

ÜBER DIE REAKTION VON ORGANOZINN- UND ORGANOBLEIPHOSPHINEN MIT PHENYLAZID

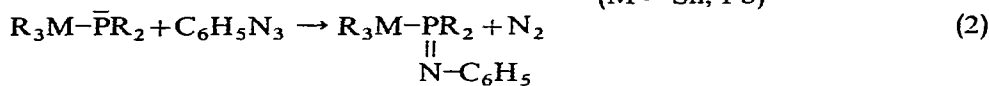
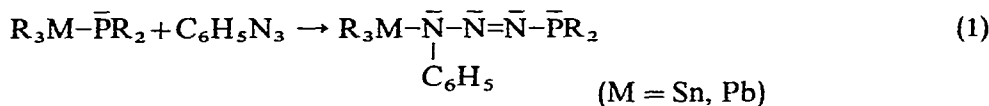
HERBERT SCHUMANN UND ALBRECHT ROTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Juni 1967)

Organozinnphosphine reagieren mit einer großen Zahl 1,2-dipolarer Reagentien, wie beispielsweise CS_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ unter Spaltung der kovalenten Zinn-Phosphor-Bindung und Bildung organozinnsubstituierter Thiokohlensäure- bzw. Carbaminsäureester¹. Alle Versuche, dieses Reaktionsprinzip auch auf 1,3-Dipole zu übertragen, schlugen bisher jedoch fehl². Anstelle der zu erwartenden Einschleppungsreaktion wurde, etwa im Falle von Nitronen oder Nitriloxiden als Reaktionspartner, lediglich die Oxydation der Organozinnphosphine zu Organozinnphosphinaten unter gleichzeitiger Bildung von Schiff'schen Basen bzw. Nitrilen beobachtet^{2,3}.

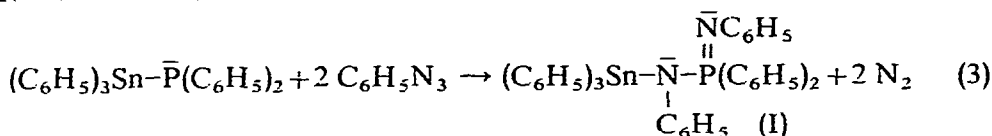
In den Rahmen dieser Untersuchungen fällt unter anderem auch die Reaktion zwischen Organozinn- bzw. Organoblei-phosphinen und Phenylazid, bei deren Ablauf im Sinne einer 1,3-dipolaren Addition organozinn- bzw. organoblei-substituierte Triazene oder aber unter Abspaltung von Stickstoff organometallsubstituierte Phosphinimine gebildet werden sollten:



Den nach Gl. (2) entstehenden Phosphinimininen käme insofern besondere Bedeutung zu, als sie den nicht beständigen Organozinnphosphinoxiden³ vergleichbar wären und wertvolle Hinweise bezüglich der Bindungsverhältnisse in der Zinn-Phosphor-Bindung liefern könnten.

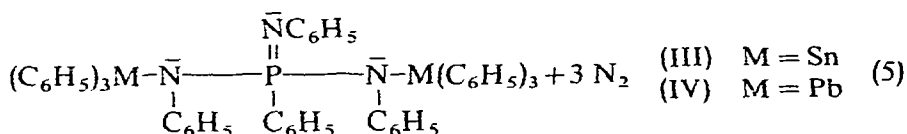
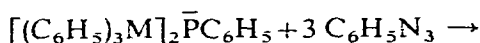
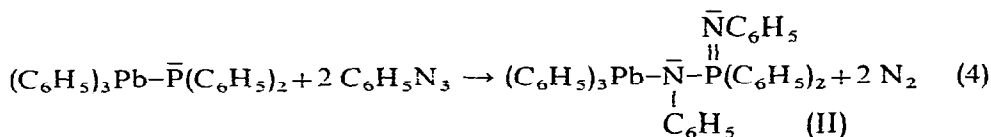
In Wirklichkeit kann jedoch keines dieser Reaktionsprodukte isoliert werden. Tropft man zu einer benzolischen Lösung von (Triphenylzinn)diphenylphosphin bei Raumtemperatur und in Stickstoffatmosphäre eine benzolische Lösung von Phenylazid, so ist unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches augenblicklich Stickstoffentwicklung zu beobachten. Entfernt man nach Beendigung der Gasentwicklung das Lösungsmittel und kristallisiert den festen Rückstand aus Methylcyclohexan um, so erhält man farblose Kristallnadeln, welche sich oberhalb 170° ohne vorher zu schmelzen zersetzen. Es handelt sich dabei jedoch nicht um nach Gl. (2) gebildetes (Triphenylzinn)diphenylphosphin-phenylimin, sondern um äußerst sauerstoffempfind-

liches[(Triphenylzinn)phenylamino]diphenylphosphin-phenylimin (I):

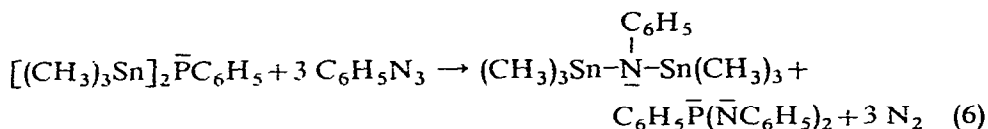


(I) ist selbst in inerte Atmosphäre nicht unbegrenzt haltbar. Unter den Produkten des in seinem Mechanismus noch nicht aufgeklärten Zerfalls kann jedoch mit Sicherheit (Triphenylzinn)diphenylamin nachgewiesen werden.

Völlig analoges Reaktionsverhalten gegenüber Phenylazid zeigen (Triphenylblei)diphenylphosphin sowie Bis(triphenylzinn)- bzw. Bis(triphenylblei)-phenylphosphin. Es kommt unter Freisetzung von Stickstoff nach:



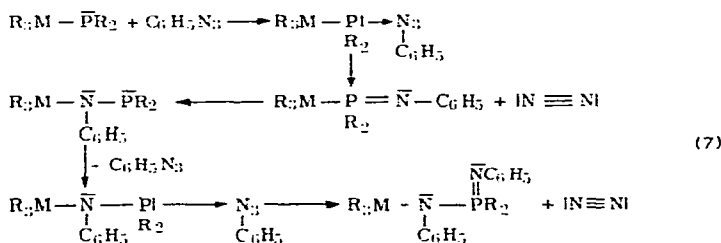
jeweils zur Bildung entsprechend substituierter Phosphinimine. Demgegenüber scheint das aus Bis(trimethylzinn)phenylphosphin und Phenylazid vermutlich intermediär entstehende Bis[(trimethylzinn)phenylamino]phenylphosphin-phenylimin stark an Stabilität eingebüßt zu haben, da als einziges organometall-substituiertes Produkt Bis(trimethylzinn)phenylamin isoliert werden kann:



Diese neuartigen, organometallsubstituierten Phosphinimine sind farblose, bis leicht gelb gefärbte, kristalline Festkörper, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen unzersetzt lösen. Beim längeren Stehen zerfallen jedoch alle primär unter Bildung entsprechender Organometallamine und polymerer phosphor- und stickstoffhaltiger Substanzen. Während von den hierbei ausgeschiedenen Organometallaminen (Triphenylzinn)diphenylamin sowie Bis(triphenylzinn)phenylamin in reiner Form isoliert und näher charakterisiert werden konnten, erweisen sich die beim Zerfall der Organobleiphosphinimine entstehenden Organobleiamine als selbst so instabil, daß ihre Isolierung nicht mehr möglich ist⁴. Besonders hinzuweisen wäre in diesem Zusammenhang auf die erstaunliche thermische Stabilität von Bis[(triphenylzinn)phenylamino]phenylphosphin-phenylimin(III), welches sich erst oberhalb 200° unter Schwarzfärbung zersetzt.

Bei genauer Verfolgung des Ablaufs der Reaktionen läßt sich eine deutliche

Temperaturabhängigkeit feststellen. Während (Triphenylzinn)diphenylphosphin und (Triphenylblei)diphenylphosphin bereits bei Raumtemperatur mit Phenylazid unter Abgabe von Stickstoff reagieren, setzt bei den entsprechenden Bis(triphenylmetall)phenylphosphinen erst oberhalb 40° Stickstoffentwicklung ein. Diese Abstufung der Reaktionsbereitschaft steht im Einklang mit der Tatsache, daß Tris(triphenylzinn)phosphin und Tris(triphenylblei)phosphin mit Phenylazid unterhalb dessen Zersetzungstemperatur von ca. 100° nicht mehr miteinander reagieren. Es ist deshalb anzunehmen, daß sich in Analogie zur Reaktion von Organozinnphosphinen mit Sauerstoff³ Phenylazid im ersten Reaktionsschritt an das "freie" Elektronenpaar des Phosphors anlagert. Im Falle einer mit ziemlicher Sicherheit anzunehmenden Einbeziehung des "freien" Elektronenpaares des Phosphors in die Bindung zwischen Phosphor und Zinn bzw. Blei wird nun aber dieses "freie" Elektronenpaar in Richtung von den Mono-organometalldiphenylphosphinen über die Bis(organometall)phenylphosphine zu den Tris(organometall)phosphinen immer weniger zur Anlage eines Azid-Stickstoffs zur Verfügung stehen, was die Abstufung in der Reaktionsfreudigkeit der verschiedenen substituierten Phosphine gut erklären kann. Im zweiten Reaktionsschritt spaltet dann das Anlagerungsprodukt Stickstoff ab und man gelangt zu einem organometall-substituierten Phosphinimin, welches ebenso wie Organozinnphosphinoxide nicht beständig zu sein scheint, wohl deshalb, weil eine Verstärkung der Metall-Phosphor-Bindung durch das nunmehr blockierte Elektronenpaar am Phosphor unterbunden ist. Durch Umlagerung in ein organometall-substituiertes Aminophosphin erhält der Phosphor sein "freies" Elektronenpaar zurück, welches nun für einen erneuten Angriff von Phenylazid wieder zur Verfügung steht. Unter Eliminierung eines zweiten Moleküls Stickstoff bildet sich dann letztlich das organometallsubstituierte(Phenylamino)phosphinimin als stabiles Endprodukt.



Organometallazide wie etwa Triphenylsilylazid oder Trimethylzinnazid reagieren selbst in siedendem Benzol weder mit Organozinn- noch mit Organobleiphosphinen, während sich diese mit Triphenylphosphin⁵ und Diphenylphosphin⁶ bereits bei 50° bzw. 110° zu den entsprechenden Phosphiniminen umsetzen. Diese Beobachtungen stützen ebenfalls die Hypothese, daß in den Organometallphosphinen das "freie" Elektronenpaar am Phosphor nicht mehr voll für elektrophile Additionen zur Verfügung steht, sondern weitgehend von den am Phosphor gebundenen Metallatomen beansprucht wird.

INFRAROT-SPEKTREN

Von (I), (II), (III) und (IV) haben wir die Infrarot-Spektren im Bereich zwischen

5000 und 270 cm^{-1} aufgenommen und soweit als möglich zugeordnet. [Perkin-Elmer 337 und 221 in Nujolsuspension kapillar zwischen CsBr-Scheiben, bzw. in benzolischer Lösung in CsBr-Küvetten (IV)].

Eine relativ sichere Zuordnung der Schwingungsbanden derart kompliziert gebauter Moleküle ist nur dann möglich, wenn die Gesamtmoleküle in einzelne Baugruppen zerlegt und diese, grob angenähert, als voneinander unabhängig schwingend betrachtet werden. Als wesentlichen Bestandteil enthalten alle vier Moleküle die Phosphinimin-Einheit $\text{R}-\bar{\text{N}}=\text{PX}_3$, deren Schwingungsformen kürzlich zugeordnet wurden⁷. Für dieses 6-Massenmolekül der Punktgruppe C_s sind demnach im einzelnen die Schwingungen $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$, $\delta(\text{P}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$, $\nu_s(\text{PX}_3)$, $\delta_s(\text{PX}_3)$, $\nu_{as}(\text{PX}_3)$, $\delta_{as}(\text{PX}_3)$, $\rho(\text{PX}_3)$ und $\tau(\text{P}=\text{N})$, von denen $\nu(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$ infolge von Kopplungen in drei Banden aufspaltet, zu erwarten.

Bei dieser Betrachtung wird für die PX_3 -Einheit die lokale Symmetrie C_{3v} vorausgesetzt. In den hier betrachteten Beispielen wird diese Symmetrie jedoch durch die unterschiedlichen Liganden am Phosphor zu C_s erniedrigt. Wir erhalten demgemäß bei Betrachtung des zweiten Molekülbausteins $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\bar{\text{N}}<(\text{I}, \text{II})$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\bar{\text{N}}<)_2$ (III, IV) durch Symmetrierniedrigung von C_{3v} zu C_s aus ν_s -, δ_s -, ν_{as} - und $\delta_{as}(\text{PX}_3)$ die neuen Schwingungsbanden $\nu_s(\text{PN})$, $\delta_s(\text{PNC})$, $\nu_s(\text{PC})$, $\nu_{as}(\text{PC})$, $\delta_s(\text{PC}_2)$ und $\delta_{as}(\text{PCN})$ für (I) und (II) bzw. $\nu(\text{PC})$, $\delta_s(\text{PNC})$, $\nu_s(\text{PN})$, $\nu_{as}(\text{PN})$, $\delta(\text{PN}_2)$ und $\delta_{as}(\text{PCN})$ für (III) und (IV).

Für den dritten Molekülbaustein $\text{C}_6\text{H}_5-\bar{\text{N}}-\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sind schließlich noch die Banden $\nu(\text{C}_6\text{H}_5-\text{N})$, $\nu(\text{M}-\text{N})$ und die substituentenabhängigen Phenylschwingungen der Gruppe $-\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu erwarten.

Die aufgrund dieser Überlegungen für die Banden der Spektren von (I), (II), (III) und (IV) jeweils getroffenen Zuordnungen zeigt Tabelle 1. Neben den substituenten-abhängigen und -unabhängigen Phenylschwingungen^{8,9} konnten nur noch die Banden für $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$, ν_{as} und $\nu_s(\text{PN}_2\text{C})$ bzw. $\text{P}(\text{C}_2\text{N})$, $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ und $\nu(\text{Pb}-\text{N})$ aufgefunden werden. Alle anderen Banden sind, wie aus der Literatur bekannt ist⁸, in dem von unseren Meßgeräten nicht erfaßten längerwelligen Bereich unterhalb 270 cm^{-1} zu erwarten.

Tabelle 1 zeigt daß die $\nu(\text{P}=\text{N})$ in allen vier Molekülen um 1250 cm^{-1} als starke, breite Bande erscheint. Für die längerwellige Verschiebung dieser Frequenz gegenüber jener des Triphenylphosphinimins⁷ machen wir die "schwereren" Substituenten am Phosphor verantwortlich. Diese Zuordnung scheint uns sicher, da im kurzwelligeren Bereich zwischen 1260 und 1400 cm^{-1} nur noch Banden mittlerer bis schwacher Intensität auftreten, die auf C-C-Valenzschwingungen der Phenylkerne zurückzuführen sind. Im Bereich zwischen 800 und 1000 cm^{-1} erscheinen in allen vier Verbindungen jeweils drei starke bis mittelstarke, teilweise breite Banden, die wohl den Schwingungen der PC_2N - bzw. PN_2C -Pyramide zuzuschreiben sind. Eine differenzierte Zuordnung dieser Schwingungen erscheint uns bei dem geringen zur Zeit vorliegenden Vergleichsmaterial noch zu unsicher. Die Lage dieser Banden stimmt jedoch mit dem Erwartungsbereich für P-N-Valenzschwingungen überein¹⁰. Die Zuordnung der $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ und $\nu(\text{Pb}-\text{N})$ ist sehr problematisch, vor allem deshalb, weil in der Literatur bisher jegliche Vergleichsmöglichkeiten fehlen. Wir stützen uns mit dieser versuchsweisen Zuordnung lediglich auf Vergleiche mit soeben von uns infrarotspektroskopisch untersuchten Organozinn- und Organoblei-aminen des Typs

TABELLE I

ZUORDNUNG DER INFRAROT-FREQUENZEN VON [(TRIPHENYLZINN)PHENYLAMINO]DIPHENYLPHOSPHIN-PHENYLIMIN (I), [(TRIPHENYLBLEI)PHENYLAMINO]DIPHENYLPHOSPHIN-PHENYLIMIN (II), BIS[(TRIPHENYLZINN)PHENYLAMINO]PHENYLPHOSPHIN-PHENYLIMIN (III) UND BIS[(TRIPHENYLBLEI)PHENYLAMINO]PHENYLPHOSPHIN-PHENYLIMIN (IV)

st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
v(C-H)	2993 st 2983 m 2954 s 2875 s	2994 st 2981 m 2950 s	2990 st 2980 m 2952 s	2994 st 2981 m 2952 s 2859 s
Komb.Schw.	1951 s 1874 s 1818 s	1952 s 1876 s 1810 s	1951 s 1876 s 1811 s	1950 s 1872 s 1810 s
v(C-C)	1590 m 1560 Sch	1580 st 1560 Sch 1485 st	1582 st 1560 Sch 1480 st	1582 st 1560 Sch 1486 st 1475 st
Nujol v(C-C)	1460 st 1436 Sch 1432 Sch	1455 st 1425 m 1400 s	1455 st 1436 Sch 1425 m	1422 m
Nujol v(C-C)	1375 m 1360 Sch 1345 m	1370 m 1360 Sch 1342 m	1372 m 1342 m 1325 m	1335 m
β (C-H)	1300 s 1288 s	1298 s 1280 s	1276 s 1252 st	1284 s 1248 st
v(P=N)	1255 st	1258 st		
β (C-H)	1230 s 1188 s 1175 s 1152 s	1230 Sch 1185 s 1170 s 1155 s	1185 s 1172 s 1155 s	1162 s 1115 st
β (C-H)(P)	1118 st	1110 st	1118 st	1115 st
β (C-H)(Sn)	1070 st		1068 st	
β (C-H)(Pb)		1050 st		1055 st
β (C-H)(N)	1038 st	1040 m	1045 m	1045 Sch
β (C-H)	1028 m 1020 m	1030 m	1028 m	1023 m 1012 m
C ₆ H ₅ Ring-Def.	1008 m	1012 m 1005 s	1008 m	1008 m
v(PN ₂ C) bzw.-(PC ₂ N)	996 m 978 st 925 m 825 m	994 m 972 st 921 m 815 m	994 st 980 st 910 m 830 st	994 m 980 m 904 m 830 m
γ (C-H)	768 m	768 Sch	762 Sch	
γ (C-H)(N)	752 st	752 st	750 st	750 st
γ (C-H)	721 st	725 st 715 st	725 st	724 st
	692 st 660 s	691 st 665 Sch	691 st 668 s 655 s	690 st 672 s 645 s
	635 s 620 m	628 m 616 m	638 m 616 m	630 m 613 s

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\nu(\text{Sn-N})$	596 m		592 m	
$\nu(\text{Pb-N})$		578 m		580 m
$\nu(\text{N-Ph})$			562 m	560 m
$\nu(\text{PN}_2\text{C})$ bzw. $-(\text{PC}_2\text{N})$	520 st	520 st	500 m	500 m
C_6H_5	451 Sch			
C_6H_5	444 m	442 m	440 m	438 st

$(\text{R}_3\text{M})_2\text{NC}_6\text{H}_5^{11}$, für die mit Sicherheit im Bereich zwischen 500 und 600 cm^{-1} Sn-N- bzw. Pb-N-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Eine Lage der in den Spektren von (I), (II), (III) und (IV) zugeordneten Valenzschwingungen $\nu(\text{Sn-N})$ und $\nu(\text{Pb-N})$ bei längeren Wellenlängen ist nach den bisher vorliegenden Daten allerdings nicht mit Sicherheit auszuschließen.

EXPERIMENTELLES

1. Ausgangsverbindungen

Die Darstellung von (Triphenylzinn)diphenylphosphin¹², (Triphenylblei)diphenylphosphin¹³, Bis(triphenylzinn)phenylphosphin¹² und Bis(triphenylblei)phenylphosphin¹³ wurde bereits ausführlich an anderer Stelle beschrieben.

Bis(trimethylzinn)phenylphosphin. In einem 250 ml-Kolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffhahn, werden 15.1 g (76 mMol) Trimethylzinnchlorid und 4.17 g (38 mMol) Phenylphosphin in 90 ml Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre gelöst und unter Rühren 10 g

TABELLE 2

REAKTIONSANSÄTZE UND ANALYSEN DER ORGANOMETALLSUBSTITUIERTEN PHOSPHINIMINE (i), (ii), (iii), (iv) UND DES BIS(TRIMETHYLZINN)PHENYLAMINS
Ph = C_6H_5 , Me = CH_3 .

Organometall- phosphin [g(mMol)]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ [g(mMol)]	Reaktionsprodukt [g(%)]	Schmp. (°C)	Analysen, ber. (gef.)				
				C	H	N	Metall	Mol.-Gew.
$\text{Ph}_3\text{Sn-PPh}_2$ 5.4(10)	2.3(20)	$\text{Ph}_3\text{SnNPhPPh}_2\text{NPh}$ 3.5(49)	170 Zers.	70.33 (70.44)	4.92 (4.72)	3.95 (3.93)	16.54 (15.8)	717.44 (680)
$\text{Ph}_3\text{Pb-PPh}_2$ 5.0(8)	1.8(16)	$\text{Ph}_3\text{PbNPhPPh}_2\text{NPh}$ 2.1(32)	173-178	62.59 (62.07)	4.38 (4.78)	3.48 (3.31)	25.71 (24.7)	805.95 (758)
$(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$ 4.0(5)	1.8(16)	$(\text{Ph}_3\text{SnNPh})_2\text{PPhNPh}$ 2.5(46)	160	66.64 (68.51)	4.66 (4.81)	3.89 (3.90)	21.95 (20.8)	1081.46 (1020)
$(\text{Ph}_3\text{Pb})_2\text{PPh}$ 4.9(5)	1.8(16)	$(\text{Ph}_3\text{PbNPh})_2\text{PPhNPh}$ 1.1(18)	40 Zers.					
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{PPh}$ 3.5(8)	3.0(25)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NPh}$ 1.5(44)	Sdp. 99-100/1	34.42 (34.74)	5.54 (5.71)	3.34 (3.36)	56.70 55.0	418.72 (407)

(100 mMol) Triäthylamin zugetropft. Nach einstündigem Kochen am Rückfluß saugt man von entstandenem Triäthylammoniumhydrochlorid über eine G3-Umkehrfritte ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Entfernung nichtumgesetzten Ausgangsmaterials erhält man 10.4 g (63% d.Th.) Bis(trimethylzinn)-phenylphosphin, welches bei $132\text{--}136^\circ/10^{-2}$ mmHg unersetzt destilliert und bei 35° schmilzt. (Gef. C, 33.02; H, 5.32; Sn, 53.35; Mol.-Gew. kryosk. in Benzol, 428. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{PSn}_2$ ber.: C, 33.07; H, 5.32; Sn, 54.49%; Mol.-Gew., 435.69.)

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Organometallphosphine mit Phenylazid

In einem 100 ml Kolben, versehen mit Stickstoffhahn, Rückflußkühler und Tropftrichter tropft man in trockener Stickstoffatmosphäre unter magnetischem Rühren zur Lösung der jeweils in Tabelle 2 angegebenen Menge Organometallphosphin in 60 ml absolutem Benzol die ebenfalls aus Tabelle 2 zu entnehmende Menge an Phenylazid, gelöst in jeweils 10 ml Benzol. Nach Beendigung der Zugabe des Phenylazids wird die Reaktionsmischung noch 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen gelben Rückstand, der aus Methylcyclohexan umkristallisiert wird. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

(IV) konnte nicht in analysenreiner Form isoliert werden. Das Rohprodukt zersetzt sich beim Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bereits oberhalb 40° . Bei der Darstellung dieser Verbindung, die durch das Infrarot-Spektrum des Rohproduktes in benzolischer Lösung eindeutig identifiziert werden konnte, dürfen demnach die beiden Ausgangskomponenten Bis(triphenylblei)phenylphosphin und Phenylazid in Abweichung von obiger Vorschrift nur bei Zimmertemperatur miteinander umgesetzt werden.

DANK

Unserer besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT für die Förderung dieser Arbeit. Der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, danken wir für die kostenlose Überlassung von Organozinnverbindungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit zur Benützung eines Infrarot-Spektrophotometers.

ZUSAMMENFASSUNG

Phenylazid reagiert mit mono- und bis(organozinn)- bzw. -(organoblei)-substituierten Phosphinen unter Bildung organometallsubstituierter Phosphinimine des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{NC}_6\text{H}_5$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NC}_6\text{H}_5$. Der Bildungsmechanismus und die Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

SUMMARY

The reaction of phenyl azide with mono- and bis(organozinn)- and -(organo-lead)-substituted phosphines leads to organometal-substituted phosphinimines of the type $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{NC}_6\text{H}_5$ and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)=$

NC_6H_5 . The formation mechanism as well as the IR spectra of the new compounds are discussed.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN UND P. JUTZI, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - 2 A. ROTH, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1966.
 - 3 H. SCHUMANN, P. JUTZI, A. ROTH, P. SCHWABE UND E. SCHAUER, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 71.
 - 4 O. J. SCHERER, pers. Mitteilung.
 - 5 N. WIBERG, F. RASCHIG UND R. SUSTMANN, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 388.
 - 6 K. L. PACIOREK UND R. H. KRATZER, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2426.
 - 7 N. WIEGRÄBE, H. BOCK UND W. LÜTTKE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3737.
 - 8 E. W. SCHMID, J. BRANDMÜLLER UND G. NONNEMACHER, *Z. Elektrochem.*, 64 (1966) 726.
 - 9 D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
 - 10 N. B. COLTHUP, L. H. DALY UND S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
 - 11 H. SCHUMANN UND S. RONECKER, in Vorbereitung.
 - 12 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2395.
 - 13 H. SCHUMANN, P. SCHWABE UND M. SCHMIDT, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2 (1966) 309.
- J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 125-132