

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten. XLIII<sup>1)</sup>**P, P-substituierte Säurephosphide  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$   
und Phosphamidine  $\text{RC}(\text{NR})-\text{PR}'_2$** Von K. ISSLEIB und O. Löw<sup>2)</sup>**Inhaltsübersicht**

Es wird über die Synthese P,P-substituierter Phosphide aliphatischer sowie aromatischer Carbonsäuren und deren Reaktionsverhalten gegenüber Natronlauge, Phenylhydrazin, Äthanol, Brom, Diäthylamin, Methyljodid, Maleinsäureanhydrid und Nickelbromid berichtet. Farbe und UV-Spektrum von  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  —  $\text{R}=\text{Aromat}$  — werden diskutiert. Im Vergleich zu  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$  ist die CO-Valenzschwingungsbande entsprechender Säurephosphide nur wenig nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Analog  $\text{RCOCl}$  reagieren auch Carbonsäureimidchloride, hier N-Phenyl-benzoessäureimidchlorid, mit  $\text{MePR}'_2$  zu Phosphamidinen  $\text{RC}(\text{NR})-\text{PR}'_2$ .

**Summary**

The preparations of certain phosphides of aliphatic and aromatic carboxylic acids ( $\text{RCOPR}'_2$ ) are described. Their reactions with sodium hydroxide, ethanol, bromine, methyl iodide, maleic anhydride and nickel bromide have been studied. The colour and IR spectra of  $\text{RCOPR}'_2$  ( $\text{R} = \text{aryl}$ ) are discussed. In relation to  $\text{RCONR}'_2$  the CO stretching band is slightly shifted to lower wave numbers. Like  $\text{RCOCl}$ , the N-phenyl imide chloride of benzoic acid reacts with  $\text{MePR}'_2$  forming phosphamidines,  $\text{RC}(\text{NR})-\text{PR}'_2$ .

P-substituierte Säurephosphide des Typs  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$ <sup>3)</sup> lassen sich relativ leicht aus Carbonsäurehalogeniden und Alkali-organophosphiden darstellen, wenn auch in vielen Fällen angesichts der Nebenreaktionen besondere Umsetzungsbedingungen zu berücksichtigen sind<sup>3)4)</sup>. In Fortführung dieser Versuche soll im folgenden die Synthese weiterer Vertreter dieser Reihe, besonders unter Verwendung verschiedenartiger Säurechloride, beschrieben werden, um an Hand eines größeren Untersuchungsmaterials Aussagen über die Struktur der Carbonsäurephosphide sowie deren Reaktivität im Vergleich zu

<sup>1)</sup> XLII. Mitteil.: K. ISSLEIB u. W. KRATZ, Z. Naturforsch. **20b**, 1303 (1965).

<sup>2)</sup> Dissertation Univ. Halle/S. 1964, daselbst nähere Einzeldaten und Literaturzitate über dieses Gebiet.

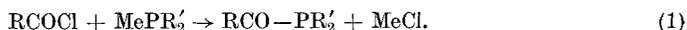
<sup>3)</sup> K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).

<sup>4)</sup> K. ISSLEIB u. H. O. FRÖHLICH, Z. Naturforsch. **14b**, 349 (1957); J. W. B. REESOR u. G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry **22**, 385 (1957); O. Löw, Diplomarbeit Univ. Jena 1961.

entsprechenden Carbonsäureamiden machen zu können. Des weiteren galt es, das Reaktionsverhalten von  $\text{MePR}'_2$  auch gegenüber anderen säurehalogenidfunktionellen Verbindungen wie Carbonsäureimidchloriden einzubeziehen.

### 1. Zur Darstellung disubstituierter Carbonsäurephosphide

Versetzt man Carbonsäurechloride mit Lithium-diorganophosphiden  $\text{LiPR}'_2$ , so entstehen nach der allgemeinen Gleichung

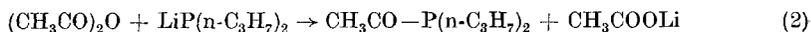


I—XXXV

P,P-substituierte Carbonsäurephosphide (I—XXXV). Um eine leichte Abtrennung des Lithiumchlorids zu erreichen, werden die Umsetzungen in Äther durchgeführt.

Als Lösungsmittel eignen sich aber auch Dioxan, Tetrahydrofuran oder Benzol, nicht hingegen Petroläther. Außerdem war es erforderlich, die Komponenten im Mol-Verhältnis von 1:1 einzusetzen, andernfalls Nebenreaktionen infolge Wechselwirkung von  $\text{LiPR}'_2$  mit der Carbonylgruppe von I—XXXV die Ausbeuten verringern. Bis auf wenige Ausnahmen wird  $\text{LiPR}'_2$  nicht isoliert, sondern die aus dem jeweiligen sek. Phosphin und Lithiumphenyl erhaltene Lösung eingesetzt.

Aus den Reaktionslösungen lassen sich je nach Wahl der Ausgangskomponenten I—XXXV durch fraktionierte Destillation isolieren (Einzeldaten vgl. Tab. 1). Auf gleiche Weise reagiert auch p-Nitrobenzoylchlorid mit  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zu dem entsprechenden Säurephosphid, das aber nicht kristallisiert und sich während der Destillation im Vakuum zersetzt. Di- und Polycarbonsäurechloride, deren funktionelle Gruppen sich in o-Stellung befinden, liefern mit  $\text{LiPR}'_2$ , wie aus Versuchen zur Darstellung der Oxal- bzw. Phthalsäurephosphide hervorgeht, uneinheitliche Reaktionsprodukte. Obwohl sich Carbonsäureanhydride gleich Säurechloriden mit Alkaliphosphiden umsetzen, wie es das Beispiel gemäß Gl. (2)



I

veranschaulicht, so ist doch diese Synthesemöglichkeit infolge geringerer Ausbeuten ungeeignet. Als Ursache ist die gegenüber C—Cl- unpolarere C—O—C-Bindung anzusehen, was nicht nur eine erschwerte Abtrennung des Acylrestes, sondern auch eine größere Polarität der Carbonylbindung und damit eine Nebenreaktion mit  $\text{LiPR}'_2$  bedingt.

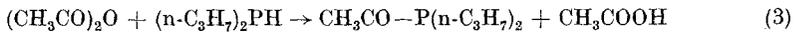
Während zwischen sek. Phosphinen und Carbonsäureanhydriden nach Gl. (3) nur eine teilweise Umsetzung stattfindet — I und  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  lassen

Tabelle 1. Einzeldaten über die Darstellung von RCO-PR'<sub>2</sub>

Verbindung RCO-PR' <sub>2</sub>	Ausgangssubstanzen			Reakt. Temp. in °C	Ausbeute in g (% d. Th.)	Sdp. in °C (Torr)	Mol.-Gew.	Analysendaten	
	RCOCl in g *) in ml	R' <sub>2</sub> PH in g	LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> in g					ber. P	gef. P
I CH <sub>3</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,0	18,1	12,8	-78	12,5 (87,9)	196-199	160,2	19,33	19,04
II CH <sub>3</sub> CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4,8	9,0	5,1	20	7,5 (65,2)	111-114	188,2	16,45	16,63
III CH <sub>3</sub> CO-PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,8	4,3	3,1	0	3 (51,7)	188-193	160,2	19,33	19,18
IV CH <sub>3</sub> CO-PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,0	7,1	4,3	20	6,5 (70,1)	153-158	180,2	17,19	17,32
V C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,7	7,3	5,7	20	6,5 (60,2)	88-90 (12)	174,2	17,78	17,16
VI C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4,8	7,6	4,4	20	6 (57,1)	137-141 (14)	202,2	15,31	15,85
VII C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO-PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5,1	7,6	4,4	20	5 (46,1)	157-160 (12)	194,2	15,95	16,11
VIII C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	6,6	5,6	5,2	0	7 (69,9)	84-87 (15)	160,2	19,33	19,08
IX C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	5,8	6,4	4,6	0	5 (50,0)	100 (15)	188,2	16,45	16,84
X C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	5,1	7,0	4,1	20	6 (57,7)	117-123 (12)	216,3	14,33	13,91
XI C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,5	9,8	6,0	20	8 (54,3)	171-173 (12)	208,2	14,83	14,56
XII C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10,5	7,9	7,3	20	11 (72,6)	90 (15)	174,2	17,78	17,98
XIII i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,6	4,8	4,5	20	4 (48,8)	183-186	160,2	19,33	19,52
XIV i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	6,9	7,8	5,6	20	8 (64,0)	103-105 (12)	188,2	16,45	16,33
XV i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5,4	4,1	3,8	20	4 (50,6)	85 (15)	174,2	17,78	18,06
XVI (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,1	9,1	8,5	20	12 (68,2)	94-96 (38)	174,2	17,78	17,38
XVII C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,8	7,5	7,0	0	8 (46,0)	168 (12)	209,2	14,80	15,23
XVIII C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	10,3*)	10,5	7,5	0	17,5 (89,4)	128-130 (3)	222,2	13,93	13,87
XIX C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	7,5*)	9,1	5,5	0	11 (67,5)	140-144 (2)	250,4	12,38	12,77
XX C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-PC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,9	8,0	4,7	20	8 (57,1)	183-185 (5)	242,2	12,79	13,41
XXI CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	11,7	7,0	6,5	20	9 (55,5)	138-141 (10)	208,2	14,83	14,49
XXII CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	8,7	5,2	4,9	20	4,5 (37,5)	144-146 (13)	208,2	14,83	14,80
XXIII ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	13,4	6,9	6,3	-78	10,5 (60,0)	175 (12)	228,6	13,59	13,14
XXIV ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	14,5	7,5	6,8	-78	12 (65,0)	165-168 (12)	228,6	13,59	13,24
XXV BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -4-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	13,1	5,4	5,0	-78	8,5 (51,8)	185 (12)	273,1	11,34	10,71
XXVI CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	16,0	8,3	7,7	-78	8 (38,7)	200-204 (14)	224,2	13,81	14,11
XXVII C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-2-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	11,4	7,9	7,4	-78	10,5 (66,8)	85 (2)	184,1	16,82	16,43

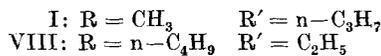
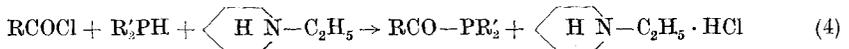
Tabelle 1. (Fortsetzung)

Verbindung	RCOCl in g (*) in ml	Ausgangssubstanzen		Reakt. Temp. in °C	Ausbeute in g (% d. Th.)	Sdp. in °C (Torr)	Mol- Gew.	Analysendaten	
		R' <sub>2</sub> PH in g	LiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> in g					ber. P	gef. P
XXVIII C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-2-CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	11,3	10,3	7,3	-78	13 (70,0)	100-101 (2)	212,2	14,60	14,53
XXIX C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-2-CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4,0	4,5	3,0	-78	3 (40,0)	131 (6)	240,2	12,89	13,05
XXX C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-2-CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	8,7	5,4	5,0	20	7 (58,3)	102-103 (2)	200,2	15,16	15,44
XXXI C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-2-CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	15,5	13,2 g	LiPR' <sub>2</sub>	20	19 (78,8)	122-123 (2)	228,3	13,57	13,75
XXXII C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-2-CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	11,6	11,6	6,7	20	14 (69,0)	143-144 (2)	256,3	12,11	11,78
XXXIII C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1-CO-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12,7	6,0	5,6	20	15 (92,1)	165 (2,5)	244,2	12,68	12,70
XXXIV C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1-CO-P(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	15,3	10,0 g	LiPR' <sub>2</sub>	20	18 (82,3)	193 (2,5)	272,3	11,38	11,04
XXXV C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1-CO-P(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	10,8	8,5	4,9	20	15 (85,7)	218 (2,5)	300,3	10,36	10,24



I

sich außerdem durch Destillation nicht vollständig trennen — ist sie unter Verwendung von Carbonsäurechloriden bei Anwesenheit eines HCl-Akzeptors vollständig. So lassen sich beispielsweise entsprechend Gl. (4)



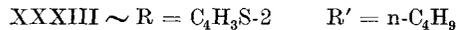
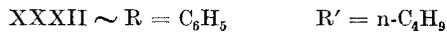
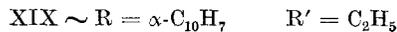
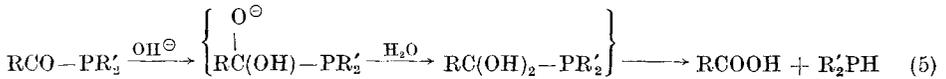
das Essigsäure-di-n-propylphosphid (I) und das n-Buttersäure-diäthylphosphid (VIII) gewinnen. Anstelle von N-Äthyl-piperidin kann auch Triäthylamin eingesetzt werden. Im Vergleich zu den nach Gl. (1) dargestellten I und VIII sind die Ausbeuten hier geringer. Diese Methode eignet sich wohl zur Synthese von Säurephosphiden RCO-PR'<sub>2</sub>, nicht aber für die des Typs RCO-PHR'.

So bildet sich aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N in Äther bei einem Umsetzungsverhältnis von 1:1 eine gelbe Lösung, aus der nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches neben C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> eine rote, vermutlich polymere Verbindung zu isolieren war. In Analogie zu früheren Untersuchungen<sup>5)</sup> wurde nochmals die Wechselwirkung zwischen Phosgen und LiPR'<sub>2</sub> bei tiefer Temperatur (-30 °C) untersucht. Aus COCl<sub>2</sub> und beispielsweise LiPC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) resultierte aber wiederum nur als phosphorhaltige Komponente das 1,2-Diäthyl-1,2-diphenyl-biphosphin<sup>5)</sup>. Auch die Verwendung von Thiophosgen führte zum gleichen Resultat, da mit KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 2 Dioxan sich aus der Ätherlösung lediglich Tetraphenylbiphosphin gewinnen ließ.

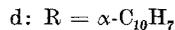
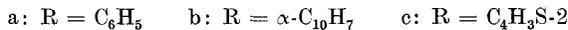
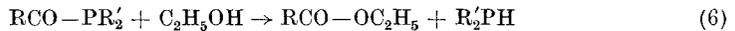
<sup>5)</sup> K. A. POLLART u. A. J. HARWOOD, J. org. Chemistry **27**, 4444 (1962).

## II. Zur Reaktion disubstituierter Carbonsäurephosphide

I—XXXV besitzen wie Carbonsäure-ester und -amide Säurederivatcharakter und lassen sich daher mit Natronlauge verseifen, wobei die Stabilität der P—C-Bindung (Phosphor-Acyrest) vom Rest R und R' in  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  nicht nennenswert beeinflußt wird. Es entstehen in jedem Falle Carbonsäuren und sek. Phosphine, wie es die Spaltung beispielsweise von I, XIX, XXXII und XXXIII mit Natronlauge (vgl. Reaktionsschema 5) veranschaulicht.



I—XXXV verhalten sich allgemein gegenüber Alkoholen und sek. Aminen indifferent. Erst als die Komponenten im Bombenrohr 3—4 Stunden auf etwa 180 °C erhitzt wurden, erfolgte eine vollständige Umwandlung der Phosphide in Ester und Amide. Dieses Reaktionsverhalten — für die Vertreter  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^3$ , XXX, XXXIII und XXXIV näher untersucht — zeigt einmal die nur wenig ausgeprägten Acylierungseigenschaften von  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  und zum anderen, daß eine Synthese von  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  aus  $\text{RCO}-\text{OR}'$  bzw.  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$  und  $\text{R}'_2\text{PH}$  nicht möglich ist.



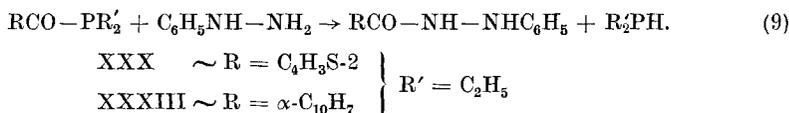
Die nach den Gl. (6) und (7) gebildeten Benzoesäure- (a), Thiophen-2-carbonsäure- (c) und  $\alpha$ -Naphthoesäureäthylester (b) bzw.  $\alpha$ -Naphthoesäurediäthylamid (d) sowie Diäthyl- bzw. Di-n-propylphosphin werden durch fraktionierte Destillation isoliert. Das gegenüber  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$  acidere  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$  setzt sich aber mit  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  um. So entsteht aus Benzoesäurediäthylphosphid und Diphenylphosphin nach Gl. (8) während des Kochens unter Rückfluß Benzoesäure-diphenylphosphid (XXXVI) und Diäthylphosphin, das langsam abdestilliert.



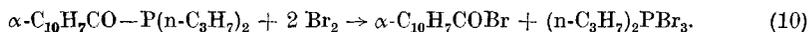
XXXVI

Diese Umphosphidierung ist auf die unterschiedliche P—H-Acidität<sup>6)</sup> der miteinander konkurrierenden sek. Phosphine zurückzuführen.

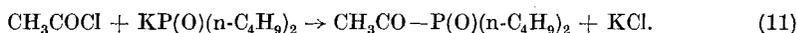
Als Säurederivate reagieren I—XXXV mit Phenylhydrazin im Sinne einer Acylablösung unter Bildung der Carbonsäurephenylhydrazide. Diese den Säureamiden analoge Umsetzung<sup>7)</sup> entspricht für XXX oder XXXIII — andere Vertreter zeigen gleiches Verhalten — der Gl. (9).



Elementares Halogen spaltet die P-Acylrest-Bindung relativ rasch, so daß eine Halogenaddition an den dreibindigen Phosphor nicht stattfindet. So liefert z. B. XXXIV mit überschüssigem Brom in  $\text{CCl}_4$  das Di-n-propylphosphin-tribromid<sup>8)</sup> und das  $\alpha$ -Naphthoesäurebromid. Letzteres wird aus der Lösung nach Zugabe halbkonzentrierter Natronlauge sowie Salzsäure als  $\alpha$ -Naphthoesäure isoliert.



Obwohl I—XXXV luftempfindlich sind, war es nicht möglich, mit Sauerstoff die entsprechenden P-Oxide rein darzustellen. Der Einsatz von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel führte infolge Spaltung der P-Acylrest-Bindung zu Carbonsäuren und Phosphinsäuren  $\text{R}_2\text{POOH}$ . Die Darstellung von P-Oxiden gelingt aber, wenn Säurechloride mit den Alkaliderivaten sek. Phosphinnoxide umgesetzt werden. Acetylchlorid liefert mit Kalium-di-n-butylphosphinoxid in Dioxan nach Gl. (11) das Essigsäure-di-n-butylphosphidoxid (IIa).



#### IIa

IIa wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation im Vakuum isoliert. Andere Vertreter dieser Art lassen sich auf gleiche Weise gewinnen.

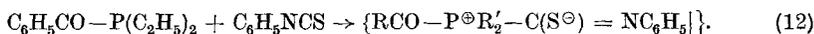
Ein analoges Verhalten von I—XXXV gegenüber Sauerstoff wird auch bei Verwendung von Schwefel beobachtet. Trotz beträchtlicher Reaktionswärme, die auf eine Addition von Schwefel an den dreibindigen Phosphor von I—XXXV hinweist, gelang es nicht, aus den Reaktionsgemischen die entsprechenden P-Sulfide rein darzustellen. Ebenso negativ verliefen Versuche, die für tert.-aliphatische Phosphine charakteristische „Schwefelkohlenstoffaddition“ auf  $\text{RCO-PR}'_2$  —  $\text{R}' = \text{aliphatische Reste}$  — anzu-

<sup>6)</sup> K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, *J. organometallic Chem.* [Amsterdam] **3**, 84 (1965).

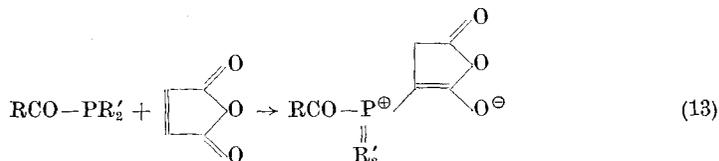
<sup>7)</sup> F. JUST, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **19**, 1203 (1886).

<sup>8)</sup> W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG u. J. METTEN, *Liebigs Ann. Chem.* **52**, 28 (1962).

wenden. Durch den Acylrest wird der nucleophile Charakter von R'<sub>2</sub>P- erheblich vermindert, so daß eine Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff nicht stattfindet. Diese Beeinflussung des Phosphorelektronenpaares tritt auch deutlich gegenüber Phenylisothiocyanat in Erscheinung. Während prim., sek. bzw. tert. Phosphine, ausgenommen PH<sub>3</sub>, mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS im Sinne einer Addition entweder zu Thiocarbamoyl-phosphinen bzw. beständigen Additionsverbindungen führen<sup>9)</sup>, resultierte z. B. mit Benzoessäurediäthylphosphid entsprechend Gl. (12) nur ein relativ instabiles Addukt.

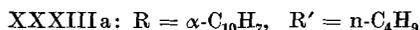
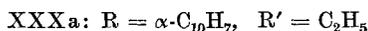


Es bildete sich allmählich ein orangefarbenes viskoses Öl, das nach Zugabe von wenig Äthanol dunkelrot wird und bei der destillativen Aufarbeitung im Vakuum die Ausgangskomponenten zurückbildet. Additionsverbindungen (A und B) gleicher Farbe entstehen ferner aus I bzw. XXVII und Maleinsäureanhydrid, für die eine dem Umsetzungsprodukt mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P analoge Formulierung<sup>10)</sup> entsprechend Gl. (13) anzunehmen ist.



A und B fallen aus den Ätherlösungen allmählich in Form rotbrauner bzw. dunkelroter Kristalle aus. A ist wesentlich beständiger als B, das nach Filtration an der Luft verharzt und sich ab 83 °C zersetzt.

Die Quartärsalzbildung und das komplexchemische Verhalten von I bis XXXV entspricht im wesentlichen dem der tert. Phosphine. Für das Entstehen der Phosphoniumsalze ist aber die Anwesenheit eines Alkylrestes R' in RCO-PR'<sub>2</sub> Voraussetzung, andernfalls aromatische Reste R' infolge mesomerer Beanspruchung des Phosphorelektronenpaares eine Salzbildung erschweren. Aus XXX, XXXIII bzw. XXXV beispielsweise und Methyljodid entstehen nach Gl. (14) die entsprechenden Phosphoniumsalze, die nach Umkristallisieren aus Aceton/Äther in Form gelber Nadeln erhalten werden.



Während sich die Phosphoniumsalze aus XXVII-XXIX und CH<sub>3</sub>J relativ rasch zersetzen, liefern andere Säurephosphide beständige Quartärsalze.

<sup>9)</sup> K. ISSLEIB u. G. HARZFELD, Chem. Ber. **97**, 3430 (1964).

<sup>10)</sup> R. F. HUDSON u. P. A. CHOPARD, Helv. chim. Acta **46**, 2178 (1963).

Für die Komplexbildung von I—XXXV mit Schwermetallsalzen eignen sich die des Nickels, Quecksilbers oder Cadmiums besonders gut, während Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexe schlechter kristallisieren. Diese Versuche besitzen nur orientierenden Charakter und zeigen, daß auch in den Säurephosphiden eine ungehinderte koordinative Betätigung des Phosphorelektronenpaares möglich ist. So entstehen aus XVIII, XXX bzw. XXXIV und wasserfreiem  $\text{NiBr}_2$  in Toluol rotbraune Kristalle der allgemeinen Formel  $[(\text{RCO}-\text{PR}'_2)_2\text{NiBr}_2]$ . Farbe, Löslichkeitseigenschaften und diamagnetisches Verhalten dieser Komplexe sprechen für einen analog dem  $[\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\}_2\text{NiBr}_2]$  plan-konfigurierten Bau. Ein Vergleich der IR-Spektren der reinen und komplexgebundenen Liganden zeigt, daß die CO-Valenzschwingungsbande letzterer infolge Blockierung des Phosphorelektronenpaares zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Nach allem gleicht das Reaktionsverhalten der Säurephosphide dem der Säureamide. Die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Verbindungstyps  $\text{RCO}-\text{ER}'_2$  sind durch E, hier Stickstoff und Phosphor, bedingt.

### III. IR-, UV-Spektren und Farbe disubstituierter Säurephosphide

Zum Zwecke eines Vergleiches der IR- und UV-Spektren von Säureamiden und -phosphiden analoger Struktur war es notwendig, weitere in der Literatur noch nicht bekannte N,N-substituierte Carbonsäureamide darzu-

Tabelle 2. Einzeldaten über die Darstellung von  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$

Verbindung $\text{RCO}-\text{NR}'_2$	Methode	Sdp. in °C (Torr)	Mol. Gew.	Analysendaten					
				ber.			gef.		
				C	H	N	C	H	N
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	b	252—257	185,3	71,31	12,50	7,55	79,68	12,08	7,60
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	b	230	171,3	70,12	12,36	8,18	69,97	12,08	8,20
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	b	226—228	171,3	70,12	12,36	8,18	69,42	11,96	8,32
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	b	265—267	199,3	72,30	12,64	7,03	72,11	12,49	6,92
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	b	251	199,3	72,30	12,64	7,03	71,63	12,59	7,21
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	a	215	157,2	68,74	13,17	8,91	68,65	11,98	9,07
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	a	208	157,2	68,74	13,17	8,91	68,14	12,32	8,99
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	b	244—248	185,3	71,31	12,50	7,55	71,01	12,17	7,32
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	b	227—232	185,3	71,31	12,50	7,55	69,82	12,32	7,81
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(i\text{-C}_2\text{H}_5)_2$	b	223—227	185,3	71,31	12,50	7,55	69,89	12,01	6,99
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	b	270—275	213,3	73,18	12,76	6,56	72,50	12,51	6,81
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	b	254—258	213,3	73,18	12,76	6,56	72,05	12,74	6,41
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}-\text{N}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	b	258—265	213,2	73,18	12,76	6,56	73,22	12,51	6,38
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-\text{NC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	a	165 (12)	177,2	74,54	8,53	7,90	73,16	8,39	8,09
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}-\text{NC}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	a	176—179 (12)	191,3	75,35	8,96	7,32	75,61	8,88	7,84
$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}-2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	b	152—155 (11)	183,3	58,36	7,15	7,65	57,81	6,80	7,77
$\text{C}_{10}\text{H}_7-1-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	b	227	233,4	80,53	8,89	4,94	79,96	8,60	5,02

stellen. Letztere bilden sich relativ leicht aus  $\text{RCOCl}$  und sek. Aminen  $\text{R}_2\text{NH}$  in Äther direkt oder in Anwesenheit eines tert. Amins als Halogenakzeptor (Einzeldaten vgl. Tab. 2).

Wenn auch die Protonisierung substituierter Amide und Phosphide, wie es die allgemeinen Formeln  $\text{RC}(\text{OH})=\text{N}^{\oplus}\text{R}'_2$ <sup>11)</sup> und  $\text{RCO}-\text{P}^{\oplus}\text{R}'_2\text{H}$  veranschaulichen, unterschiedlich erfolgt, so sind die CO-Valenzschwingungsbanden gleichsubstituierter Verbindungstypen nur wenig voneinander verschieden, wie aus Tab. 3 hervorgeht.

Tabelle 3  
CO-Valenzschwingungsbande in  $\text{RCO}-\text{ER}'_2$

$\text{RCO}-\text{ER}'_2$	R, R' = Alkyl	R = Alkyl R' = Aryl	R = Aryl R' = Alkyl	R, R' = Aryl
E = N	1655 $\text{cm}^{-1}$	1680 $\text{cm}^{-1}$	1645 $\text{cm}^{-1}$	1655 $\text{cm}^{-1}$
E = P	1650 $\text{cm}^{-1}$	1670 $\text{cm}^{-1}$	1640 $\text{cm}^{-1}$	1655 $\text{cm}^{-1}$

In I—XXXV sind die Carbonylfrequenzen nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Als Ursache ist die Polarisierbarkeit und die Elektronegativität des Phosphors anzusehen. Die Phosphidgruppe besitzt gegenüber Estern und Amiden einen verringerten  $-\text{I}$ -Charakter. Die IR-Spektren<sup>2)</sup> wurden gewöhnlich in Dioxan, in einigen Fällen auch in  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CCl}_4$  aufgenommen<sup>12)</sup>.

Verbindungen des Typs  $\text{RCO}-\text{ER}'_n$  sind allgemein farblos, wenn E ein Element der 2. Periode — Ester, Amide, Ketone — ist und bathochrome Effekte durch zusätzliche Substitution ausgeschlossen werden. Ist E hingegen ein Element der 3. Periode, so sind die Verbindungen häufig farbig. Hinsichtlich von  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  ist festzustellen, daß diese Verbindungen farblos sind, wenn R eine Alkyl-, Alkoxy-, Amino- oder Anilidogruppe darstellt, farbig aber im Falle mit R = aromatischen oder funktionell ähnlichen heterocyclischen Resten. Die Substituenten R' am Phosphor sind im wesentlichen ohne Einfluß auf die Farbe. Im UV-Spektrum der disubstituierten Phosphide aromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren findet man eine stark bathochrom verschobene Carbonylvorbande. So besitzen XXXIII bis XXXV eine sehr breite Bande geringer Intensität, die bei etwa 485  $m\mu$  ( $\epsilon = 2$ ) beginnt, bei 381  $m\mu$  ein Maximum und bei 370  $m\mu$  ein Minimum aufweist. Danach folgen die Banden der aromatischen Reste. Analoge Verhältnisse treffen für XVIII, XXVIII, XXX und XXXI zu, deren  $\lambda_{\text{max}}$  der

<sup>11)</sup> R. A. NYQUIST u. W. J. POTTS, Spectrochim. Acta [London] **15**, 514 (1959); T. GRAMSTAD u. W. J. FUGGLEVIK, Acta chem. scand. **16**, 1369 (1962).

<sup>12)</sup> Herrn Dr. A. KOLBE vom gleichen Institut danken wir für die Durchführung der Messungen.

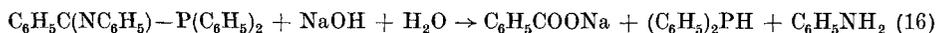
Carbonylvorbanden bei 376  $m\mu$ , 378  $m\mu$  und 384  $m\mu$  liegen. Die Carbonylvorbande ist nur schwer nachweisbar, da sie durch intensivere Absorption anderer Gruppen überdeckt wird. Als Ursache wird die  $n-\pi^*$ -Anregung eines einsamen Elektrons des Carbonylsauerstoffs auf ein nichtbindendes  $\pi$ -Molekülorbital angegeben. Die charakteristische Eigenschaft der Carbonylvorbande ist ihre negative Solvatochromie. Während  $\pi-\pi^*$ -Banden ein normales Verhalten zeigen — es tritt eine bathochrome Verschiebung bei der Wahl polarer Lösungsmittel auf —, erfahren die  $n-\pi^*$ -Banden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine hypsochrome Verlagerung<sup>13</sup>). Terephthalsäure-bis-diphenylphosphid besitzt in Tetrahydrofuran ein Maximum von 409  $m\mu$  und in Äthanol eines bei 397  $m\mu$ . Diese Carbonylvorbande ist als Ursache für die gelbe Farbe von  $\text{RCO}-\text{PR}'_2$  mit  $\text{R} = \text{Aromat}$  anzusehen. Analoge Ergebnisse wurden im Falle der  $\alpha$ -Silylketone erzielt<sup>14</sup>). Gegenüber Säurephosphiden sind hier die Maxima durch die noch geringere Elektronegativität des Siliciums weiter ins Sichtbare verschoben.

#### IV. Zur Darstellung substituierter Phosphamide

Als weitere Substitutionsreaktionen von  $\text{MePR}_2$  mit halogenfunktionellen Organoverbindungen sollen schließlich in diesem Zusammenhang noch N-substituierte Imidchloride eingesetzt werden, da hier die zwischen Säurechloriden und  $\text{MePR}_2$  teilweise auftretenden Nebenreaktionen mit der Carbonylgruppe entfallen. Aus N-Phenylbenzoesäureimidchlorid beispielsweise und  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bilden sich in Äther nach Gl. (15) das N-Phenyl-diphenyl- (XXXVII) bzw. -diäthylbenzophosphamidin (XXXVIII).



XXXVII und XXXVIII können auch als  $\alpha$ -Iminophosphine bezeichnet werden. In Analogie zu den entsprechenden N-Derivaten, den Amidinen, wird als Nomenklatur Phosphamide gewählt. Während XXXVII aus dem Reaktionsgemisch in Form gelber Kristalle ausfällt, stellt XXXVIII ein Öl gleicher Farbe dar und wird durch Destillation im Vakuum gereinigt. XXXVII und XXXVIII verhalten sich gegenüber Säuren indifferent, in Alkalilauge hingegen tritt eine den Säurephosphiden analoge Zersetzung ein. Für XXXVII wurde diese alkalische Spaltung, die nach Gl. (16) verläuft, näher untersucht.



<sup>13</sup>) J. W. SIDMAN, Chem. Reviews **58**, 689 (1958).

<sup>14</sup>) A. G. BROOK u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **82**, 5102 (1960).

Die Zersetzungsprodukte wurden aus dem Reaktionsgemisch in Form von Benzoesäure, Benzanilid und Diphenylphosphinsäure isoliert. Auf die Synthese weiterer Vertreter der Substanzklasse der Phosphamide, die nach orientierenden Versuchen einer Umsetzung gemäß Gl. (15) entspricht, wurde verzichtet. Nebenreaktionen, wie sie durch Addition von  $\text{MePR}_2$  an die C—N-Doppelbindung im Falle SCHIFFScher Basen beobachtet wurden<sup>15)</sup>, waren hier nicht festzustellen. Prinzipiell ist die Reaktion zwischen N-Phenylbenzoesäureimidchlorid und  $\text{MePR}_2$  mit der von Imidchloriden und Organometallverbindungen z. B. GRIGNARD-Reagenzien vergleichbar. Während das Reaktionsverhalten von  $\text{MePR}'_2$  gegenüber Benzoesäurepiperidid- bzw. Benzophenondichlorid oder  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  noch untersucht wird, sind Alkali-phosphide des Typs  $\text{Me}_2\text{PR}$  für entsprechende Umsetzungen nicht geeignet. So zeigen erste Versuche dieser Art, daß sich aus  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl}_2$  im wesentlichen Tetraphenyläthylen und „Phosphobenzol“ neben vermutlich anderen phosphorhaltigen Verbindungen bilden. Erwartungsgemäß liefert auch Benzoesäurepiperididdichlorid mit  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  infolge eines Metall-Halogen-Austausches nur „Phosphobenzol“ und andere bisher noch nicht zu identifizierende Reaktionsprodukte.

### Beschreibung der Versuche<sup>16)</sup>

P, P-substituierte Carbonsäurephosphide I—XXXV werden nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt. Zu einer Lösung des jeweiligen Carbonsäurechlorids  $\text{RCOCl}$  in 200 ml Äther läßt man unter Rühren und teilweiser Kühlung langsam eine aus Lithiumphenyl und sek. Phosphin  $\text{R}'_2\text{PH}$  in etwa 100—200 ml Äther bereitete Lithium-diorganophosphidlösung tropfen. Hierbei wird ein Tropftrichter mit abgebohem Auslaufrohr verwendet, so daß die  $\text{LiPR}'_2$ -Lösung in die Ätherlösung von  $\text{RCOCl}$  tropft. Das Reaktionsgemisch wird  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Um eine z. T. mühevoll Filtration des Lithiumchlorids zu vermeiden, läßt man das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen und dekantiert die Ätherlösung ab, aus der das entsprechende Carbonsäurephosphid durch fraktionierte Destillation isoliert wird (Einzeldaten s. Tab. 1).

N, N-substituierte Carbonsäureamide: Die bisher in der Literatur nicht bekannten Carbonsäureamide  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$  werden nach folgenden Verfahren dargestellt:

Methode a: Zu einer n-molaren Lösung des Säurechlorids  $\text{RCOCl}$  in Äther läßt man bei Raumtemperatur langsam eine 2 n-molare Lösung des sek. Amins  $\text{R}'_2\text{NH}$  tropfen. Das Reaktionsgemisch wird kurz unter Rückfluß gekocht und dann in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung gestellt. Nach Abfiltrieren des Aminhydrochlorids erhält man  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$  durch fraktionierte Destillation z. T. im Vakuum. Ausbeute zwischen 80—95% d. Th.

Methode b: Zu einer n-molaren Lösung des Säurechlorids  $\text{RCOCl}$  in Äther läßt man unter kräftigem Rühren ein Gemisch von n mol sek. Amin  $\text{R}'_2\text{NH}$  und n mol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  tropfen. Das Reaktionsgemisch wird analog a) zu  $\text{RCO}-\text{NR}'_2$  aufgearbeitet (Einzelheiten s. Tab. 2).

Essigsäure-di-n-propylphosphid (I). a) aus Acetylchlorid: Zu einer Lösung von 11,5 g  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in 300 ml Äther läßt man unter Rühren ein Gemisch von 20 g N-Äthyl-

<sup>15)</sup> K. ISSLEIB u. R. D. BLECK, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 234 (1965).

<sup>16)</sup> Vgl. frühere Mitteilung.

piperidin — oder 20 g Triäthylamin — und 20 g  $(C_3H_7)_2PH$  tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 3–4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit 70–80 ml Wasser versetzt. Nach Abtrennen der ätherischen Phase erhält man I durch fraktionierte Destillation. Ausbeute 15,5 g = 57% d. Th.; Sdp. 193–200°C.

b) aus Essigsäureanhydrid: 19,5 g  $(C_3H_7)_2PH$  und 150 ml Essigsäureanhydrid werden 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird über eine 50-cm-Kolonnen fraktioniert destilliert. Die Fraktion zwischen 188–215°C enthält auch nach wiederholter Destillation I und Essigsäureanhydrid.

$C_8H_{17}OP$  M 160,2 ber.: P 19,33%; gef.: P 17,66%.

Buttersäure-diäthylphosphid (VIII): Analog Ia werden 8 g n-Buttersäurechlorid mit 17 g  $(C_2H_5)_2PH$  in 250 ml Äther umgesetzt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser wird die ätherische Phase abgetrennt und zu VIII durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet. Ausbeute 4 g = 32,8% d. Th.; Sdp. 185–198°C. VIII läßt sich durch mehrmaliges Destillieren nicht rein isolieren.

$C_8H_{17}OP$  M 160,2 ber.: P 19,33%; gef.: P 17,82%.

Benzoessäure-diphenylphosphid (XXXVI): 9,3 g  $C_6H_5CO-P(C_2H_5)_2$  und 13,6 g  $(C_6H_5)_2PH$  werden 8 Stdn. in einer Destillationsapparatur erhitzt, wobei  $(C_2H_5)_2PH$  langsam abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. an XXXVI etwa 40% d. Th.; Schmp. 89–92°C, Lit. 86°C<sup>3</sup>).

Methyldiäthyl- $\alpha$ -thenoylphosphoniumjodid (XXXa): 6,1 g XXX werden in 50 ml Aceton mit überschüssigem  $CH_3J$  kurz unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther fällt XXXa in Form gelber Kristalle aus.

Ausbeute 6 g = 57,7% d. Th.; Zers. 73°C.

$C_{10}H_{16}JOPS$  M 342,2 ber.: P 9,04%; J 37,30%;  
gef.: P 8,93%; J 36,20%.

Methyldiäthyl- $\alpha$ -naphthoylphosphoniumjodid (XXXIIIa): Aus 4,8 g XXXIII erhält man analog XXXa 5,9 g XXXIIIa = 77,7% d. Th.; Zers. 118°C.

$C_{16}H_{20}JOP$  M 368,2 ber.: P 8,02%; J 32,86%;  
gef.: P 7,89%; J 33,73%.

Methyldi-n-butyl- $\alpha$ -naphthoylphosphoniumjodid (XXXVa): Analog XXXa entstehen aus 4,8 g XXXV 4 g XXXVa = 60% d. Th.; Zers. 141°C.

$C_{20}H_{28}JOP$  M 442,3 ber.: P 7,00%; J 28,69%;  
gef.: P 7,49%; J 27,14%.

Umsetzungen von  $C_6H_5CO-P(C_2H_5)_2$ , XXX und XXXIII mit Äthanol: Jeweils 5 g der Carbonsäurephosphide werden mit überschüssigem Äthanol im Bombenrohr 3–4 Stunden auf etwa 180°C erhitzt. Die Reaktionsgemische werden durch fraktionierte Destillation getrennt. Neben Diäthylphosphin erhält man je etwa 1–2 g Benzoessäureäthylester, Sdp. 209–213°C, Thiophen-2-carbonsäureäthylester, Sdp. 210–220°C und  $\alpha$ -Naphthoesäureäthylester, 310–314°C.

Spaltung von I, XIX, XXXII und XXXIII mit Natronlauge: Jeweils etwa 3 g I, XIX, XXXII bzw. XXXIII werden 2 Stunden mit 20proz. NaOH unter Rückfluß gekocht. Die ölige Schicht wird abgetrennt und die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei die Carbonsäuren ausfallen. Benzoessäure aus XIX: Schmp. 120°C aus Methanol, Thiophen-2-carbonsäure aus XXXII: Schmp. 122°C aus Methanol,  $\alpha$ -Naphthoesäure aus

XXXIII: Schmp.  $163^\circ\text{C}$  aus Essigsäure. Die ölige Schicht z. B. von I wird in Äther gelöst und nach Trocknen mit Natriumsulfat durch fraktionierte Destillation zu Di-n-propylphosphin aufgearbeitet.

Umsetzung von XXX bzw. XXXIII mit Phenylhydrazin: Aus XXX bzw. XXXIII in Äthanol und der entsprechenden Menge Phenylhydrazin erhält man nach kurzem Kochen unter Rückfluß Thiophen-2-carbonsäurephenylhydrazid Schmp.  $165^\circ\text{C}$  bzw.  $\alpha$ -Naphthoesäurephenylhydrazid Schmp.  $240^\circ\text{C}$ .

Umsetzung von XXXIV mit Diäthylamin: 7,9 g XXXIV werden mit überschüssigem Diäthylamin 3–4 Stunden im Bombenrohr auf etwa  $180^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird fraktioniert destilliert. Die Fraktion zwischen  $245-250^\circ\text{C}$  besteht aus  $\alpha$ -Naphthoesäurediäthylamid (Ausb. 1–2 g).

Spaltung von XXXIV mit Brom: 6,1 g XXXIV werden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  mit 19,5 ml einer Lösung von 17,5 g Brom in 100 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Das ausgefallene  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PBr}_3$  wird abfiltriert und aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$  umkristallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ; Zers.  $81^\circ\text{C}$  (Lit.:  $87,5^\circ\text{C}^8$ ).

Essigsäure-di-n-butylphosphidoxid (IIa): 18,5 g  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$  und 4,5 g Kalium werden so lange in Dioxan unter Rückfluß gekocht, bis sich Kalium umgesetzt hat. Diese Lösung läßt man zu 9 g Acetylchlorid in 200 ml Dioxan tropfen. Nach 3stündigem Kochen unter Rückfluß wird die Lösung eingeengt und der braune Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 7 g = 30% d. Th.; Sdp.<sub>3–10</sub>  $224-247^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$  M 204,2 ber.: P 15,17%; gef.: P 16,89%.

Umsetzung von I mit Maleinsäureanhydrid: Das Reaktionsgemisch von 8,3 g I und 5,5 g Maleinsäureanhydrid in 150 ml Äther läßt man 24 Stunden stehen, wobei die Additionsverbindung (A) in Form rotbrauner Kristalle ausfällt. A wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 11 g = 84,6% d. Th.; Zers.  $106-111^\circ\text{C}$ . A löst sich gut in Aceton, Äthanol und schwer in Äther und Petroläther.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$  M 258,2 ber.: P 11,99%; gef.: P 10,98%.

$[\{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{NiBr}_2]$ : 7,2 g XVIII und 4 g  $\text{NiBr}_2$  werden in 100 ml Toluol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die intensiv rotbraune Lösung wird noch heiß filtriert und auf etwa 20 ml eingeengt. Nach einiger Zeit fällt die Komplexverbindung in Form rotbrauner Kristalle aus, die sich in Benzol, Toluol und Dioxan, nicht aber in Wasser und Äther lösen.

Ausbeute 7,5 g = 69,4% d. Th.; Zers.  $204-207^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{NiO}_2\text{P}_2$  M 661,0 ber.: P 9,37%; Ni 8,88%; Br 24,16%;  
gef.: P 9,66%; Ni 9,30%; Br 26,04%.

$[\{\text{C}_{10}\text{H}_7-1-\text{CO}-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{NiBr}_2]$ : Wie zuvor, erhält man aus 6 g XXXIV und 6 g  $\text{NiBr}_2$  in Toluol nach üblicher Aufarbeitung rotbraune Kristalle. Ausbeute 5,9 g = 68% d. Th.; Zers.  $188-191^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{NiO}_2\text{P}_2$  M 763,1 ber.: P 8,12%; Ni 7,69%; Br 20,90%;  
gef.: P 8,53%; Ni 7,90%; Br 21,60%.

$[\{\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2-\text{CO}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{NiBr}_2]$ : Aus 6,6 g XXX und 5 g  $\text{NiBr}_2$  erhält man in Toluol nach üblicher Aufarbeitung 6 g Komplexverbindung = 60% d. Th.; Zers.  $183$  bis  $185^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$  M 618,9 ber.: P 10,01%; Ni 9,48%; Br 25,82%;  
gef.: P 10,52%; Ni 9,60%; Br 26,11%.

N-Phenyl-diphenylbenzphosphamidin (XXXVII): Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 19,8 g Benzanilidimidchlorid (N-Phenyl-benzoedäureimidchlorid) in 300 ml Äther läßt man unter Rühren langsam 37 g  $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in Dioxan tropfen. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeengt. XXXVII fällt zunächst als gelbes Öl an, das nach Zugabe von wenig Äthanol allmählich kristallisiert. XXXVII wird wie üblich isoliert und aus Methanol bzw. Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 12 g = 35,6% d. Th.; Schmp.  $96-99^{\circ}\text{C}$ . XXXVII löst sich gut in Äther, THF und Xylol, schwer in Methanol und Äthanol aber nicht in Wasser und Petroläther.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NP}$  M 365,4 ber.: C 82,18%; H 5,53%; P 8,45%; N 3,83%;  
gef.: C 81,36%; H 5,53%; P 8,20%; N 4,07%.

N-Phenyl-diäthylbenzphosphamidin (XXXVIII): Analog XXXVII werden 24,5 g Benzanilidimidchlorid in 200 ml Äther mit einer Lösung von 10,1 g  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$  und 9,4 g  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in 150 ml Äther umgesetzt. Nach Filtrieren erhält man aus der Ätherlösung XXXVIII durch Destillation im Vakuum.

Ausbeute 10 g = 33% d. Th.; Sdp.<sub>3</sub>  $180^{\circ}\text{C}$ , XXXVIII besitzt die gleichen Löslichkeits-eigenschaften wie XXXVII.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NP}$  M 269,3 ber.: P 11,50%; gef.: P 12,03%.

Spaltung von XXXVII mit Natronlauge: 8 g XXXVII werden 3 Stunden mit 20proz. NaOH unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Äther werden die Schichten getrennt. Aus der wäßrigen Phase erhält man nach Ansäuern mit Salzsäure Benzoessäure, Schmp.  $118^{\circ}\text{C}$ . Die Ätherlösung wird eingeengt und der Rückstand bis auf  $190^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei Anilin abdestilliert, das sich mit Benzoylchlorid zu Benzanilid umsetzt, Schmp.  $158^{\circ}\text{C}$ . Der Destillationsrest wird zunächst mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung behandelt, dann mit Salzsäure versetzt und Diphenylphosphinsäure abfiltriert, Schmp.  $185^{\circ}\text{C}$ .

Halle/S., Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Uni-versität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1966.