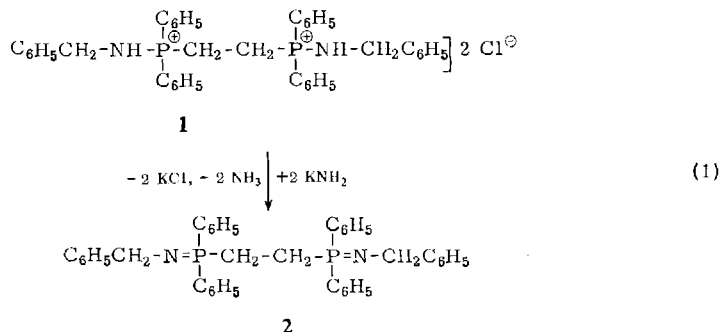
<sup>4)</sup> Siehe hierzu den Übersichtsartikel von *G. Singh und H. Zimmer* in Organometallic Chemistry Reviews (Amsterdam) **2**, 282 (1967), dort auch weitere Literatur.

Dagegen liegen erst wenige Untersuchungen über Bis-iminophosphoran-Verbindungen vor, die in den beiden Strukturtypen **A** und **B** vorkommen können. Typ **A**



leitet sich von ditertiären Bis-phosphinen ab. Beide Imin-Funktionen befinden sich endständig zu beiden Seiten der Kette an den P-Atomen. Beim Typ **B** sind beide Imin-N-Atome jedoch innere Kettenglieder.

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Bis-iminophosphoran-Verbindungen des Typs **A** dienen ditertiäre Bis-phosphine. Diese können mittels Chloraminierung<sup>5,6)</sup> oder durch gemeinsame Einwirkung von CCl<sub>4</sub> und primären Aminen zunächst in die entsprechenden Bis-aminophosphoniumchloride<sup>7)</sup> übergeführt werden, die sich mit Basen zu den Bis-iminophosphoranen deprotonieren lassen. Beispielsweise reagiert das aus 1.2-Bis-diphenylphosphino-äthan, CCl<sub>4</sub> und Benzylamin leicht zugängliche Bis-aminophosphoniumchlorid **1**<sup>7)</sup> mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak glatt zum 1.2-Bis-[benzylimino-diphenyl-phosphoranyl]-äthan (**2**).



Vereinzelnt konnten *N*-substituierte Bis-iminophosphorane der Struktur **A** auch direkt durch Reaktion von Bis-phosphinen mit Aziden erhalten werden<sup>8)</sup>.

Zur Darstellung von Bis-iminophosphoran-Verbindungen der Struktur **B** geht man dagegen von Diaminen aus und setzt diese mit 2 Mol einer geeigneten Phosphorverbindung um. Nach dieser Methode konnten *Horner* und *Oediger*<sup>9)</sup> erstmals Bis-iminophosphorane **B** aus Dibrom-triphenyl-phosphoran und aromatischen Diaminen, wie Benzidin, *o*- und *p*-Phenylendiamin sowie 2.3-Diamino-naphthalin, herstellen. Prinzipiell ähnlich dürfte auch die Synthese von Bis- und Tris-iminophosphoran-Verbindungen der *s*-Triazine nach *Gotsmann* und *Schwarzmann*<sup>10)</sup> aus Triamino-*s*-triazinen, Triphenylphosphin und Halogenen bei höheren Temperaturen verlaufen. Bisher konnten unseres Wissens nach diesem Verfahren nur primäre Arylendiamine zu den

5) *M. Lindemann*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1967.

6) *S. R. Jain* und *H. H. Sisler*, *Inorg. Chem.* **8**, 1243 (1969).

7) *R. Appel*, *R. Kleinstück*, *K.-D. Ziehn* und *F. Knoll*, *Chem. Ber.* **103**, 3631 (1970).

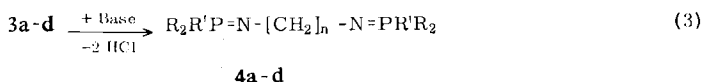
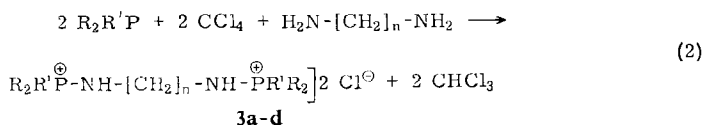
8) *D. L. Herring*, *J. org. Chemistry* **26**, 3998 (1961); *A. M. Aguiar* und *J. Beisler*, *J. org. Chemistry* **29**, 1660 (1964).

9) *L. Horner* und *H. Oediger*, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).

10) *G. Gotsmann* und *M. Schwarzmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **729**, 106 (1969).

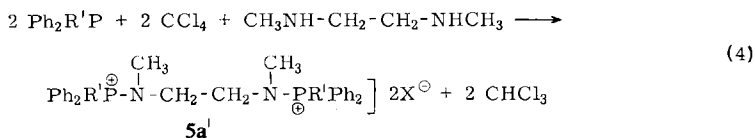
entsprechenden Bis-iminophosphoranen umgesetzt werden. Bei der Übertragung auf aliphatische Diamine entstehen nach Knüpfung einer P—N-Bindung schwer lösliche Mono-aminophosphoniumsalze, deren zweite NH<sub>2</sub>-Gruppe dann nicht weiter reagieren kann.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die im Dreikomponentensystem Phosphin/CCl<sub>4</sub>/Ammoniakderivate ablaufenden Reaktionen fanden wir jetzt, daß sich auch Bis-iminophosphorane **B** leicht nach der Kondensationsmethode mit CCl<sub>4</sub> gewinnen lassen. Kommen Triphenylphosphin und CCl<sub>4</sub> auf aliphatische Diamine in Dichlormethan bei 20–40° zur Einwirkung, so entstehen Bis-aminophosphoniumchloride, die mit flüssigem Ammoniak oder Kaliumamid zu den freien Bis-iminophosphoranen deprotoniert werden.



	R	R'	n	
<b>3a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	<b>4a</b>
<b>3b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	<b>4b</b>
<b>3c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(O)=N	2	<b>4c</b>
<b>3d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	<b>4d</b> <sup>13)</sup>

Mit Methyljodid reagiert **4a** zum 1,2-Bis-[triphenylphosphonio-methyl-amino]-äthan-dijodid (**5a''**), dessen Dichlorid (**5a'**) auch aus Triphenylphosphin, 1,2-Bis-methylamino-äthan und CCl<sub>4</sub> erhältlich ist. Bei der doppelten Umsetzung mit methanolischer Natriumperchlorat-Lösung liefern beide Salze das gleiche Perchlorat **5a'''**.



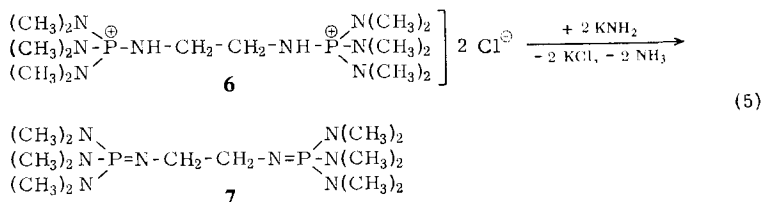
	R'	X
<b>5a'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
<b>5a''</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	J
<b>5a'''</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub>
<b>5c'</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S(O)=N	Cl

Auch mit Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphin setzt sich 1,2-Diamino-äthan bzw. 1,2-Bis-methylamino-äthan in Gegenwart von CCl<sub>4</sub> glatt zu den Salzen **3c** bzw. **5c'** um. Nur **3c** verfügt noch über NH-Protonen, so daß es in üblicher Weise zum Bis-iminophosphoran **4c** deprotoniert wird.

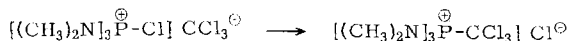
<sup>1</sup>H-NMR-Daten

Verb. Nr.	Lösungs- mittel	Phenyl- Protonen	P—[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> —P	N—[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> —N n = 2, 3	N—CH <sub>3</sub>	S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P=N—CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P-N-CH <sub>3</sub> d	P-N-S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> d	J [Hz]
<b>2</b>	CDCl <sub>3</sub>	—7.81 bis —7.08	—2.51 bis —2.24	—	—	—	—4.54 bis —3.93	—	—	—
<b>3a</b>	CDCl <sub>3</sub>	—8.06 bis —7.53	—	—3.67 bis —3.23	—	—	—	—	—	—
<b>3b</b>	CDCl <sub>3</sub>	—8.08 bis —7.48	—	—3.57 bis —2.89 und —2.03 bis —1.52	—	—	—	—	—	—
<b>3c</b>	CDCl <sub>3</sub>	—8.27 bis —7.48	—	—3.54 bis —3.22	—	—3.68	—	—	—	1.3
<b>4a</b>	CDCl <sub>3</sub>	—7.92 bis —7.27	—	—3.56 bis —3.23	—	—	—	—	—	—
<b>4b</b>	CDCl <sub>3</sub>	—7.95 bis —7.26	—	—3.56 bis —2.86 und —2.20 bis —1.62	—	—	—	—	—	—
<b>4c</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—8.05 bis —7.26	—	—3.41 bis —2.82	—	—3.14	—	—	—	0.6
<b>5a'</b>	CD <sub>3</sub> OD	—8.25 bis —7.73	—	—3.63 bis —3.36	—2.76	—	—	—	—	10.4
<b>5c'</b>	CD <sub>3</sub> OD	—8.27 bis —7.58	—	—3.43 bis —3.21	—2.69	—3.65	—	—	—	12.0
<b>6</b>	CDCl <sub>3</sub>	—	—	—3.61 bis —3.12	—2.82	—	—	—	—	9.9
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	—	—	—3.87 bis —3.48	—2.55	—	—	—	—	9.1

Das besonders nucleophile Tris-dimethylamino-phosphin reagiert nach Gleichung (2) schon bei wesentlich tieferer Temperatur. Mit 1,2-Diamino-äthan entsteht das Bis-tetraaminophosphoniumchlorid **6**, das mit Kaliumamid unter HCl-Abspaltung glatt zum 1,2-Bis-[tris-dimethylamino-phosphoranylidenamino]-äthan (**7**) reagiert.



Die mit 56% vergleichsweise geringe Ausbeute an **6** läßt sich mit der im System Tris-dimethylamino-phosphin/CCl<sub>4</sub> beobachteten leichten Umlagerung des Primärproduktes in das sehr beständige Tris-dimethylamino-trichlormethyl-phosphoniumchlorid<sup>11)</sup> erklären. Dieses ist so stabil, daß es, wie bereits *Ried* und *Appel*<sup>11)</sup> fanden,



in Wasser nicht hydrolysiert wird. Nach unseren Beobachtungen findet auch mit Aminen keine Reaktion zu den Aminophosphoniumsalzen statt.

Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigte sich auch bei der Umsetzung mit Hydrazin als dem einfachsten Diamin. In hoher Ausbeute entsteht *N,N'*-Bis-triphenylphosphonio-hydrazin-dichlorid (**3d**), das zuvor nur durch Schmelzreaktion von Triphenyl-dichlor-phosphoran mit Hydrazinium-dichlorid erhalten werden konnte<sup>12)</sup>. Damit sind auch die interessanten Bis-phosphoranyliden-hydrazine\* (z. B. **4d**<sup>13)</sup>), bei denen beide Iminophosphoran-Gruppen direkt an ihrem Stickstoff miteinander verknüpft sind, leicht zugänglich geworden.

Zum Vergleich seien die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der dargestellten Bis-iminophosphoran-Verbindungen und ihrer Salze mitgeteilt (Tab.).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für je eine Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangsmaterialien:* Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphin<sup>7)</sup> und Tris-dimethylamino-phosphin<sup>14)</sup> stellten wir nach Literaturangaben her. 1,2-Diamino-äthan, 1,3-Diamino-propan und 1,2-Bis-methylamino-äthan wurden von der Firma Ega-Chemie KG, Steinheim/Albuch; Triphenylphosphin von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, bezogen. Kaliumamid erhielten wir durch Reaktion von Ammoniak mit durch Filtration gereinigtem Kalium in Gegenwart von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator. Alle sonstigen Chemikalien und Lösungs-

\* Bis-phosphoranyliden-hydrazine wurden früher auch Phosphinazine genannt<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> *W. Ried* und *H. G. Appel*, *Liebigs Ann. Chem.* **679**, 51 (1964).

<sup>12)</sup> *R. Appel* und *G. Siegemund*, *Z. anorg. allg. Chem.* **361**, 203 (1968).

<sup>13)</sup> *R. Appel*, *B. Blaser* und *G. Siegemund*, *Z. anorg. allg. Chem.* **363**, 176 (1968).

<sup>14)</sup> *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. 12/2, S. 108, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.

mittel waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und vollständig entwässert wurden. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

*1.2-Bis-[benzylimino-diphenyl-phosphoranyl]-äthan (2)*: In einem Schlenkgefäß mit Frittenboden werden zu 3.4 g (5 mMol)  $1^7$ ) 0.55 g  $KNH_2$  in ca. 200 ccm flüssigem  $NH_3$  gegeben. Man rührt 30 Min. mit dem Magnetrührer, läßt das  $NH_3$  verdampfen und nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf. Zur Abtrennung des KCl wird die Lösung durch den Frittenboden gedrückt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 140–143° (Zers.). Ausb. 2.51 g (83%).

$C_{40}H_{38}N_2P_2$  (608.7) Ber. C 78.93 H 6.29 N 4.60 P 10.18

Gef. C 78.86 H 6.16 N 4.51 P 10.13

*1.2-Bis-[triphenylphosphonio-amino]-äthan-dichlorid (3a)*: Zu 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin* und 3 g (0.05 Mol) *1.2-Diamino-äthan* in 150 ccm Dichlormethan werden im  $N_2$ -Gegenstrom 15.4 g (0.1 Mol)  $CCl_4$  gegeben. Schon nach kurzem Stehenlassen bei 40° scheiden sich unter leichter Gelbfärbung Kristalle ab. Man erwärmt noch 8 Stdn. auf 40° und destilliert das Lösungsmittel anschließend ab. Der zurückbleibende Kristallbrei wird aus Methanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 257–261° (Zers.). Ausb. 27.2 g (83.3%).

$C_{38}H_{36}N_2P_2 \cdot 2Cl$  (653.5) Ber. C 69.83 H 5.55 Cl 10.85 N 4.29 P 9.48

Gef. C 70.45 H 5.66 Cl 10.83 N 4.29 P 9.23

*1.2-Bis-triphenylphosphoranylideno-amino-äthan (4a)*: In einem 750-ccm-Schlenkgefäß mit Frittenboden, an dessen drei Ansätze je eine Zuleitung für  $N_2$  und  $NH_3$  sowie ein Quecksilberüberdruckventil angeschlossen sind, werden 4.57 g (7 mMol) **3a** vorgelegt. Man kondensiert ca. 200 ccm über Natriumamid getrocknetes  $NH_3$  auf das Salz, mischt die Suspension 15 Min. mit einem Magnetrührer und drückt die Lösung anschließend mit einem schwachen  $N_2$ -Überdruck durch den Frittenboden in eine gekühlte Vorlage. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Prozedur ist die Deprotonierung vollständig und auf der Fritte befindliches **4a** frei von  $NH_4Cl$ . Es wird in heißem Benzol aufgenommen und mit Äther kristallin ausgefällt. Schmp. 240–244° (Zers.), ab 220° Braunfärbung. Ausb. 3.45 g (85%).

$C_{38}H_{34}N_2P_2$  (580.6) Ber. C 78.61 H 5.90 N 4.82 P 10.67

Gef. C 78.56 H 5.80 N 4.86 P 10.59

**4a** ist gut löslich in Chloroform und Methylenchlorid.

*1.2-Bis-[triphenylphosphonio-methyl-amino]-äthan-dijodid (5a'')* aus **4a** und *Methyljodid*: 1.5 g (2.7 mMol) **4a** werden in 40 ccm Chloroform gelöst und mit 1 ccm *Methyljodid* versetzt. Man läßt drei Tage unter Lichtausschluß stehen und fällt **5a''** durch tropfenweisen Zusatz von Äther. Ausb. 1.85 g (81%).

*1.2-Bis-[triphenylphosphonio-methyl-amino]-äthan-dichlorid (5a')*: Zu 26.2 g (0.1 Mol) *Triphenylphosphin* und 4.4 g (0.05 Mol) *1.2-Bis-methylamino-äthan* in 150 ccm Dichlormethan werden im  $N_2$ -Gegenstrom 15.4 g (0.1 Mol)  $CCl_4$  gegeben. Man beläßt zwei Tage bei 30°. Nach Zugabe von Äther fallen Kristalle, aus Chloroform/Äther Schmp. 270–272° (Zers.). Ausb. 26.6 g (78.1%).

$C_{40}H_{40}N_2P_2 \cdot 2Cl$  (681.6) Ber. C 70.48 H 5.92 Cl 10.41 N 4.11 P 9.09

Gef. C 70.27 H 5.99 Cl 10.34 N 4.19 P 8.93

*Darstellung des Perchlorats 5a''' durch doppelte Umsetzung aus 5a' oder 5a''*: Eine Spatelspitze **5a'** bzw. **5a''** wird in wenig Methanol gelöst und mit 2 ccm einer gesätt. methanol.  $NaClO_4$ -Lösung versetzt. Die Kristalle werden abgesaugt; aus Acetonitril Schmp. 320–323° (Zers.), keine Schmp.-Depression, identische Protonenresonanzspektren. **5a'''** enthält 2 Mole Kristallacetonitril (NMR-spektroskopisch bestimmt).

*1.2-Bis-}[(S,S-dimethylsulfoximido)-diphenyl-phosphonio]-amino}-äthan-dichlorid (3c):* Zu 5.46 g (0.02 Mol) [*S,S-Dimethylsulfoximido*]-diphenyl-phosphin und 0.6 g (0.01 Mol) Äthylendiamin in 70 ccm Dichlormethan werden bei 0° im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 3.08 g (0.02 Mol)  $\text{CCl}_4$  getropft. Dabei tritt heftige Reaktion unter leichter Gelbfärbung ein, nach einiger Zeit fallen farblose Kristalle. Man läßt noch weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. stehen, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den zurückbleibenden Kristallbrei aus Methanol/Äther oder Chloroform/Äther um. Schmp. 213—215° (Zers.). Ausb. 6.1 g (89.2%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{]}2\text{Cl}$  (683.6) Ber. C 52.71 H 5.60 Cl 10.37 N 8.20 P 9.06 S 9.38  
Gef. C 52.60 H 5.50 Cl 10.13 N 8.36 P 8.75 S 9.23

Deprotonierung von 3.47 g (5.07 mMol) **3c** mit flüssigem  $\text{NH}_3$  wie bei **4a** ergibt 2.25 g (78%) *1.2-Bis-}[(S,S-dimethylsulfoximido)-diphenyl-phosphoranylidenamino]-äthan (4c)*. Es wird in Benzol/Methylenchlorid (2:1) aufgenommen, mit Äther gefällt und aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Schmp. 218—222° (Zers.), ab 175° Braunfärbung.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (610.7) Ber. C 59.00 H 5.94 N 9.17 P 10.14 S 10.50  
Gef. C 58.86 H 5.86 N 9.13 P 9.95 S 10.39

*1.2'-Bis-}[(S,S-dimethylsulfoximido)-diphenyl-phosphonio]-methyl-amino}-äthan-dichlorid (5c):* Zu 5.46 g (0.02 Mol) [*S,S-Dimethylsulfoximido*]-diphenyl-phosphin und 0.88 g (0.01 Mol) *1.2-Bis-methylamino-äthan* in 70 ccm Dichlormethan werden bei 0° im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 3.08 g (0.02 Mol)  $\text{CCl}_4$  getropft; Reaktion und Aufarbeitung wie bei **3c**. Schmp. 203—205° (Zers.) (aus Chloroform/Äther). Ausb. 6.14 g (86.3%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{]}2\text{Cl}$  (711.7) Ber. C 54.00 H 5.95 Cl 9.96 N 7.87 P 8.70 S 9.01  
Gef. C 53.84 H 6.09 Cl 9.79 N 7.99 P 8.58 S 8.89

*1.3-Bis-}triphenylphosphonio-amino}-propan-dichlorid (3b):* Zu 26.2 g (0.1 Mol) Triphenylphosphin und 3.7 g (0.05 Mol) *1.3-Diamino-propan* in 150 ccm Dichlormethan werden im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 15.4 g (0.1 Mol)  $\text{CCl}_4$  gegeben. Nach kurzem Stehenlassen bei Raumtemp. fallen unter leichter Gelbfärbung der Lösung die ersten Kristalle. Man erwärmt noch zwei Tage auf 30°, destilliert das Lösungsmittel ab und wäscht das zurückbleibende Öl mit wenig Acetonitril, worauf es kristallisiert. Aus Acetonitril oder Chloroform/Äther 26.4 g (78.1%) farblose Kristalle, Schmp. 258—261° (Zers.) (aus Chloroform/Äther).

$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{]}2\text{Cl}$  (667.6) Ber. C 70.17 H 5.74 Cl 10.62 N 4.20 P 9.28  
Gef. C 70.08 H 5.72 Cl 10.53 N 4.31 P 9.14

*1.3-Bis-triphenylphosphoranylidenamino-propan (4b):* In einem mit Quecksilberüberdruckventil und Zuleitungen für  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$  versehenen 500-ccm-Dreihalskolben werden auf 0.47 g Kaliumamid ca. 150 ccm  $\text{NH}_3$  kondensiert. Man trägt im  $\text{N}_2$ -Gegenstrom 2.87 g (4.3 mMol) **3b** ein und entfernt dann das Kältebad; das unter Sieden verdampfende Ammoniak bewirkt dabei eine gute Durchmischung. Der Rückstand wird in heißem Benzol aufgenommen und vom Ungelösten abgetrennt. Auf Zusatz von Äther fallen feine Nadeln aus. Schmp. 172—174°. Ausb. 2.1 g (82%). **4b** ist gut löslich in Chloroform und Dichlormethan.

$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2$  (594.6) Ber. C 78.78 H 6.10 N 4.71 P 10.42  
Gef. C 78.62 H 5.98 N 4.50 P 10.52

*1.2-Bis-}[(tris-dimethylamino-phosphonio)-amino]-äthan-dichlorid (6):* Zu 16.3 g (0.1 Mol) Tris-dimethylamino-phosphin und 3 g (0.05 Mol) *1.2-Diamino-äthan* in 70 ccm Dichlormethan wird unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis und Rühren eine Lösung von 15.4 g (0.1 Mol)  $\text{CCl}_4$  in 50 ccm Dichlormethan getropft. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Man läßt anschließend auf Raumtemp. kommen, versetzt mit Äther und filtriert den Kristallbrei ab. Mehr-

maliges Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther oder Chloroform/Äther ergibt 12.8 g (56.2%) **6**. Schmp. 305–306° (Zers.).

$C_{14}H_{42}N_8P_2 \cdot 2Cl$  (455.4) Ber. C 36.92 H 9.30 Cl 15.57 N 24.61 P 13.60

Gef. C 36.53 H 9.36 Cl 15.20 N 24.43 P 13.93

*1.2-Bis-[tris-dimethylamino-phosphoranylidenamino]-äthan (7)*: In einer Apparatur wie bei **4b** werden auf 0.505 g (8.5 mMol)  $KNH_2$  ca. 150 ccm  $NH_3$  kondensiert. Dazu gibt man im  $N_2$ -Gegenstrom 1.94 g (4.3 mMol) **6** in 100 ccm flüssigem  $NH_3$ , worauf sofort ein weißer, flockiger Niederschlag fällt. Man läßt das  $NH_3$  durch Entfernen des Kältebades verdampfen und nimmt den Rückstand in heißem Benzol auf. Nach Abtrennung des KCl fallen auf Zugabe von Äther farblose Kristalle, Schmp. 63–64.5°. Ausb. 1.64 g (79%).

$C_{14}H_{40}N_8P_2$  (382.5) Ber. C 43.96 H 10.54 N 29.30 P 16.20

Gef. C 43.80 H 10.51 N 29.25 P 16.19

*N,N'-Bis-triphenylphosphonio-hydrazin-dichlorid (3d)*: Zur Lösung von 26.2 g (0.1 Mol) *Tripheylphosphin* in 100 ccm Äther werden 1.6 g (0.05 Mol) wasserfreies *Hydrazin* und 15.4 g (0.1 Mol)  $CCl_4$  gegeben. Man erhitzt 4 Stdn. unter Rückfluß, fügt nach Erkalten 50 ccm Acetonitril zu und zieht den Äther am Rotationsverdampfer ab. Dabei fällt **3d** kristallin. Man läßt den Kolben zur Vervollständigung der Kristallisation einige Stdn. im Eisbad stehen, filtriert den Kristallbrei ab und wäscht mit wenig Acetonitril/Dichlormethan (3:1). Ausb. 23 g (73%), Schmp. 272° (aus 99proz. Äthanol) (l. c.<sup>12</sup>): Schmp. 265°. Die Ausb. beträgt nach Aufarbeiten der Mutterlauge 87%.

[77/71]