

DIE PHOTOLYSE VON TRIPHENYLPHOSPHIN-  
t-BUTYLIMIN.

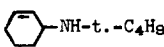


Hans Zimmer und Madhusudan Jayawant (1)  
Department of Chemistry, University of Cincinnati  
Cincinnati, Ohio, U.S.A. 45221

(Received 25 July 1966)

In Fortfuehrung unserer Untersuchungen ueber die Chemie der Phosphinimine (2) berichten wir hier ueber Ergebnisse der Photolyse von Triphenylphosphin-t-butylimin (1). Ueber photochemische Reaktionen an phosphororganischen Verbindungen ist bereits von verschiedenen Autoren berichtet worden ( z.B.3,4 ). Ergebnisse ueber die Photolyse eines Phosphor-Ylids sind kuerzlich von H. Tschesche (5) mitgeteilt worden. Photochemische Untersuchungen an Phosphiniminen sind bisher noch nicht publiziert worden.

In einer Cyclohexen-Loesung wurde 1 in einer Helium Atmosphaere mit einer Hg-Lampe (Hanovia, 250 Watts) fuer zwouelf Stunden bestrahlt (6). Aus dem Reaktionsgemisch wurden bisher folgende Substanzen isoliert und identifiziert ( s. Tabelle I)

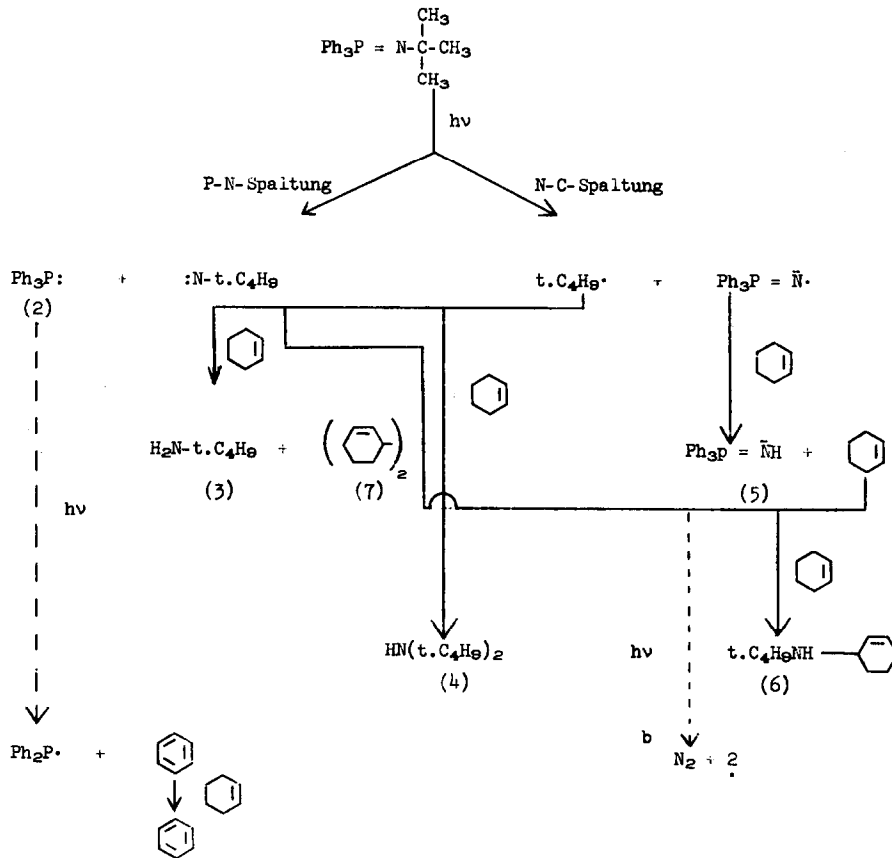
TABELLE I

Nr.	Produkt	Schmp. oder Sdp. des Produkts oder Derivats	Analysen		N <sub>ber.</sub> gef.	Ausbeute bezogen auf l.
			C <sub>ber.</sub> gef.	H <sub>ber.</sub> gef.		
2	Ph <sub>3</sub> P	79-81°				42,5%
3	t.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NN <sub>2</sub>	285° a)				17%
4	(t.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH	247-248° b)	54.77	9.65		25,6%
5	Ph <sub>3</sub> P=NH	127-128° c)	54.68	9.51		
6		45-47°/1mm Hg d)	59.24	8.70	5.76 e)	50%
		187°/755mm Hg	59.39	8.80	5.91	
		208° e)			7.17 f)	
		78-80°/.8mm Hg f)			6.95	
7		82-88°/1mm Hg 158° g)				
8	 h)					
9	N <sub>2</sub>					

- a) Schmp. vom sauren Oxalat; zeigt keine Depression mit authentischem Material. Das NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O) zeigt nur eine scharfe Spitze bei 1.3 $\tau$ .
- b) Schmp. vom sauren Oxalat; Lit. Schmp. 241° (F. Klages u. H. Sitz, Chem. Ber. 92, 2608, 1959); das NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O) zeigt eine Spitze bei 1.45 $\tau$ .
- c) Lit. Schmp. 128°, (R. Appel und A. Haus, Angew. Chem. 71, 626, 1959).
- d) Das Mol.-Gew. wurde massenspektrographisch zu 152 bestimmt. Die Position der N-t.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe ergibt sich durch Auswertung des NMR-Spektrums. Dieses zeigt zwei isolierte Vinyl-Protonen bei 4.79 $\tau$ . Weiter hat es ein ungespaltenes Signal bei 1.5 $\tau$  (t.-Butyl-Gruppe). Die Methylen-Gruppen-Signale sind komplex und erscheinen zwischen 1.6 $\tau$  und 2.4 $\tau$ . Die Intensitäten verhalten sich wie 2:9:7. Das Aussehen der Vinyl-Gruppen und der Methylen-Gruppen-Signale ist denen des Cyclohexens sehr ähnlich.
- e) Schmp. und Analyse vom sauren Oxalat.
- f) Acetyl-Derivativ; IR: C=O Bande bei 1660 cm<sup>-1</sup>.
- g) Lit. Schmp. 158° (Ref.5)
- h) UV-spektroskopisch identifiziert.

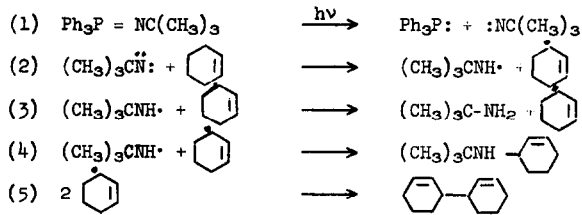
Die Bildung dieser Produkte lässt sich verstehen, wenn angenommen wird, dass 1 an der P-N-Bindung wie auch an der N-C-Bindung Photolyse erleidet. Das Vorkommen von 7 weist auf einen radikalischen Mechanismus hin (7). Die gefundenen Produkte und ihre Entstehung lassen sich in folgendes Schema einordnen ( Schema I )

SCHEMA I

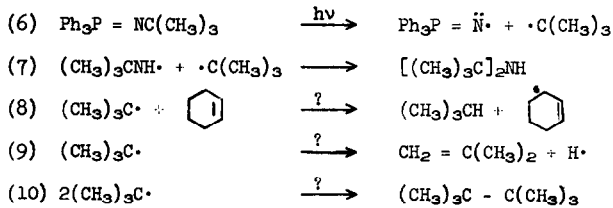


- a) Benzol und  $\text{Ph}_2\text{P}\cdot$ -Radikale sind Reaktionsprodukte der Photolyse von  $\text{Ph}_3\text{P}(3)$ .
- b) Bestrahlung von 5 ergab ein Gas, dass sich ueber verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auffangen liess und nicht brennbar war. Es wird deshalb als  $\text{N}_2$  angesehen.

Die Reaktionen, die zu den Produkten der P-N-Spaltung fñhren, sind die folgenden:



Aus der N-C-Spaltung, die das relativ stabile  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  - und das  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}\cdot$  - Radikal ergibt, lässt sich die Bildung von 4 und 5 zwanglos erklären:



Die aus Reaktionen (8), (9) und (10) erwarteten Produkte konnten bisher noch nicht gefunden werden. Vorgeschaltete Fallen, die durch Trockeneis-Aceton gekñhlt waren, enthielten gewoehlich nur etwas t-Butylamin sowie Cyclohexen und Benzol. Weder im Reaktionsgemisch noch in den Kuehlfallen konnte Isobutylen nachgewiesen werden. Das Auftreten von 4 als ein Reaktionsprodukt kann unserer Meinung nach aber nur durch intermediaere Bildung von t-Butyl-Radikalen erklart werden. Ebenso wurde eine Dimerisierung von R-N: oder R-NH· nicht beobachtet. Im ersten Falls sollte R-N:N-R entstehen, das moeglicherweise zu R-R und N<sub>2</sub> zerfallen koennte. Es ergaben sich aber gaschromatographisch keinerlei Anhaltspunkte fuer das Vorhandensein von 2,2,3,3-Tetramethylbutan. Die Reaktionsloesung zeigte keine Reaktion mit Fehling-Reagenz. Dieses Verhalten spricht gegen eine Dimerisierung von R-NH· zum 1,2-Di-t-Butylhydrazin. Die Entstehung

von Stickstoff hat ihre Ursache in der Instabilität von 5 unter den Reaktionsbedingungen. Wenn 5 in Cyclohexen bestrahlt wurde, konnte die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen werden. Untersuchungen zur weilligen Klärung des Reaktionsmechanismus, sowie zur präparativen Anwendung der Reaktion sind im Gange. Auch wird die Photolyse anderer Phosphinimine von uns untersucht. Darüber und über experimentelle Einzelheiten dieser Arbeit wird demnächst berichtet werden.

#### Literaturzusammenstellung.

1. Teil der Ph.D. Dissertation, M.J., University of Cincinnati, 1966.
2. G. Singh und H. Zimmer, *J. Org. Chem.*, 30, 313 (1965); H. Zimmer und G. Singh, *ibid.* 29, 3412 (1964); *ibid.* 28, 483 (1963); *Angew. Chem.*, 75, 574 (1963); *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 2, 395 (1963).
3. L. Horner und J. Doerges, *Tetrahedron Letters* 1965, 763.
4. C.E. Griffin und M.L. Kaufman, *ibid.* 1965, 773.
5. H. Tschesche, *Chem. Ber.*, 98, 3318 (1965).
6. R. Walter, T. Purcell und H. Zimmer, *J. Heterocycl. Chem.* 3, 335 (1966).
7. Y. Ogata, Y. Izawa, H. Tomioka und T. Nishizawa, *Tetrahedron Letters* 1966, 1557.