Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. 53 [1]

# Synthese P-, As- und Sb-substituierter Hydrazine durch Addition von P-H-, As-H- und Sb-H-Funktionen an N=N-Doppelbindungen

Von K.-H. LINKE und W. BRANDT

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Durch Addition von Diphenylphosphinigsäure, Diphenylthiophosphinigsäure, Phenylphosphonigsäure-monomethylester, Phosphorigsäure-diäthylester, Diphenylphosphan, Dibutylphosphan, Diphenylarsan, Diäthylarsan und Diphenylstiban an die N=N-Doppelbindung von Azodicarbonsäure-diäthylester, Azodicarbonsäure-dimethylester, Phenylazocarbonsäure-äthylester und Azobenzol konnten die P-, As- und Sb-substituierten Hydrazine 1-23 synthetisiert werden. Die spektroskopischen Daten stehen mit den angeführten Konstitutionsformeln in Einklang. Der Reaktionsverlauf legt mit Ausnahme der Darstellung von 15, die über radikalische Zwischenstufen erfolgen dürfte, einen polaren Reaktionsmechanismus nahe. Die verwendeten Azosysteme zeigen eine deutliche Abstufung in der Bereitschaft zur Addition der eingesetzten Element-Wasserstoff-Funktionen.

# Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives. 53. Synthesis of P-, As-, and Sb-substituted Hydrazines by Addition of P-H, As-H, and Sb-H Groups to N=N Double Bonds

Abstract. Addition of diphenylphosphinous acid, diphenylthiophosphinous acid, methyl hydrogen phenylphosphonite, diethyl hydrogen phosphite, diphenylphosphane, dibutylphosphane, diphenylarsane, diethylarsane, and diphenylstibane to the N=N double bond of diethyl azodicarboxylate, dimethyl azodicarboxylate, ethyl phenylazocarboxylate, and azobenzene yields the P-, As-, and Sb- substituted hydrazines 1-23. The spectroscopic data agree with the structural formulae. The course of the reactions suggests a polar reaction mechanism except in the case of the synthesis of 15, which probably proceeds via radical intermediates. The azo systems employed show a distinct graduation in their ability to add to the element-hydrogen groups used.

Die Addition von Element-Wasserstoff-Funktionen an Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen darf als weithin anwendbares Reaktionsprinzip zur Synthese elementsubstituierter Hydrazine angesehen werden [2, 3]:

$$-N=N-+R_{n}E-H \rightarrow R_{n}E-N-N-H.$$

Derartige Reaktionen von Element-Wasserstoff-Funktionen der Elemente der V. Hauptgruppe waren nur vom Stickstoff [4] und vereinzelt vom Phosphor [5, 6, 7] bekannt. In einer Kurzmitteilung berichteten wir bereits über die erfolgreiche Addition von Diphenylphosphinigsäure, Diphenylthiophosphinigsäure Phenylphosphonigsäure-monomethylester, Diphenylarsan und Diphenylstiban an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters [8]. Die Anlagerung der As-H- und Sb-H-Funktionen an N=N-Doppelbindungen stellt dabei einen neuen Syntheseweg für As- und Sb-substituierte Hydrazine dar. Im Falle des Antimons konnten über diesen Reaktionstyp erstmalig Substanzen mit dem Sb-N-N-Gerüst nachgewiesen werden.

In Fortführung dieser Arbeiten haben wir außer Azodicarbonsäure-diäthylester auch Azodicarbonsäure-dimethylester, Phenylazocarbonsäure-äthylester und Azobenzol als Azokomponenten verwendet, um die Additionsbereitschaft der E-H-Funktionen (E = P, As, Sb) von Diphenylphosphinigsäure, Diphenylthiophosphinigsäure, Phenylphosphonigsäure-monomethylester, Phosphorigsäure-diäthylester, Diphenylphosphan, Dibutylphosphan, Diphenylarsan, Diäthylarsan und Diphenylstiban gegenüber unterschiedlich reaktiven N=N-Doppelbindungen zu untersuchen. Zusätzlich zu den von uns bereits kurz beschriebenen Additionsprodukten 1, 5, 9, 18 und 22 [8] wurden dabei auch die bisher unbekannten Hydrazinderivate 2-4, 6-8, 10-17, 19-21 und 23 dargestellt und charakterisiert.

$\mathbf{R^2 \ R^3 \ R^4} \\ \mathbf{R^1 - P - N - N - H} \\ \mathbf{N} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{R} \\ \mathbf{N} \\ N$				$\begin{array}{c} \mathbf{R^2}  \mathbf{R^3} \\      \\ \mathbf{R^1_2} \mathbf{E} - \mathbf{N} - \mathbf{N} - \mathbf{H} \end{array}$						
[	R1	$\mathbb{R}^2$	$\mathbb{R}^3$	$\mathbf{R}^4$	х		Е	$\mathbf{R}^{1}$	$\mathbb{R}^2$	$\mathbb{R}^3$
1	$C_6H_5$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$CO_2C_2H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	0	14	Р	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\rm CO_2C_2H_5$
<b>2</b>	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\rm CO_2CH_3$	$\rm CO_2CH_3$	0	15	Р	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$
3	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	0	16	Р	$n-C_4H_9$	$\rm CO_2C_2H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
4	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	0	17	Р	$n-C_4H_9$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
5	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	$\mathbf{S}$	18	As	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
6	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$CO_2CH_3$	$\rm CO_2CH_3$	$\mathbf{S}$	19	As	$C_6H_5$	$\rm CO_2CH_3$	$CO_2CH_3$
7	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\mathrm{CO}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$	$\mathbf{S}$	20	As	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
8	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\mathbf{S}$	21	As	$C_2H_5$	$C_6H_5$	$\mathrm{CO}_2\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5$
9	$C_6H_5$	OCH <sub>3</sub>	$\rm CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	0	22	Sb	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
10	$C_6H_5$	OCH <sub>3</sub>	$\rm CO_2CH_3$	$CO_2CH_3$	0	<b>23</b>	Sb	$C_6H_5$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$
11	$C_6H_5$	$OCH_3$	$C_6H_5$	$\rm CO_2C_2H_5$	0					
12	$OC_2H_5$	$OC_2H_5$	$C_6H_5$	$\mathrm{CO}_{2}\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}$	0					
13	$OC_2H_5$	$OC_2H_5$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	0					

Über die Synthese, Eigenschaften und spektroskopischen Daten der Verbindungen 1-23 sei im folgenden zusammenhängend berichtet.

# 1. Addition von P-H-Funktionen an N=N-Doppelbindungen

Die P-substituierten Hydrazine 1-17 wurden durch Addition der P-H-Funktionen verschiedener Phosphorverbindungen an die N=N-Doppelbindung der entsprechenden Azoverbindungen dargestellt. Die Umsetzungen erfolgten in Benzol, Methylenchlorid oder Äther.

Zur Vermeidung unerwünschter Redoxreaktionen wurde eine stark verdünnte Lösung der Azokomponente, die oxydierend wirken kann, langsam zu einer Lösung der äquimolaren Phosphorverbindung getropft. Die unterschiedliche Reaktivität der eingesetzten P-H-Funktionen und der Azoverbindungen führte zu beträchtlichen Unterschieden in der Bereitschaft zur Adduktbildung. Bei weniger reaktiven Reaktionspartnern war zum Teil längeres Erhitzen der Reaktionslösung oder die Anwendung eines Katalysators notwendig.

Die Reaktionsbedingungen und der Reaktionsverlauf lassen mit Ausnahme der radikalischen Addition von Diphenylphosphan an Azobenzol auf einen polaren Additionsmechanismus schließen.

Die Addition von Diphenylphosphinigsäure und Diphenylthiophosphinigsäure an die verwendeten Azoverbindungen gelang mit durchweg guten Ausbeuten an den Hydrazinderivaten 1-8 durch Stehenlassen der Reaktionspartner in Benzol bei Raumtemperatur bzw. Erhitzen der benzolischen Reaktionslösung unter Rückfluß. Dabei ließ sich auf Grund der Reaktionszeiten, die zwischen einigen Tagen und mehreren Wochen lagen, eine sinkende Reaktionsbereitschaft der N=N-Doppelbindung von den Azodicarbonsäure-diestern über Phenylazocarbonsäure-äthylester zum Azobenzol beobachten. Vermutlich verlaufen diese Additionsreaktionen nach dem folgenden Tautomeriemechanismus, bei dem die langsame Bildung des Tautomeren mit dem dreibindigen Phosphor der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein dürfte [9]:

$$\begin{bmatrix} R^{2} & R^{3} & R^{4} \\ R^{1} - P - H + R^{3} - N - N - R^{4} & \longrightarrow & R^{1} - P + R^{3} - N - N - R^{4} \\ X & X & X \\ \begin{bmatrix} R^{2} & R^{3} & R^{4} \\ R^{1} - P - N - N \\ X \\ X \\ H \end{bmatrix} \xrightarrow{R^{2} & R^{3} & R^{4} \\ R^{1} - P - N - N - H \\ X \\ \end{bmatrix} \xrightarrow{R^{2} & R^{3} & R^{4} \\ R^{1} - P - N - N - H \\ X \\ \end{bmatrix}$$

Die Addition von Phenylphosphonigsäure-monomethylester an die entsprechenden N=N-Doppelbindungen unter basischer Katalyse durch das Natriumsalz der Phosphorverbindung lieferte die Hydrazinderivate 9-11, wobei mehrtägiges Erhitzen der Reaktionslösung die Umsetzung beschleunigte. Bei Abwesenheit eines basischen Katalysators, der nur in geringen Mengen eingesetzt zu werden brauchte, unterblieb die Additionsreaktion auch bei längerem Erhitzen. Angreifende Spezies ist danach vermutlich das Phenylphosphonigsäure-monomethylester-Anion. Durch die Anlagerung dieses nucleophilen Ions an die N=N-Doppelbindung dürfte intermediär das Anion der Additionsverbindung entstehen, das ein Proton von noch nicht umgesetztem Phenylphosphonigsäure-monomethylester abstrahiert und dadurch ein Anion für einen neuen nucleophilen Angriff freisetzt:

Die Notwendigkeit eines Katalysators bei diesen Umsetzungen zeigt, daß Phenylphosphonigsäure-monomethylester eine geringere Neigung zur Addition an N=N-Doppelbindungen aufweist als Diphenylphosphinigsäure oder Diphenylthiophosphinigsäure. Das Anion des Phenylphosphonigsäure-monomethylesters besitzt demgegenüber eine größere nucleophile Kraft als die freie Säure und damit auch eine erhöhte Additionsbereitschaft.

Die unter basischer Katalyse verlaufende Addition von Phosphorigsäurediäthylester an Azodicarbonsäure-diäthylester war bereits in der Literatur [5] beschrieben worden. Wir konnten diese Phosphorverbindung mit ihrer P-H-Funktion auch an die N=N-Doppelbindung des Phenylazocarbonsäure-äthylesters und des Azobenzols unter Bildung von 12 und 13 addieren, wobei sich ebenfalls die Anwesenheit eines basischen Katalysators – zweckmäßigerweise  $(C_2H_5O)_2PONa$  – als notwendig erwies. Während bei Abwesenheit des Katalysators auch längeres Erhitzen der Reaktionslösung keine Umsetzung bewirkte, verlief bei Zugabe des Katalysators die Bildung von 12 exotherm und nahezu vollständig. Der Additionsmechanismus dürfte dem zuvor angegebenen entsprechen.

Diphenylphosphan und Dibutylphosphan erwiesen sich gegenüber Azodicarbonsäure-diestern als sehr reaktiv. Die Umsetzung der beiden Komponenten erfolgte augenblicklich beim Eintropfen der Azoesterlösung in die Phosphanlösung. Trotz Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, starker Verdünnung und Eiskühlung, traten bevorzugt Redoxreaktionen auf, die bei den Umsetzungen des Diphenylphosphans mit Azodicarbonsäure-diestern die Bildung der gewünschten Additionsprodukte vollständig verhinderten. In untergeordnetem Maße entstanden nach einem nicht vollständig aufgeklärten Reaktionsmechanismus 1 und 2. Bei der Reaktion von Dibutylphosphan mit Azodicarbonsäure-diäthylester bildete sich 16 in über 40 proz. Ausbeute. Mit Phenylazocarbonsäure-äthylester lieferten die beiden sekundären Phosphane die Addukte 14 und 17, wobei die verminderte Reaktivität dieses Azosystems mehrtägige Reaktionszeiten erforderte. Die geringe Additionsbereitschaft der N=N-Doppelbindung des Azobenzols verhinderte eine polare Addition von Diphenylphosphan. Erst radikalische Reaktionsbedingungen durch mehrstündiges Bestrahlen der Reaktionsmischung mit UV-Licht unter Peroxidzusatz ermöglichten die Darstellung von 15.

Zusammenfassend ergibt sich die folgende Abstufung in der Additionsbereitschaft der untersuchten Phosphorverbindungen mit P-H-Funktionen gegenüber den eingesetzten Azoverbindungen:

 $R_2PH > R_2POH \approx R_2PSH > R(OR)POH \approx (RO)_2POH.$ 

Im Hinblick auf die verwendeten Azosysteme bestätigten sich die Erwartungen bezüglich der Reaktivität unterschiedlich substituierter Azogruppen. Während Azodicarbonsäure-diester auf Grund ihrer durch Mesomerie aktivierten Azogruppe sich sehr reaktiv gegenüber P-H-Funktionen verhielten, bewirkte die Phenylgruppe im Phenylazocarbonsäure-äthylester eine Verringerung der Reaktionsbereitschaft. Azobenzol erwies sich als wenig reaktionsfreudig. Die P-substituierten Hydrazine 1-9 und 14 wurden als farblose, kristalline Verbindungen erhalten. 13 und 15 sind feste Produkte, die trotz intensiver Bemühungen nicht vollständig von Verunreinigungen durch Ausgangsverbindungen bzw. Nebenprodukte befreit und deshalb nicht analysenrein isoliert werden konnten. 10-12, 16 und 17 wurden als viskose Öle gewonnen. Bei der Destillation von 10, 16 und 17 im Hochvakuum trat in geringem Umfang thermische Zersetzung ein, die die Isolierung analysenreiner Substanzen verhinderte. 11 ließ sich trotz mehrfacher Hochvakuumdestillation nicht vollständig von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten abtrennen. Die Hydrazinderivate 1-17 zeigen bei Raumtemperatur auch über einen längeren Zeitraum keine Zersetzungserscheinungen. 1-3, 5-7, 9-11 und 14 sind in Chlorkohlenwasserstoffen und Alkoholen gut löslich, in Äther schlecht löslich und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Die vom Azobenzol abgeleiteten Derivate 4, 8 und 15 erwiesen sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heißem Benzol als schwer löslich. 12, 16 und 17 sind in Chlorkohlenwasserstoffen, Äther und Alkoholen gut löslich und in Kohlenwasserstoffen unlöslich. 13 löst sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln recht gut.

# 2. Addition von As-H-Funktionen an N=N-Doppelbindungen

Bei der Umsetzung von Diphenyl- und Diäthylarsan mit den genannten Azoverbindungen bildeten sich die As-substituierten Hydrazine 18-21. Die Neigung der As-H-Funktion zu Additionsreaktionen mit N=N-Doppelbindungen hängt entscheidend von der Reaktivität der eingesetzten Azofunktion ab. Die große Oxydationsempfindlichkeit der Arsane führte bei einigen der Umsetzungen zu Redoxreaktionen, in deren Verlauf die entsprechenden Diarsane und die entsprechenden Hydrazoester entstanden.

Mit Azodicarbonsäure-diestern reagierten die beiden genannten sekundären Arsane spontan. Im Falle des Diäthylarsans traten allerdings neben den Additionsreaktionen in so starkem Maße Redoxreaktionen und andere Nebenreaktionen auf, daß die Additionsprodukte nur in geringen Mengen im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnten. Mit Phenylazocarbonsäure-äthylester reagierten die beiden Arsane dagegen vorwiegend unter Adduktbildung. Mit dem noch reaktionsträgeren Azobenzol war bei beiden Arsanen weder unter polaren noch unter radikalischen Reaktionsbedingungen (UV-Licht, Peroxidzusatz) eine Reaktion festzustellen.

Die Umsetzungen wurden mit Äther oder Benzol als Lösungsmittel in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt. Zur Unterdrückung von Redoxreaktionen wurde die verdünnte Lösung der Azoverbindung unter Eiskühlung langsam zur äquimolaren Arsanlösung getropft, wodurch ein Überschuß der oxydierend wirkenden Azokomponente im Reaktionsgemisch vermieden wurde.

Das Fortschreiten der Reaktion ließ sich durch die Entfärbung der Reaktionslösung verfolgen. Nach Beendigung der Umsetzung wurden die Reaktionsprodukte durch Abziehen des Lösungsmittels isoliert.

Der Reaktionsablauf und die Reaktionsbedingungen der Addition von As-H-Funktionen an die N=N-Doppelbindungen lassen auf einen polaren Reaktionsmechanismus schließen, bei dem das Arsan zunächst durch den elektrophilen Azoester angegriffen und durch anschließende Wanderung eines Protons das Endprodukt gebildet wird.

Die As-substituierten Hydrazine 18-21 sind sehr hydrolyseempfindlich und zersetzen sich an der Luft innerhalb kurzer Zeit. Darstellung und Aufarbeitung der Substanzen mußten daher unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß erfolgen. Die damit verbundenen Schwierigkeiten verhinderten die Gewinnung analysenreiner Proben von 20 und 21, zumal die Rohprodukte ziemlich stark mit nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und Nebenprodukten verunreinigt waren. 20 wurde als Feststoff, 21 als viskoses Öl gewonnen. 18 und 19 sind feinkristalline farblose Verbindungen. Sie sind ebenso wie 20 und 21 in Äther und Chlorkohlenwasserstoffen gut und in Petroläther schlecht löslich. In Methylenchlorid und Chloroform werden diese Verbindungen allerdings langsam unter Bildung der entsprechenden Hydrazoester und arsenhaltiger Produkte zersetzt.

# 3. Addition von Diphenylstiban an N=N-Doppelbindungen

Die Umsetzung von Diphenylstiban mit Azodicarbonsäure-diäthylester und Phenylazocarbonsäure-äthylester führte zu den Sb-substituierten Hydrazinen 22 und 23.

Obwohl die Reaktionen unter Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt wurden, lief neben der Additionsreaktion stets auch ein Redoxvorgang ab, durch den Tetraphenyldistiban und der entsprechende Hydrazoester entstanden. Eine Auftrennung der Reaktionsprodukte gelang auf Grund der großen Empfindlichkeit der Sb-substituierten Hydrazine gegenüber Sauerstoff, Licht und Feuchtigkeit nicht. Die Identifizierung von 22 und 23 erfolgte daher lediglich über ihre Massenspektren.

Die Reaktionen verliefen unter sofortiger Entfärbung der jeweiligen Azoverbindung. Durch Abziehen des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur wurden die Reaktionsprodukte in Form schwach gelb gefärbter Feststoffe erhalten. Selbst bei -17 °C und Lichtausschluß zersetzten sich die Stibinohydrazine innerhalb weniger Tage unter Braunfärbung. Der schnelle Reaktionsverlauf und die milden Reaktionsbedingungen weisen auf einen polaren Reaktionsmechanismus hin.

Die präparativen Grenzen der Addition von E-H-Funktionen an N=N-Doppelbindungen zur Darstellung elementsubstituierter Hydrazine dürften in der V. Hauptgruppe mit E = Sb erreicht sein.

# 4. Spektren und Konstitution

Die Konstitution der Verbindungen 1-9, 12, 14 und 17-19 wurde durch Elementaranalysen sowie durch IR- und massenspektroskopische Untersuchungen gesichert. Zur Identifizierung von 10, 11, 13, 15 und 16 dienten die IR- und Massenspektren, da diese Substanzen nicht analysenrein isoliert werden konnten. Die Verbindungen 20-23 wurden lediglich massenspektrometrisch im Gemisch mit anderen Reaktionsprodukten nachgewiesen.

Die IR-Spektren der P-substituierten Hydrazine 1-17 zeigen neben den für die jeweiligen Substituenten am Phosphoratom charakteristischen Banden eine mittelstarke bis starke N-H-Valenzschwingungsbande bei 3300-3170 cm<sup>-1</sup> sowie mit Ausnahme der vom Azobenzol abgeleiteten Additionsprodukte intensive Carbonylbanden zwischen 1800 und 1695 cm<sup>-1</sup>, mittelstarke bis starke CNH-Amidbanden bei 1530-1510 cm<sup>-1</sup> und starke C-O-Valenzschwingungen der Estergruppen bei 1260-1225 cm<sup>-1</sup>. Die P-N-Valenzschwingung tritt mit wechselnder Intensität im Bereich zwischen 1010 und 880 cm<sup>-1</sup> auf. 1-13 zeigen starke P=O-Valenzschwingungen bei 1230-1180 cm<sup>-1</sup> bzw. P=S-Valenzschwingungen bei etwa 650 cm<sup>-1</sup>. Die N-N-Valenzschwingung ist mit geringer bis mittelstarker Intensität im Bereich von 1030-990 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Diese Absorptionen und das Fehlen einer P-H-Valenzschwingung dürfen als Beweis für die Bildung des P-N-N-H-Gerüstes als gemeinsames Strukturelement dieser Verbindungen angesehen werden. Das Auftreten der CNH-Amidbande bei allen Produkten, die durch Addition der P-H-Funktion an die N=N-Doppelbindung des Phenylazocarbonsäure-äthylesters gebildet werden, zeigt neben massenspektrometrischen Hinweisen, daß das Phosphoratom an dasselbe Stickstoffatom gebunden ist wie die Phenylgruppe.

Die IR-Spektren der As-substituierten Hydrazine 18 und 19 zeigen erwartungsgemäß große Ähnlichkeit. Die N-H-Valenzschwingungen treten bei 3300-3250 cm<sup>-1</sup> auf, die C=O-Valenzschwingungen bei 1750-1695 cm<sup>-1</sup>, die CNH-Amidbanden bei 1535-1525 cm<sup>-1</sup> und die C-O-Valenzschwingungen der Estergruppen bei 1260-1240 cm<sup>-1</sup>. Die Lage der As-N-Valenzschwingungsbande konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, da in dem betreffenden Bereich mehrere Absorptionen auftreten.

Bei den Massenspektren von 1-11 und 14-17, deren wichtigste Bruchstücke in den Tab. 1-3 aufgeführt sind, läßt sich eine gewisse Übereinstimmung im Abbau der Verbindungen beobachten. Die P-N-Bindung scheint die schwächste Bindung der Molekeln zu sein, da die entsprechenden Bruchstücke in den meisten Fällen mit hoher Intensität auftreten, deren weiterer Abbau ebenfalls zu verfolgen ist.

Bruchstück	m/e (% rel.	Intens.)						
	20 eV	70 eV	70 eV	70 eV	70 eV	$70 \ \mathrm{eV}$	70 eV	70 eV
	$1 \\ R = C_2 H_{\delta} \\ N = O$	$ \begin{array}{c} 2 \\ \mathbf{R} = \mathbf{C} \mathbf{H}_3 \\ \mathbf{X} = \mathbf{O} \end{array} $	$_{R=C_{2}H_{5}}^{3}$	4 X-0	$5 R = C_2 H_5$	6 R=CH <sub>3</sub>	$ \begin{array}{c} 7 \\ R = C_2 H_5 \\ Y = S \end{array} $	8 v_9
	<u></u>	A=0	<b>A</b> =0	A0	<u>A-5</u>	A=0	<b>A</b> =5	A-0
MolekülpeakM <sup>+</sup>	376(100,0)	348 (38,4)	380 (93,5)	384 (10,4)	392 (25,1)	364 (21,3)	396 (53,6)	400 (41,9)
$M^+-CO_2R + H$			293 (2,4)					
M+-CO <sub>2</sub> R	303 (8,9)							
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PXOR <sup>+</sup>	246 (79,8)	232 (28,9)	246 (45,1)					
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PXH <sup>+</sup>				202 (25,5)				
$(C_{\mathfrak{s}}H_{\mathfrak{s}})_{2}PX^{+}$	201 (44,8)	201(100,0)	201(100,0)		217(100,0)	217(100,0)	217(100,0)	217 (15,3)
$M^+-(C_8H_5)_2PX+H$				184 (20,8)				
$M^+ - (C_8H_5)_2PX$								183(100,0)
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> PXOH <sup>+</sup>	218 (34,1)		218 (90,3)					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PX <sup>+</sup>			124 (8,0)		140 (20,6)	140 (17,7)	140 (58,1)	140 (11,5)
$C_{e}H_{\delta}-NH_{3}^{+}$				93 (49,4)				93 (55,5)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +				78(100,0)		78 (3,0)		
$C_{s}H_{s}^{+}$		77 (17,1)	77 (66,9)	77 (68,7)	77 (4,9)		77 (36,5)	77 (76,9)

Tabelle 1 Massenspektren der Additionsprodukte von Diphenylphosphinigsäure und Diphenylthiophosphinigsäure an die Azoverbindungen

Daneben beobachtet man in untergeordnetem Maße und nicht in allen Fällen die Spaltung der N-N-Bindung. Weiterhin ist in mehreren Fällen eine Abspaltung des jeweiligen Alkohols oder der Estergruppe aus entsprechenden Molekül-Ionen zu beobachten. Wenn ein Additionsprodukt eine Estergruppe und das Phosphoratom eine P=O-Funktion aufweisen, ist im Massenspektrum ein Fragment der Zusammensetzung  $R_2P(O)OR'$  zu erkennen, das vermutlich durch Anlagerung der Alkoxy-gruppe der Esterfunktion an das Phosphoratom gebildet wird.

Bruckstück	m/e (% rel. Int	ens.)		
	70 eV	25 eV	20 eV	
	9	10	11	
	$R = C_2 H_5$	$R = CH_3$	$\mathrm{R}=\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}$	
Molekülpeak M <sup>+</sup>	330 (63,3)	302 (21,7)	334 (31,4)	
M <sup>+</sup> -ROH	284 (9,5)	270 (4,0)		
$M^+-CO_2R + H$	258 (23,3)			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(O)(OCH <sub>3</sub> )OR <sup>+</sup>	200 (88,6)	186(100,0)	200 (4,5)	
$C_{6}H_{5}P(O)(OCH_{3})-NH-NH_{2}^{+}$	186 (14,7)		186 (17,5)	
M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	175 (34,3)	147 (63,4)		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> O)P(O)OH <sup>+</sup>	172(100,0)	172 (85,7)		
C <sub>s</sub> H <sub>s</sub> P(O)(OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	155 (86,6)	155 (44,0)	155 (31,5)	
RO <sub>2</sub> C-NH-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	104 (72,4)	90 (54,2)		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N-NH <sup>+</sup>			106 (99,6)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	77 (49,5)		77(100,0)	

Tabelle 2 Mussenspektren der Additionsprodukte von Phenylphosphonigsäure-monomethylester an die Azoverbindungen

Tabelle 3 Massenspektren der Additionsprodukte von Diphenylphosphan und Dibutylphosphan an die Azoverbindungen

Bruchstück	m/e (% rel. Int	ens.)			
	20 eV	70 eV	70 eV	70 eV	
	14	15	16	17	
	$R = C_6 H_5$	$\mathbf{R} = \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}$	$\mathbf{R}=n{-}\mathbf{C_4}\mathbf{H_9}$	$\mathbf{R} = \mathbf{n}_{-}\mathbf{C}_{4}\mathbf{H}_{9}$	
Molekülpeak M <sup>+</sup>	364 (26,9)	368 (71,6)	320 (89,3)	324 (97,5)	
M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	318 (90,2)			278 (23,9)	
$M^+ - R_2 P + H$	180 (8,9)	184 (25,0)	176 (25,3)	180 (11,5)	
$M^+ - R_2 P$		183 (75,0)	175 (73,7)	179(100,0)	
$R_2P^+$	185 (42,8)	185 (3,0)	145(100)		
$R_2PH^+$	186 (20,5)	186(100)	146 (19,2)	146 (49,6)	
$C_{g}H_{5}-NH-NH_{2}^{+}$	108 (28,6)	108 (99,1)		108 (9,9)	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH-NH <sup>+</sup>	107 (28,6)			107 (54,5)	
$C_{6}H_{5}^{+}$	77(100,0)	77 (82,9)		77 (34,7)	
$R_2P-NH_2^+$	201 (50,9)	201 (63,2)			
R <sub>2</sub> P-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +	277 (4,0)	277 (16,6)		236 (4,1)	
$R_2P-NH-CO_2C_2H_5^+$			233 (66,8)		

Die Massenspektren der von Diphenylphosphinigsäure und Diphenylthiophosphinigsäure abgeleiteten Derivate 1-8 (Tab. 1) weisen überraschend wenig Zerfallsprodukte auf. Die 70 eV-Massenspektren von 12 und 13 zeigen den Molekülpeak bei m/e = 316 (100,0%) bzw. bei m/e = 320 (100,0%). Der Abbau dieser Substanzen entspricht weitgehend dem der Verbindungen 9-11.

Auch bei den As-substituierten Hydrazinen 18-21 (Tab. 4) erweist sich die Element-Stickstoff-Bindung als leicht spaltbar, wie aus den hohen relativen Intensitäten der entsprechenden Bruchstücke hervorgeht, deren weitere Abbauprodukte ebenfalls zu beobachten sind.

Die Massenspektren der Sb-substituierten Hydrazine 22 und 23 (Tab. 5) zeigen die leichte Spaltung der Sb-N-Bindung und den weiteren Abbau der entsprechenden Bruchstücke. Außerdem treten Molekül-Ionen verschiedener Nebenprodukte der Additionsreaktion auf.

#### Synthese P-, As- und Sb-substituierter Hydrazine

Bruchstück	m/e (% rel. Intens.)					
	70 eV	70 eV	20 eV	70 eV		
	18	19	20	21		
	$\mathbf{R}=\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}$	$R = C_{\mathfrak{s}} H_{\mathfrak{s}}$	$\mathbf{R} = \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}$	$\mathbf{R}=\mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{5}$		
$R_2As - O - AsR_2^+$	474 (4,9)	474 (4,1)	474 (60,8)	282 (18,6)		
Molekülpeak M <sup>+</sup>	404 (6,2)	376 (8,9)	408 (86,0)	312(100)		
M <sup>+</sup> -AsR <sub>2</sub>	175 (72,6)		179(100,0)	179 (85,9)		
$M^+ - A_8 R_2 + H$	176 (5,7)	148 (3,5)	180 (9,3)	180 (78,6)		
M <sup>+</sup> -R				283 (25,0)		
$M^{+}-2 R$				254 (17,3)		
$M^+-CO_2C_2H_5-AsR_2+2H$	104 (67,8)		108 (59,9)	108 (63,6)		
$R_3AsO^+$	322 (32,7)	322 (6,9)				
$R_3As^+$	306 (31,2)	306 (4,5)	306 (12,2)			
$R_2AsH^+$	230(100,0)	230(100,0)	230 (42,8)			
$R_2As^+$	229 (11,0)	229 (6,9)		133 (55,9)		
R <sub>2</sub> As <sup>+</sup> -H	228 (73,9)	228 (44,8)				
RAsH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	154 (94,7)	154 (26,2)	154 (4,5)			
RAs <sup>+</sup>	152 (93,7)	152 (20,0)	152 (21,6)			
$R_2As - AsR_2^+$			458 (32,0)	266 (5,4)		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +	77 (30,7)	77 (4,8)	77 (18,5)	77 (72,3)		

Tabelle 4 Massenspektren der Additionsprodukte von Diphenylarsan und Diäthylarsan an die Azoverbindungen

Tabelle 5 20-eV-Massenspektren der Additionsprodukte von Diphenylstiban an die Azoverbindungena)

Bruchstück	m/e (% rel. Intens.)	20
	$R = C_6 H_6$	$R = C_s H_s$
$\overline{R_2Sb-O-SbR_2^+}$	566 (4,0)	
R <sub>2</sub> Sb-SbR <sub>2</sub> <sup>+</sup>	550 (72,4)	
Molekülpeak M <sup>+</sup>	450 (37,2)	454 (4,0)
$M^+ - C_3 H_5 OH$	404 (17,1)	
M <sup>+</sup> -C <sub>s</sub> H <sub>5</sub>	373 (70,3)	
$R_3Sb^+$	352 (70,3)	352 (5,0)
$R_2Sb^+$	275 (44,7)	275 (1,5)
RSb <sup>+</sup>	198 (56,8)	198 (12,0)
$M^+ - R_2Sb$	175 (70,8)	179(100,0)
$C_8H_5-C_8H_5^+$	154(100,0)	154 (64,5)
$M^+$ - $R_2Sb$ - $C_2H_5$ + H	148 (29,6)	152 (60,0)

a) Die Massenzahlen der Sb-haltigen Bruchstücke sind für das Isotop <sup>121</sup>Sb berechnet.

#### **Experimenteller Teil**

IR-Spektren: IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer 125. Massenspektren: Gerät CH 4 der Firma Varian MAT. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

1-Diphenylphosphoryl-1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (1). Zu 3,03 g (15 mmol) Diphenylphosphinigsäure in 140 ml absol. Benzol wurden unter Eiskühlung und Rühren 2,61 g (15 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 70 ml absol. Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 d bei Raumtemp. gehalten, wobei sich die gelbe Farbe des Azoesters aufhellte. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb 1 als Feststoff zurück. Ausb. 5,20 g (92,2%). Farblose Kristalle mit Schmp. 176-178°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3460 s, 3220 st, 3080 s, 3020 m, 3000 st, 2950 m, 2880 s, 1755 st, 1730 st, 1635 s, 1590 m, 1520 st, 1480 m, 1465 m, 1440 st, 1435 st, 1385 m, 1370 m, 1315 st, 1290 m, 1230 st, 1215 st, 1200 st, 1170 m, 1160 s, 1120 st, 1105 m, 1080 m, 1050 st, 1010 m, 990 m, 935 s, 915 s, 870 s, 830 m, 780 m, 760 st, 750 st, 730 st, 695 st, 685 m, 615 s, 545 st, 515 st, 490 s, 465 s, 445 s cm<sup>-1</sup>.

 $\rm C_{18}H_{21}N_2O_5P$  (376,3) C: 56,19 (ber. 57,50); H: 5,40 (5,63); N: 7,71 (7,45); P: 8,63 (8,24)%. Mol.-Masse 376 (MS).

1-Diphenylphosphoryl-1,2-hydrazindicarbonsäure-dimethylester (2). 3,03 g

(15 mmol) Diphenylphosphinigsäure in 140 ml absol. Benzol wurden wie bei 1 mit 2,19 g (15 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 70 ml absol. Benzol umgesetzt. Nach 9 d wurde das Benzol i. Vak. abgezogen. Ausb. 4,79 g (91,7%). Farblose Nadeln mit Schmp. 214–216°C (aus Methylenchlorid/ Petroläther).

IR(KBr): 3450 s, 3170 st, 3065 m, 3005 m, 2960 m, 2875 s, 1745 st, 1725 st, 1635 s, 1590 m, 1515 m, 1480 m, 1435 st, 1325 st, 1225 st, 1225 st, 1200 st, 1160 s, 1120 st, 1105 m, 1080 m, 1050 m, 1030 s, 995 s, 960 s, 915 m, 830 m, 760 st, 745 st, 720 st, 690 st, 670 m, 615 s, 545 st, 525 st, 470 s cm<sup>-1</sup>.

 $C_{16}H_{17}N_2O_5P$  (348,3) C: 55,16 (ber. 55,22); H: 4,90 (4,92); N: 8,16 (8,05); P: 8,82 (8,90)%. Mol.-Masse 348 (MS).

2-Diphenylphosphoryl-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (3). 3,03 g Diphenylphosphinigsäure (15 mmol) in 140 ml absol. Benzol und 2,67 g (15 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester wurden wie bei 1 umgesetzt und die Reaktionslösung nach 6 d entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 4,89 g (85,8%). Farblose, sternförmige Kristalle mit Schmp. 247-249 °C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3190 st, 3060 s, 2990 m, 2940 s, 2900 s, 1735 st, 1590 m, 1515 m, 1490 st, 1450 m, 1435 st, 1385 s, 1360 s, 1345 s, 1330 s, 1310 m, 1290 m, 1230 st, 1195 st, 1180 st, 1115 st, 1100 st, 1070 m, 1045 m, 1035 m, 990 s, 940 m, 885 s, 860 s, 820 s, 760 m, 750 st, 725 st, 695 st, 685 st, 600 m, 540 st, 520 st, 460 m, 370 m,  $330 \text{ m cm^{-1}}$ .

 $C_{21}H_{21}N_2O_3P$  (380,4) C: 66,18 (ber. 66,31); H: 5,50 (5,56); N: 7,49 (7,36); P: 8,03 (8,14)%. Mol.-Masse 380 (MS).

1-Diphenylphosphoryl-1,2-diphenylhydrazin (4). 3,03 g (15 mmol) Diphenylphosphinigsäure in 140 ml absol. Benzol wurden wie bei 1 mit 2,73 g (15 mmol) Azobenzol in 70 ml absol. Benzol umgesetzt. Die entsprechende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nach 21 d lieferte 3,60 g (62,5%) 4. Farblose Nadeln mit Schmp. 218-220°C (aus heißem Benzol).

IR (KBr): 3250 st, 3110 s, 3060 s, 3020 m, 2960 s, 1600 st, 1490 st, 1435 st, 1310 m, 1270 m, 1225 m, 1190 st, 1180 st, 1120 st, 1100 m, 1070 m, 1030 m, 990 m, 940 st, 890 s, 870 s, 765 m, 745 st, 720 st, 685 st, 615 s, 590 m, 565 m, 535 st, 510 st, 470 s, 450 s cm<sup>-1</sup>.

 $C_{24}H_{21}N_2OP$  (384,4) C: 73,53 (ber. 74,98); H: 5,38 (5,50); N: 7,97 (7,28); P: 8,72 (8,05)%. Mol.-Masse 384 (MS).

1-[Diphenyl(thiophosphoryl)]-1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (5). Zu 2,18 g (10 mmol) Diphenylthiophosphinigsäure in 100 ml absol. Benzol wurden 1,74 g (10 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 50 ml absol. Benzol langsam unter Eiskühlung und Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 d bei Raumtemp. stehengelassen, wobei sich die Lösung entfärbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 3,80 g (96,9%) 5 erhalten. Farblose Kristalle mit Schmp. 107-108°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3260 st, 3060 s, 3040 s, 2980 m, 2930 s, 2910 s, 1755 st, 1730 st, 1710 st, 1650 s, 1525 st, 1480 m, 1460 m, 1435 st, 1390 m, 1365 st, 1310 st, 1245 st, 1210 st, 1180 m. 1165 m, 1100 st, 1070 m, 1050 m, 1025 s, 1005 m, 910 s, 865 s, 825 s, 770 s, 750 m, 725 st, 710 st, 690 m, 655 st, 630 s, 610 m, 520 st, 495 m, 470 s,  $445 \text{ s} \text{ cm}^{-1}$ .

 $C_{18}H_{21}N_2O_4PS$  (392,4) C: 53,99 (ber. 55,10); H: 5,39 (5,39); N: 7,43 (7,14); P: 8, 10 (7,89); S: 8,44 (8,17)%. Mol.-Masse 392 (MS).

1-[Diphenyl(thiophosphoryl)]-1,2-hydrazindicarbonsäure-dimethylester (6). 2,18g (10 mmol) Diphenylthiophosphinigsäure in 100 ml absol. Benzol wurden wie bei 5 mit 1,46 g (10 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in 50 ml absol. Benzol umgesetzt. Ausb. 3,40 g (93,4%). Büschelförmige, farblose Kristalle mit Schmp. 112-115 °C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3280 st, 3080 s, 3050 m, 3020 s, 2980 m, 2860 s, 1725 st, 1715 st, 1590 s, 1535 st1480 m, 1435 st, 1330 st, 1265 st, 1245 st, 1180 m, 1110 st, 1100 st, 1080 m, 1070 m, 1050 m, 1025 s, 1000 s, 970 s, 900 st, 820 m, 790 m, 760 st, 745 m, 735 st, 715 st, 680 st, 650 st, 615 m, 515 st, 490 st, 465 m,  $450 \text{ s} \text{ cm}^{-1}$ .  $C_{16}H_{17}N_2O_4PS$  (364,4) C: 52,06 (ber. 52,74); H: 4,49 (4,70); N: 7,22 (7,69); P: 7,95 (8,50); S: 8,20 (8,80)%. Mol.-Masse 364 (MS).

2-[Diphenyl(thiophosphoryl)]-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (7). 2,18 g (10 mmol) Diphenylthiophosphinigsäure in 40 ml absol. Benzol wurden wie bei 5 mit 1,78 g (10 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester in 40 ml absol. Benzol umgesetzt und die Reaktionslösung 2d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 3,10 g (78,3%) 7 erhalten. Sternförmige, farblose Kristalle mit Schmp. 146°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3240 st, 3060 s, 2980 m, 1740 st, 1595 m, 1590 m, 1515 m, 1490 m, 1485 m, 1445 m, 1440 m, 1390 s, 1370 s, 1310 s, 1280 m, 1230 st, 1180 st, 1160 m, 1100 st, 1045 m, 1035 m, 1000 s, 930 m, 885 s, 780 s, 750 st, 740 st, 715 st, 695 m, 690 m, 640 st, 615 m, 560 s, 525 st, 500 m, 460 s,  $440 \text{ m cm}^{-1}$ .

 $C_{21}H_{21}N_2O_2PS$  (396,4) C: 63,76 (ber. 63,62); H: 5,67 (5,34); N: 7,41 (7,07); P: 8,18 (7,81); S: 8,48 (8,09)%. Mol.-Masse 396 (MS).

1-[Diphenyl(thiophosphoryl)]-1,2-diphenylhydrazin (8). 2,18 g (10 mmol) Diphenylthiophosphinigsäure in 100 ml absol. Benzol wurden wie bei 5 mit 1,82 g (10 mmol) Azobenzol in 50 ml absol. Benzol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt und anschlie-Bend in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausb. 2,80 g (70,0%). Farblose, feinkristalline Substanz mit Schmp. 155-157 °C (aus Benzol/Ligroin).

IR (KBr): 3300 st, 3090 s, 3070 s, 2980 s, 1600 st, 1590 st, 1490 st, 1450 m, 1440 st, 1390 s, 1335 s, 1305 m, 1250 m, 1195 m, 1180 m, 1165 m, 1100 st, 1080 m, 1070 m, 1030 m, 1025 m, 1000 m, 815 st, 895 m, 880 m, 840 s, 825 s, 760 st, 745 st, 740 st, 730 m, 720 st, 710 st, 690 st, 640 st, 610 st, 560 m, 520 m, 510 m, 500 m, 485 m,  $440 \text{ s} \text{ cm}^{-1}$ .

 $C_{24}H_{21}N_2PS$  (400,5) C: 72,19 (ber. 71,97); H: 5,05 (5,28); N: 6,96 (6,99); P: 7,69 (7,73); S: 8,04 (8,00)%. Mol.-Masse 400 (MS).

1-Methoxyphenylphosphoryl-1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (9). 3,12 g (20 mmol) Phenylphosphonigsäure-monomethylester und 3,48 g (20 mmol)Azodicarbonsäure-diäthylester in 80 ml absol. Methylenchlorid wurden mit wenigen Tropfen einer äther. Lösung des Natriumsalzes der Phosphorverbindung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Nach eintägigem Erhitzen unter Rückfluß entfärbte sich die Lösung fast vollständig. Die organische Phase wurde mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein öliger, gelber Rückstand, der beim Digerieren mit Petroläther fest wurde. Ausb. 5,10 g (77,3%). Farblose Kristalle mit Schmp. 108-109°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3280 st, 3040 s, 2990 m, 2950 m, 2900 s, 1755 st, 1730 st, 1695 st, 1590 m, 1525 m, 1490 st, 1450 m, 1435 m, 1380 m, 1370 m, 1325 m, 1240 st, 1180 m, 1135 st, 1090 m, 1040 st, 1010 m, 990 m, 905 s, 850 s, 825 s, 800 m, 750 st, 710 st, 690 m, 630 m, 620 s, 590 s, 540 st cm<sup>-1</sup>.

 $C_{13}H_{19}N_2O_6P$  (330,3) C: 46,70 (ber. 47,28); H: 5,86 (5,80); N: 9,09 (8,48); P: 9,92 (9,38)%. Mol.-Masse 330 (MS)

1-Methoxyphenylphosphoryl-1,2-hydrazindicarbonsäure-dimethylester (10). 3,12 g (20 mmol) Phenylphosphonigsäure-monomethylester und 2,92 g (20 mmol) Azodicarbonsäuredimethylester wurden wie bei 9 beschrieben umgesetzt. Als Additionsprodukt wurde ein hochviskoses, farbloses Öl erhalten, das aufgrund geringfügiger Zersetzung bei der Destillation i. Hochvak. nicht analysenrein isoliert werden konnte. Sdp. 125–155 °C/0,02 Torr. Ausb. 4,20 g (69,5%).

IR (Film): 3280 st, 3040 m, 2960 st, 2860 m, 1740 st, 1640 m, 1590 m, 1530 st, 1440 st, 1370 st, 1320 st, 1230 st, 1210 st, 1140 st, 1070 st, 1020 st, 1000 m, 960 m, 900 m, 840 m, 800 st, 750 st, 700 st, 560 st, 520 m, 480 m, 430 s cm<sup>-1</sup>.

 $C_{11}H_{15}N_2O_6P$  (302,2) Mol.-Masse 302 (MS).

2-Methoxyphenylphosphoryl-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (11). 3,12 g (20 mmol) Phenylphosphonigsäure-monomethylester wurden wie bei 9 beschrieben mit 3,56 g (20 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester umgesetzt. Die Reaktion blieb unvollständig. Auch durch mehrfache Hochvakuumdestillation konnte 11 nicht vollständig von unverbrauchtem Azoester getrennt werden. Ausb. 5,00 g (74,8%). Rotes, viskoses Öl mit Sdp. 95-104 °C/0,02 Torr.

IR (Film): 3200 s, 3070 s, 2990 m, 2950 s, 2920 s, 1760 st, 1590 s, 1510 m, 1470 m, 1455 m, 1390 s, 1370 m, 1315 m, 1300 m, 1250 st, 1195 st, 1100 s, 1070 s, 1030 m, 1000 s, 975 m, 930 s, 900 s, 860 m, 780 m, 815 s, 690 m, 580 s, 560 s, 520 s,  $480 \text{ s} \text{ cm}^{-1}$ .

 $C_{16}H_{19}N_2O_4P$  (334,3) Mol.-Masse 334 (MS).

2-Diäthoxyphosphoryl-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure- äthylester (12). Eine Lösung von 19,94 g (112 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester und 15,45 g (119 mmol) Phosphorigsäure-diäthylester in 50 ml absol. Äther wurden tropfenweise mit einer äther. Lösung von 6 mmol des Natriumsalzes der Phosphorverbindung versetzt. Da die Reaktion unter starker Erwärmung des Reaktionsgemisches verlief, wurde mit Eis gekühlt. Anschließendes Erwärmen unter Rückfluß führte innerhalb eines Tages zu nahezu vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung. Die äther. Phase wurde mehrmals mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, über Kaliumcarbonat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 30,20 g (83,5%). Farbloses, viskoses Öl mit Sdp. 175–180 °C/0,01 Torr.

IR (Film): 3290 st, 3130 s, 3050 m, 3000 st, 2950 m, 2930 m, 2880 s, 1740 st, 1605 st, 1530 m, 1500 st, 1480 st, 1445 st, 1390 st, 1370 st, 1300 st, 1260 st, 1190 m, 1160 m, 1095 m, 1050 st, 1025 st, 980 st, 885 m, 835 m, 810 m, 800 st, 770 st, 750 st,  $690 \text{ st} \text{ cm}^{-1}$ .

 $C_{13}H_{21}N_2O_5P$  (316,3) C: 49,50 (ber. 49,36); H: 6,44 (6,69); N: 9,00 (8,86); P: 9,87 (9,79)%. Mol.-Masse 316 (MS).

1-Diäthoxyphosphoryl-1,2-diphenylhydrazin (13). 2,50 g (13,7 mmol) Azobenzol und 1,93 g (13,9 mmol) Phosphorigsäure-diäthylester wurden in 50 ml absol. Benzol wie bei 12 beschrieben umgesetzt. Auch bei mehrtägigem Erhitzen entfärbte sich das Reaktionsgemisch nicht vollständig. Es wurde wie bei 12 aufgearbeitet; das feste Additionsprodukt konnte allerdings nicht analysenrein gewonnen werden, da sich nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und Nebenprodukte nicht vollständig entfernen ließen. Ausb. 2,80 g (63,2%).

IR (KBr): 3280 m, 3060 m, 2990 st, 2940 m, 2910 m, 1720 s, 1600 st, 1490 st, 1480 st, 1450 st, 1390 m, 1370 m, 1250 st, 1220 st, 1165 m, 1100 m, 1065 st, 1020 st, 970 st, 880 s, 800 m, 780 st, 760 m, 740 m, 695 st, 550 m, 525 m cm<sup>-1</sup>.

 $C_{16}H_{21}N_2O_3P$  (320,3) Mol.-Masse 320 (MS).

2-Diphenylphosphino-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (14). Zu einer Lösung von 3,78 g (20,3 mmol) Diphenylphosphan in 50 ml sauerstoff- und wasserfreiem Äther wurde unter Stiekstoff sowie unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3,61 g (20,3 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester in 50 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Die rot gefärbte Reaktionsmischung wurde 5 d bei Raumtemp. gehalten und anschließend 2 d unter Rückfluß erhitzt. Da die Lösung noch nicht vollständig entfärbt war, wurde ein Überschuß von 0,55 g (14,5%) Diphenylphosphan zugegeben und erneut 1 d unter Rückfluß erhitzt. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. fiel 14 als Feststoff aus. Ausb. 1,90 g (25,7%). Büschelförmige, farblose Kristalle mit Schmp. 127-128 °C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3300 st, 3060 m, 3040 m, 3000 m, 2995 m, 2940 m, 2910 s, 1950 s, 1705 st, 1590 st, 1520 m, 1490 st, 1475 m, 1430 st, 1390 m, 1365 st, 1290 st, 1240 st, 1150 st, 1090 st, 1070 m, 1010 m, 990 m, 890 m, 845 s, 750 st, 740 st, 690 st, 710 s, 560 s, 510 st, 480 st, 470 st, 440 st, 380 m, 320 s cm<sup>-1</sup>.

 $C_{21}H_{21}N_2O_2P$  (364,4) C: 69,60 (ber. 69,22); H: 5,09 (5,81); N: 7,66 (7,69); P: 8,70 (8,50)%. Mol.-Masse 364 (MS).

1-Diphenylphosphino-1,2-diphenylhydrazin (15). Eine Lösung von 2,20 g (11,8 mmol) Diphenylphosphan und 2,15 g (11,8 mmol) Azobenzol in 25 ml sauerstoff- und wasserfreiem Benzol wurde unter Stickstoff und Zusatz von 0,23 ml Di-tert-butylperoxid in einem ringförmigen Glasgefäß, das über den Kühlmantel der Bestrahlungsapparatur geschoben war, 3,5 h mit einem 150-Watt-Hg-Hochdruck-Quarzbrenner bestrahlt. 15 war nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. nur im Gemisch mit nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen isolierbar und konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

 $C_{24}H_{21}N_2P$  (368,4) Mol.-Masse 368 (MS).

1-Dibutylphosphino-1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (16). Zu 1,20 g (8,2 mmol) Dibutylphosphan in 35 ml sauerstoff- und wasserfreiem Äther wurde eine äther. Lösung von 1,45 g (8,2 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester unter Stickstoff sowie unter Eiskühlung und Rühren langsam getropft. Ausfallender 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diäthylester wurde abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb 16 als viskoses Öl zurück. Bei der Destillation i. Hochvak. trat in geringem Maße Zersetzung auf, so daß keine analysenreine Probe erhalten werden konnte. Ausb. 1,10 g (41,5%). Farbloses, viskoses Öl mit Sdp. 105-115 °C/0,02 Torr.

IR (Film): 3 260 st, 2 980 st, 2 950 st, 2 890 st, 2 320 s, 1 800 m, 1 750 st, 1 700 st, 1 530 st, 1 480 m, 1 470 st, 1 450 m, 1 410 m, 1 380 m, 1 370 m, 1 340 m, 1 230 st, 1 150 st, 1 090 st, 1 050 st, 950 st, 900 m, 865 s, 800 m, 770 m, 650 m, 590 m cm<sup>-1</sup>.

 $C_{14}H_{29}N_2O_4P$  (320,4) Mol.-Masse 320 (MS)

2-Dibutylphosphino-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (17). 1,40 g

(9,6 mmol) Dibutylphosphan und 1,75 g (9,8 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester wurden in benzolischer Lösung wie bei 16 beschrieben umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 17 als Öl, das nicht anaylsenrein erhalten werden konnte, da bei der Destillation i. Hochvak. in geringem Maße Zersetzung auftrat. Ausb. 2,80 g (89,0%); Sdp.  $185-195 \,^{\circ}\text{C}/0,02$  Torr.

IR (Film): 3 220 m, 3080 m, 2980 st, 2940 st, 2890 st, 1725 st, 1600 m, 1580 s, 1530 s, 1490 st, 1460 m, 1405 m, 1380 m, 1270 st, 1230 st, 1170 st, 1120 m, 1090 m, 1070 m, 1040 m, 990 s, 920 m, 800 m, 740 st, 685 st cm<sup>-1</sup>.

 $C_{17}H_{29}N_2O_2P$  (324,4) Mol.-Masse 324 (MS).

1. Diphenylarsino -1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (18). Zu 2,30 g (10 mmol) Diphenylarsan in 70 ml sauerstoff- und wasserfreiem Äther wurden unter Stickstoff 1,74 g (10 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 70 ml des gleichen Lösungsmittels langsam unter Rühren und Eiskühlung getropft, wobei sich die Azokomponente sofort entfärbte. Erst kurz vor Beendigung der Reaktion blieb eine schwache Gelbfärbung der Reaktionslösung bestehen, die durch einen zusätzlichen Tropfen des Arsans beseitigt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. 18 war nur geringfügig mit 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diäthylester und Tetraphenyldiarsan verunreinigt. Ausb. 3,90 g (96,5%); farblose Kristalle mit Schmp. 73-76°C.

IR (KBr): 3 250 st, 3 040 m, 2 995 m, 2 900 s, 1750 st, 1695 st, 1525 st, 1475 m, 1440 s, 1430 m, 1380 s, 1360 s, 1240 st, 1150 s, 1105 s, 1070 m, 1060 m, 1020 m, 990 s, 895 s, 775 m, 745 st, 735 st, 720 m, 690 m, 660 s, 590 m, 545 s cm<sup>-1</sup>.

 $C_{18}H_{21}AsN_2O_4$  (404,3) C: 54,89 (ber. 53,47); H: 5,30 (5,23); As: 16,41 (18,53); N: 6,07 (6,93)%. Mol.-Masse 404 (MS).

1-Diphenylarsino-1,2-hydrazindicarbonsäure-dimethylester (19). 2,30 g (10 mmol) Diphenylarsan wurden mit 1,46 g (10 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester in der bei 18 beschriebenen Weise umgesetzt. Ausb. 3,70 g (98,4%); farblose, feinkristalline Substanz mit Schmp. 83-85 °C.

IR (KBr): 3300 st, 3070 m, 2970 s, 1745 st, 1710 st, 1535 st, 1480 m, 1470 s, 1440 m, 1435 st, 1430 m, 1320 m, 1260 st, 1190 m, 1080 m, 1065 st, 1020 m, 995 s, 960 s, 910 s, 795 s, 770 m, 745 st, 735 st, 710 st, 690 st, 665 s, 630 s, 610 s, 545 m, 480 st, 445 m cm<sup>-1</sup>.

 $C_{16}H_{17}AsN_2O_4$  (376,2) C: 52,33 (ber. 51,06); H: 4,70 (4,56); As: 19,27 (19,92); N: 7,30 (7,45)%. Mol.-Masse 376 (MS).

2-Diphenylarsino-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (20). 2,30 g (10 mmol) Diphenylarsan und 1,78 g (10 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester wurden in äther. Lösung wie bei 18 beschrieben umgesetzt. Nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung konnte lediglich verunreinigtes Additionsprodukt isoliert werden, das massenspektrometrisch identifiziert wurde.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>AsN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (408,3) Mol.-Masse 408 (MS).

2-Diäthylarsino-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (21). 3,30 g (24,6 mmol) Diäthylarsan wurden mit 4,40 g (24,7 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester wie bei 18 beschrieben umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein öliger, roter Rückstand zurück, der zum größten Teil aus der Verbindung 21 bestand, die massenspektrometrisch identifiziert wurde.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>AsN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (312,2) Mol.-Masse 312 (MS).

1-Diphenylstibino-1,2-hydrazindicarbonsäure-diäthylester (22). 3,10 g (11,2mmol) Diphenylstiban in 50 ml sauerstoff- und wasserfreiem Äther wurden bei --10°C und Lichtausschluß tropfenweise unter Stickstoff und Rühren mit 1,95 g (11,2 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 25 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Während zu Beginn der Umsetzung die Farbe des Azoesters unmittelbar nach seiner Zugabe verschwand, blieb gegen Ende der Reaktion die Gelbfärbung bestehen. Es wurde von wenig ausgefallenem 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diäthylester abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. blieb ein gelber Festkörper zurück, der neben 22 auch wenig nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und Produkte von Redoxreaktionen enthielt. 22 wurde massenspektrometrisch identifiziert.

 $\rm C_{18}H_{21}N_2O_4Sb$  (450,3) Mol.-Masse 450 (MS, bezogen auf  $^{121}Sb).$ 

2-Diphenylstibino-2-phenyl-1-hydrazincarbonsäure-äthylester (23). 3,10 g (11,2 mmol) Diphenylstiban und 1,99 g (11,2 mmol) Phenylazocarbonsäure-äthylester wurden wie bei 22 beschrieben umgesetzt. Neben 23, dessen Nachweis massenspektrometrisch erfolgte, lagen wenig nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und Produkte von Redoxreaktionen vor.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Sb (454,3) Mol.-Masse 454 (MS, bezogen auf <sup>121</sup>Sb).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für die gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung der IR-Spektren danken wir den Herren Dipl.-Chem. G. BORMANN und Dipl.-Chem. J. JACOB, für die Aufnahme der Massenspektren Frau Dr. T. FEHÉR und Frau W. KUNST.

# Literatur

[1] 52. Mitteilg.: K.-H. LINKE u. H. G. KALKER, Z. anorg. allg. Chem. 432, 193 (1977).

- [2] K.-H. LINKE u. H. J. GÖHAUSEN, Chem. Ber. 106, 3438 (1973).
- [3] K.-H. LINKE, W. BRANDT U. H. J. GÖHAUSEN, Chem. Ber. 106, 707 (1973).
- [4] K.-H. LINKE u. H. J. GÖHAUSEN, Chem. Ber. 104, 301 (1971), und dort zitierte Lit.
- [5] D. C. MORRISON, J. Org. Chem. 23, 1072 (1958).
- [6] N. KREUTZKAMP, Naturwissenschaften 47, 497 (1960); Dissertation K. F. STORCK, Marburg 1961; Dissertation G. HAIN, Berlin 1956.
- [7] P. MESSINGER, Arch. Pharm. (Weinheim) 304, 842 (1971).
- [8] K.-H. LINKE u. W. BRANDT, Angew. Chem. 87, 671 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. 14, 643 (1975).
- [9] S. G. WARREN, Angew. Chem. 80, 649 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. 7, 606 (1968).

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K.-H. LINKE und Dr. W. BRANDT, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., D-5000 Köln 41, Greinstr. 6