

## Ylidenmalonitrilphosphine $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$

Von K. ISSLEIB und H. SCHMIDT [1]

Halle/Saale, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

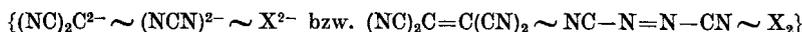
*Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet*

**Inhaltsübersicht.** Ylidenmalonitrilphosphine der allgemeinen Formel  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$  ( $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{PRR}'$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$ ) lassen sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen aus  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CXCl}$  ( $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Cl}, \text{NH}_2$ ) und prim. oder sek. Phosphinen bzw. deren monosubstituierten Alkali- sowie Trimethylsilylderivate herstellen. Sowohl Synthese als auch Eigenschaften der Ylidenmalonitrilphosphine werden mit den Sauerstoffanaloga des Typs  $\text{O}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$  verglichen und IR-, NMR- sowie massenspektroskopisch charakterisiert.

### Ylidenmalonitrilphosphines $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$

**Abstract.** Ylidenmalonitrilphosphines of the general formula  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$  ( $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{PRR}'$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{H}$ ) are prepared under different conditions from  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{Alkyl}, \text{Cl}, \text{NH}_2$ ) and prim. or sek. phosphines and their monosubstituted alkali or trimethylsilyl derivatives respectively. The synthesis as well as the behaviour of  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$  are compared with the corresponding oxygen analogues of the type  $\text{O}=\text{C}(\text{X})\text{PRR}'$ . The structure of the title compounds are elucidated by investigation of their mass, i.r., and n.m.r. spectra.

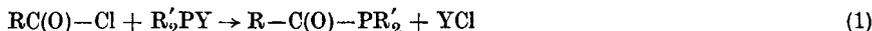
Das Reaktionsverhalten einander entsprechender sauerstoff- und dicyan-methylensubstituierter Verbindungen [2], was einer „O- $\sim(\text{NC})_2\text{C}$ -Analogie“ und damit allgemein einem Chalkogenid- bzw. Chalkogenkonzept



folgt [3], zeigt auch anhand zahlreicher organischer Unsetzungen, daß die Ylidenmalonitrilgruppe als pseudochalkogenhomologe Carbonylfunktion  $\{(\text{NC})_2\text{C}=\text{C} \langle \sim \text{O}=\text{C} \rangle\}$  aufzufassen ist [4]. Im Zusammenhang mit Arbeiten über Carbonsäurephosphide  $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{PR}_2$  [5], Thiocarbamoylphosphine  $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{PR}_2$  [6] und einem Hinweis über die Darstellung des Kohlensäure-bis-diphenylphosphids  $\text{O}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$  [7], schienen Synthesen entsprechender Ylidenmalonitrilphosphine und Vergleich der Eigenschaften dieser Substanzklassen im Sinne der Pseudochalkogenkonzeption von Interesse.

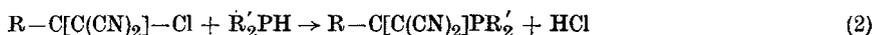
### Alkylidenmalonitrilphosphine

Carbonsäurephosphide bilden sich nach Gl. (1) entweder aus Alkaliphosphiden [8] bzw. Silylphosphinen [9] oder PH-funktionellen Phosphinen [10] und Carbonsäurechloriden.



R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl, Aryl, H; Y = Na, K, SiMe<sub>3</sub>, H.

Während die Übertragung dieser Reaktion auf die Bildung der Alkyldenmalonitrilphosphine unter Einsatz der Alkaliphosphide nur dunkle Öle liefert, deren IR-spektroskopische Charakterisierung Nebenreaktionen an den Cyanogruppen anzeigt, gelingt die Darstellung, wenn sek. Phosphine direkt mit ( $\alpha$ -Chloralkylden)-malonitrilen die auch als Pseudochalkogencarbonsäurechloride aufzufassen sind, nach Gl. (2) umgesetzt werden.



1-3

	R	R'
1	Me	Ph
2	Et	Ph
3	EtOCO	Ph

Dabei werden 1-3 in Ether ohne Hilfsbase oder in THF unter Zusatz von Triethylamin gebildet. Das im Falle des Einsatzes von Phenylphosphin zu erwartende Derivat, z. B. von 1, wie  $\text{CH}_3\text{C}-[\text{C}=(\text{CN})_2]\text{PPh}$ , läßt sich wohl <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch (-37 ppm/t, 220 Hz) nachweisen, aber nicht vom gleichzeitig mitgebildeten  $\{\text{CH}_3\text{C}-\text{C}(\text{C}=\text{CN})_2\}_2\text{PPh}$  (+23 ppm) und Ausgangsphosphin  $\text{PhPH}_2$  (-128 ppm/t) isolieren. Nach destillativer Abtrennung der Nebenprodukte bleibt ein gelbes Öl zurück, das nach kurzer Zeit verharzt. Der Einsatz sek. aliphatischer Phosphine zeigt, nach orientierenden Versuchen, einen Gl. (2) entsprechenden Reaktionsverlauf. Als weitere geeignete Methode zur Darstellung von 1-3 oder anderen Derivaten dieser Art mit tert. Phosphinphosphor erweist sich die Spaltung der polaren P-Si-Bindung in  $\text{R}'_2\text{P}-\text{SiMe}_3$  durch Pseudochalkogencarbonsäurechloride.

Außer 1-3 können nach dieser Methode durch Umsatz bissilylierter Phosphine, hier auch nur den P-phenylvertreter eingesetzt, mit 2 Äquivalenten  $\text{R-C[C(CN)}_2\text{]-Cl}$  die bis-substituierten Phosphine (4, 5) in guten Ausbeuten gewonnen werden (Gl. (3)).



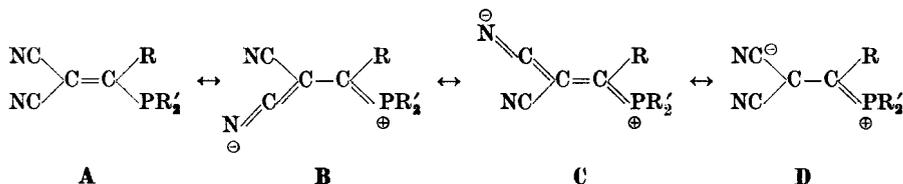
4, 5

4 R = Me; 5 R = Et

1-5 fallen nach Umkristallisieren als intensiv gelb- bis rosafarbige, luftstabile und kristalline Feststoffe an. Mit Methyljodid wird eine Quartärsalzbildung nicht beobachtet. 1 kann z. B. ohne Zersetzung oder Oxydation des Phosphinphosphor aus Eisessig an der Luft umkristallisiert werden. Da für das Sauerstoffanaloge zu 1, das Essigsäurediphenylphosphid  $\text{Me-CO-PPh}_2$ , sowohl Oxydation als auch Quartärnisierung mit Alkylhalogeniden glatt ablaufen [8], ist für das Phos-

phoratom in **1** eine verringerte Nucleophilie zu diskutieren. Im  $\text{Me}-\text{CO}-\text{PPh}_2$  erfolgt außerdem durch Umsetzung mit Phenylhydrazin Substitution unter Freisetzung von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{H}$ . Die mit **1** unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion liefert lediglich die Ausgangskomponenten zurück.

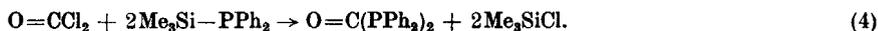
**2–5** zeigen ein analoges Reaktionsverhalten wie **1**. Demzufolge sind hinsichtlich der Reaktivität von **1–3** die Grenzstrukturen **B–D** gemäß



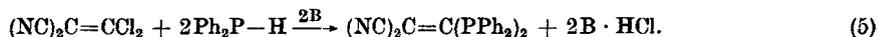
von Bedeutung, wobei für **4** und **5** analoges zu diskutieren ist. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von **1–5** liegen mit +4 bis 23 ppm im Bereich tert. Phosphinphosphors. Im Falle des Austausches eines Phenylrestes durch die Alkylidenmalonitrilgruppe (**4, 5**) erfolgt infolge des erhöhten  $-\text{M}$ -Effektes eine Tieffeldverschiebung der P-Resonanzsignale.

#### Ylidenmalonitril-bis-phosphine

Die Umsetzung von Phosphorwasserstoff mit Phosgen liefert ein Polymerprodukt, obwohl die analytische Zusammensetzung eine Formulierung gemäß  $\text{O}=\text{C}(\text{PH}_2)_2$  rechtfertigt [11]. Spätere Versuche zur Darstellung von „Phosphaharnstoffen“ durch Reaktion von Alkaliphosphiden mit  $\text{O}=\text{CCl}_2$  führten lediglich zur Bildung von Diphosphinen unter  $\text{CO}$ -Freisetzung [8]. BECHER und LANGER [7] gelang dann aber die Darstellung des Kohlensäure-bis-diphenylphosphids in Form eines gelben luft- und temperaturempfindlichen Feststoffes durch Umsetzung von Phosgen mit Diphenyl-trimethylsilylphosphin bei tiefen Temperaturen (Gl. (4)).



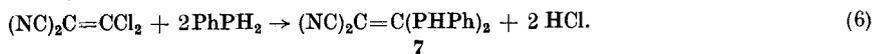
Das Pseudochalkogenhomologe zum  $\text{O}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$  entsteht, wenn gem.-Dichlor-dicyanoethylen,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$  (Pseudochalkogenphosgen), mit Diphenylphosphin in Gegenwart einer Base gemäß Gl. (5) umgesetzt wird.



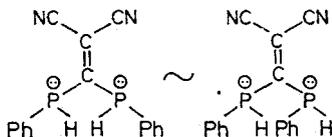
6

**6** fällt nach chromatographischer Reinigung als kanariengelber kristalliner Feststoff an und ist relativ luftstabil. Im Verlauf der Umkristallisation aus Ethanol tritt jedoch Zersetzung ein. Der entsprechende P–H-funktionelle Vertreter zu **6** entsteht, wenn mit Phenylphosphin in Ether bei tiefer Temperatur und ohne Base

gearbeitet wird (Gl. (6)).



Das farblose 1,1-Dicyan-2,2-bis-phenylphosphino-ethylen (7) ist im kristallinen Zustand einige Zeit haltbar, in Lösung hingegen tritt bereits bei Raumtemperatur Zersetzung ein. Die spektroskopischen Befunde der Lösung (IR: Verschwinden der  $\nu_{\text{CN}}$ -Banden;  $^{31}\text{P}$ -NMR: Abbau der P—H-Dubletts, Ausbildung eines Singuletts im Bereich tert. Phosphine) machen eine Polyaddition, möglicherweise durch HCl-Spuren katalysiert, wahrscheinlich. Im Massenspektrum von 7 werden neben dem Molpeak auch höhere Bruchstücke gefunden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 7 zeigt zwei Dubletts gleicher Intensität bei  $-34,5$  und  $-36,0$  ppm, die P—H-Kopplungskonstanten von 225 Hz aufweisen. Das Auftreten zweier Dubletts ist auf das Vorliegen eines Diastereomerengemisches gemäß

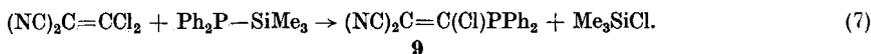


zurückzuführen.

7 reagiert mit Benzoylchlorid unter Acylierung an beiden Phosphoratomen zu  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}[\text{PPh}(\text{COPh})]_2$  (8).

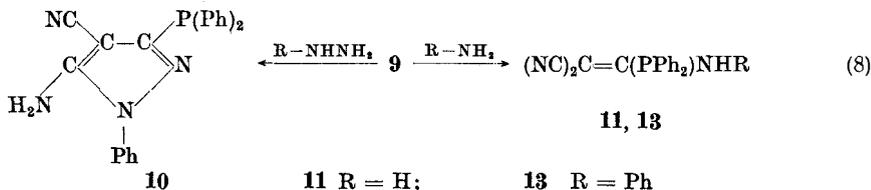
#### $\alpha$ -Chlor-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (9)

Durch stufenweisen Halogenaustausch am gem.-Dichlorodicyanoethylen bei der Umsetzung mit Diphenyl-trimethylsilylphosphin entsteht nach Gl. (7) das  $\alpha$ -Chlor-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (9).



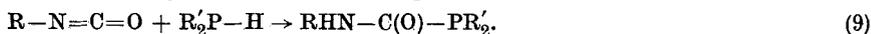
Für diese Verbindung ist ein Sauerstoffhomologes nicht bekannt. 9 fällt im Verlauf der Darstellung in Ether als gelber feinkristalliner Feststoff aus, der sich bei Versuchen der Umkristallisation zersetzt.

Zweitersubstitution mit Aminen bzw. Ammoniak führt zur Bildung von  $\alpha$ -Amino-ylidenmalonitrilphosphinen (11, 13), mit Phenylhydrazin hingegen erfolgt Ringschluß zum 5-Amino-4-cyan-1-phenyl-3-diphenylphosphinopyrazol (10).



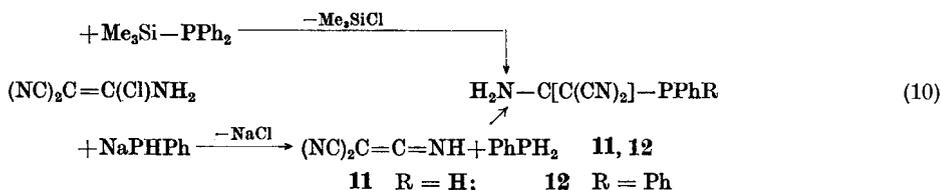
#### $\alpha$ -Amino-ylidenmalonitril-phosphine (Pseudochalkogencarbamoylphosphine)

Gewöhnlich werden Carbamoylphosphine durch Addition von Phosphinen an  $\text{HOCN}$  oder org. Isocyanate nach Gl. (9) gebildet [12].

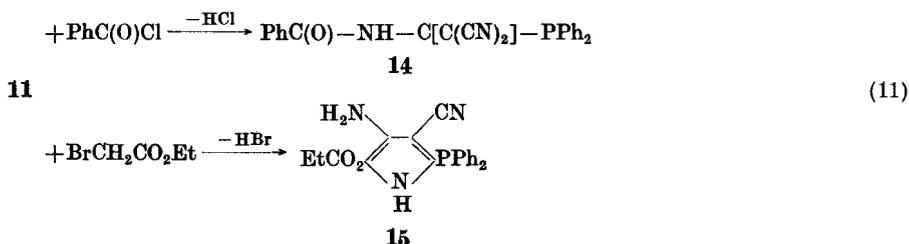


Eine Umsetzung von  $\text{PH}_3$  mit Isocyansäure führt nur zum dreifach substituierten Phosphin  $(\text{H}_2\text{NCO})_3\text{P}$ ; P-H-funktionelle Zwischenstufen können hierbei nicht nachgewiesen werden. Dieser experimentelle Befund wird mit Zunahme der Nucleophilie am Phosphor infolge „Carbamoylsubstitution“ erklärt [13]. Carbamoylphosphine weisen im Vergleich zu Carbonsäurephosphiden eine wesentlich größere Hydrolysebeständigkeit auf.

Die den Carbamoylphosphinen entsprechenden  $\alpha$ -Amino-ylidenmalonitrilphosphine  $\text{RHN}-\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]-\text{PRR}'$  (**11–13**) entstehen entweder aus **9** und Aminen nach Gl. (8) oder durch Umsetzung des 1-Amino-1-chlor-2,2-dicyanoethylens mit silylierten oder metallierten Phosphinen (Gl. (10)).



Da im Falle des Einsatzes von  $\text{NaPPh}_2$  eine Zweitsubstitution von **11** infolge eines durchaus möglichen Metall-Wasserstoff-Austausches unterbleibt, ist anzunehmen, daß die Reaktion über die basenkatalysierte Addition des Phosphins an intermediäre gebildetes Dicyanoketenimin verläuft. Erwartungsgemäß zeigen **11–13** übliche Reaktionen der Amingruppierung. Stellvertretend seien die Umsetzungen von **11** mit Carbonsäurechlorid und Bromessigester, wobei im ersten Fall das N-Acylderivat (**14**) und im zweiten unter Ringschluß ein heterocyclisch substituiertes tert. Phosphin (**15**) entstehen (Gl. (11)).



## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten werden unter Argon und Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt. Für die Aufnahmen der Massenspektren dient ein Varian CH-8, für die der NMR-Daten ein Varian HA 100 D 15 (Standard: TMS int. für  $^1\text{H}$ -NMR;  $\text{P}_4\text{O}_6$  ext. für  $^{31}\text{P}$ -NMR, Verschiebungen auf 85% ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  umgerechnet), wobei positives Vorzeichen für Tieffeldlage bezüglich Standard steht. Zu IR-Aufnahmen wird ein UR 20 und für die UV-VIS-Spektren in Benzol ein Beckman DK 2A verwendet.

Die Ylidenmalonitrilphosphine **1–7**, **9**, **11–13** werden nach folgenden allgemeinen Methoden dargestellt; Einzeldaten vgl. Tab. 1.

Methode A — aus  $\text{R}-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-\text{Cl}$  mit  $\text{R} = \text{Me}$  [14],  $\text{Et}$  [15],  $\text{EtCO}_2$  [16],  $\text{Ph}_2\text{PH}$  oder  $\text{Cl}$  [18] und  $\text{Et}_3\text{N} - 10$  mmol  $\text{R}-\text{C}(\text{C}(\text{CN})_2)-\text{Cl}$  in 20 ml THF werden unter Rühren bei  $-10^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus 1,86 g (10 mmol) Diphenylphosphin in 20 ml THF getropft. Nach 1 Stunde werden

Tabelle 1 Einzeldaten zur Darstellung der Ylidenmalonitrilphosphine  $(NC)_2C=C(X)PPhR$  1–15 und deren spektroskopische Daten

Nr. Ver- bindung	X	R	Me- thode d. Th.	Ausb. in %	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Gew.	MS m/e
1	Me	Ph	A	86	111	$C_{17}H_{13}N_2P$ 275,7	276
			B	72			
			C	75			
2	Et	Ph	A	62	76,5	$C_{18}H_{15}N_2P$ 290,3	290
3	EtOCO	Ph	C	61	77	$C_{19}H_{15}N_2O_2P$ 334,3	334
4	Me	MeC    C(CN) <sub>2</sub>	C	74	152	$C_{16}H_{11}N_4P$ 290,2	290
5	Et	EtC    C(CN) <sub>2</sub>	C	45	75	$C_{18}H_{15}N_4P$ 318,3	318
6	P $\begin{matrix} \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{Ph} \end{matrix}$	Ph	A	65	103	$C_{28}H_{20}N_2P_2$ 446,4	446
7	P $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{Ph} \end{matrix}$	H	B	71	84 (Zers.)	$C_{16}H_{12}N_2P_2$ 294,2	294
8	P $\begin{matrix} \diagup \text{Ph} \\ \diagdown \text{COPh} \end{matrix}$	COPh	A	—	187	$C_{30}H_{20}N_2O_2P_2$ 502,4	502
9	Cl	Ph	C	69	—	$C_{16}H_{10}ClN_2P$ 296,6	296 298
10	—	—	—	—	184—186	$C_{22}H_{16}N_3P$ 368,3	368
11	NH <sub>2</sub>	Ph	C	—	203	$C_{16}H_{12}N_3P$ 277,2	277
12	NH <sub>2</sub>	H	C	65	141	$C_{10}H_8N_3P$ 201,1	201
13	N $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{Ph} \end{matrix}$	Ph	—	71	176	$C_{22}H_{16}N_3P$ 353,3	353
14	N $\begin{matrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{COPh} \end{matrix}$	Ph	—	73,5	274	$C_{23}H_{16}N_3OP$ 381,3	381
15	—	—	—	—	138	$C_{20}H_{18}N_3OP$ 363,3	363

Analysendaten		IR $\text{cm}^{-1}$		Spektroskopische Daten			$^{31}\text{P-NMR}$ ppm/Hz
ber. N	gef. P	$\nu_{\text{C=N}}$	sonst.	UV $\lambda_{\text{max}}/\epsilon \cdot 10^{-3}$ nm/(l/cm · mol)	$^1\text{H-NMR}$ ppm/Hz		
10,16	11,04	2210	—	332/1,71	2,11/4(d) 3 H	4(s)	
9,72	11,21				7,40 (m) 10 H		
9,65	10,67	2210	—	338/0,83	0,88/6(t) 3 H	7(s)	
9,59	10,33	2220			2,45/6(q) 1 H		
					2,52/6(q) 1 H		
					7,36/ (m) 10 H		
8,38	9,26	2225	1730	349/n.best.	—	—	
8,01	9,64		(C=O)				
19,30	10,67	2230	—	487/0,156	2,38/5(d) 6 H	23(s)	
19,18	10,73				7,50 (m) 5 H		
17,60	9,73	2225	—	—	1,02/5(t) 6 H	—	
17,39	9,61				2,62/5(q) 1 H		
					2,70/5(q) 1 H		
					7,38 (m) 5 H		
6,28	13,87	2210	—	370/3,48	—	10(s)	
6,35	13,05						
9,52	21,06	2210	2305	315/4,65	4,24/225(m)	—34,5/225(d)	
9,21	21,16		(P—H)		6,68/225(m)	—36,0/225(d)	
5,58	12,33	2215	1670	353/0,51	—	30(s)	
5,12	12,46		(C=O)				
9,44	10,44	2215	—	343/0,81	—	10(s)	
9,19	9,55						
15,21	8,41	2225	1640	—	—	—	
15,71	8,56		(NH <sub>2</sub> )				
15,16	11,17	2210	1660	303/2,66	—	— 3,5(s)	
14,97	11,41		(NH <sub>2</sub> )				
20,89	15,40	2205	—	—	—	—46/230(d)	
20,74	15,35						
11,89	8,77	2210	3240	308/1,23	—	—	
12,39	9,06	2220	(N—H)				
11,02	8,12	2215	1760	333/1,75	—	—	
10,70	8,08		(C—O)				
11,57	8,52	2220	1760	—	—	—	
11,47	8,38		(C=O)				

1,01 g (10 mmol) Triethylamin in 15 ml THF zur Reaktionslösung getropft, vom Hydrochlorid abgesaugt (G3) und i. Vak. eingengt. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhält man kristalline Feststoffe.

Methode B — aus  $R-(C=C(CN)_2)-Cl$  und Diphenylphosphin (Phenylphosphin) — Äquivalente Mengen der Ausgangskomponenten werden in Ether bei  $-78^\circ C$  vereinigt. Unter Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Der dabei ausfallende kristalline Feststoff wird auf einer Fritte gesammelt und mit wenig Ether gewaschen.

Methode C — aus  $R-(C=C(CN)_2)-Cl$  und  $Ph_2P-SiMe_3$  [17] — Die berechneten Mengen der Ausgangsverbindungen werden in Ether bei  $-78^\circ C$  zusammengegeben. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur fallen kristalline Feststoffe an, die wie üblich aufgearbeitet werden.

Darstellung von **1–3** nach A, B oder C.

Darstellung von **4, 5** nach C, wobei zwei mol  $R-(C=C(CN)_2)-Cl$  pro mol  $Ph-P(SiMe_3)_2$  eingesetzt werden.

Darstellung von **6** nach A, wobei zwei mol  $Ph_2P-H$  pro mol  $(NC)_2C=CCl_2$  [18] eingesetzt werden. Reinigung durch Chromatographie über eine 60 cm-Säule mit  $Al_2O_3$ , Aktivitätsstufe I neutral des VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, als Eluiermittel dient Acetonitril.

Darstellung von **7** nach B; Reaktionstemperatur bei  $-20^\circ C$ .

Ylidenmalonitril-bis-(benzoyl-phenylphosphin) (**8**), 2,4 g (17,0 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid in 25 ml THF werden bei  $0^\circ C$  zu einer Lösung von 2,5 g (8,5 mmol) **7** in 30 ml THF getropft. Nach 1 Stunde gibt man zur Reaktionslösung 1,7 g (17 mmol) Triethylamin in 25 ml THF, trennt vom Hydrochlorid (G3) ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Nach Umkristallisation aus 15 ml Methanol fällt **8** als hellgelber Feststoff an.

$\alpha$ -Chlor-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (**9**) nach C; Cl: 12,11 (ber. 11,95)%.

5-Amino-4-cyan-1-phenyl-3-diphenylphosphinopyrazol (**10**): Zu einer Lösung aus 6,14 g (20,6 mmol) **9** in 80 ml THF werden unter Rühren und Eiskühlung 4,51 g (41,7 mmol) Phenylhydrazin getropft. Nach 1 Stunde wird vom Hydrochlorid abgetrennt (G3) und das Filtrat i. Vak. eingengt. Den so erhaltenen Rückstand kristallisiert man aus 50 ml Methanol um und erhält **10** in Form goldgelber Kristalle.

$\alpha$ -Amino-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (**11**) nach C; — aus **9** und Ammoniak — Bei Raumtemperatur wird getrockneter Ammoniak in eine etherische Suspension von **9** geleitet, vom ausgefallenen Ammoniumchlorid über eine Fritte G3 abgetrennt und eingengt. Der dabei anfallende Feststoff wird aus Nitromethan umkristallisiert, Schmp.  $203^\circ C$ .

— aus Natrium-diphenylphosphid und  $(NC)_2C=C(Cl)NH_2$  [19] — In einem 500 ml-Dreihalskolben, versehen mit Rückfluß, Rührer und Schlenktropftrichter, werden 12,75 g (100 mmol) 1-Amino-1-chlor-2,2-dicyanoethylen in 250 ml THF gelöst. Zur Lösung tropft man Natrium-diphenylphosphid in 120 ml THF (hergestellt aus 2,3 g Natrium und 18,6 g Diphenylphosphin (je 100 mmol)). Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch geringfügig, die Farbe des zugegebenen Phosphids verschwindet sofort. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine Fritte G3, beschichtet mit Kieselgur, vom NaCl abgetrennt. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und **11** aus Pyridin umkristallisiert.

$\alpha$ -Amino-ylidenmalonitril-phenylphosphin (**12**) nach C; — aus  $(NC)_2C=C(Cl)NH_2$  und Natrium-phenylphosphid — Zu einer Lösung aus 20,27 g (159 mmol)  $(NC)_2C=C(Cl)NH_2$  in 250 ml THF läßt man eine Natrium-phenylphosphidlösung — hergestellt aus 17,50 g (159 mmol) Phenylphosphin und 3,65 g (159 mmol) Natrium in 200 ml THF — unter starkem Rühren tropfen. Es wird kurze Zeit unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlung Natriumchlorid durch Filtration (G3/Kieselgur) abgetrennt. Nach Einengen der Lösung wird **12** aus Isopropanol umkristallisiert; Ausb. 20 g (62,5% d. Th.).

$\alpha$ -N-Phenyl-amino-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (**13**). Analog **11** durch Umsatz von 5,93 g (20 mmol) **9** in 100 ml Ether mit 3,72 g (40 mmol) Anilin in 100 ml Ether. Nach Filtration wird i. Vak. eingengt und der Rückstand aus 80 ml Nitromethan umkristallisiert; Ausb. 5 g (71% d. Th.).

$\alpha$ -N-Benzoyl-amino-ylidenmalonitril-diphenylphosphin (**14**). 2,91 g (10,5 mmol) **11**, 1,4 g (10 mmol) Benzoylchlorid und 60 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Methanol aufgenommen. Das dabei ausfallende **14** wird abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert; Schmp. 274°C, Ausb. 2,8 g (73,5% d. Th.).

3-Amino-4-cyan-2-ethoxycarbonyl-5-diphenylphosphinopyrrol (**15**) Zu einer Lösung aus 1,6 g (41,0 mmol) Kalium in 50 ml tert.-Butanol in 130 ml THF werden 11,37 g (41,2 mmol) **11** gegeben und 6,85 g (41,0 mmol) Bromessigsäureethylester in 20 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 30 min unter Rückfluß gekocht, filtriert (G4/Kieselgur) und zur Trockne eingengt. Durch Umkristallisation aus 30 ml n.-Butanol erhält man ein hellrotes Pulver, Schmp. 138°C.

## Literatur

- [1] H. SCHMIDT, Teil der Dissertation, Univ. Halle 1979.
- [2] K. WALLENFELS, *Chimia* **20**, 303 (1966).
- [3] H. KÖHLER, B. EICHLER u. R. SALEWSKI, *Z. anorg. allg. Chem.* **379**, 183 (1970).
- [4] K. WALLENFELS, K. FRIEDRICH, J. RIESER, W. ERTEL u. H. THIEME, *Angew. Chem.* **88**, 311 (1976).
- [5] K. ISSLEIB, KR. MOHR u. H. SONNENSCHNIG, *Z. anorg. allg. Chem.* **408**, 266 (1974); K. ISSLEIB u. O. LÖW, *Z. anorg. allg. Chem.* **346**, 241 (1966).
- [6] K. ISSLEIB u. H. HARZFELD, *Chem. Ber.* **97**, 3430 (1964).
- [7] H. J. BECHER u. E. LANGER, *Angew. Chem.* **85**, 910 (1973).
- [8] K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, *Chem. Ber.* **92**, 3183 (1959).
- [9] H. J. BECHER, D. FENSKE u. E. LANGER, *Chem. Ber.* **106**, 117 (1973).
- [10] K. ISSLEIB u. R. KÜMMEL, *Z. Naturforsch.* **B 22**, 784 (1967).
- [11] G. CUNEO, *Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend.* **32**, II, 230 (1923).
- [12] S. A. BUCKLER, *J. Org. Chem.* **24**, 1460 (1959).
- [13] G. P. PAPP u. S. A. BUCKLER, *J. Org. Chem.* **31**, 588 (1966).
- [14] K. FRIEDRICH, *Angew. Chem.* **79**, 980 (1967).
- [15] Analogievorschrift zu [14] Sdp. 96–98°C/14 mm Hg.
- [16] Analogievorschrift zu [14] Sdp. 94°C/5 mm Hg.
- [17] R. APPEL u. K. GEISLER, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- [18] A. B. MCKUSICK, *J. Org. Chem.* **32**, 1941 (1967).
- [19] E. ALLENSTEIN, *Chem. Ber.* **96**, 3230 (1963).

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1978.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. ISSLEIB und Dr. H. SCHMIDT, Sektion Chemie d. Univ.,  
DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16