

## Zur Kenntnis des Diphenylthiophosphinsäurehydrazids

Von H.-J. JAHNS und L. THIELEMANN

**Inhaltsübersicht.** Diphenylthiophosphinsäurehydrazid wird durch Reaktion von Diphenylthiophosphinsäurechlorid mit Hydrazinhydrat erhalten. Es ist thermisch labil; Erhitzen über 80°C führt zum N,N'-Bis-[diphenylthiophosphinyl]-hydrazin, das auch aus Hydrazinhydrat und Diphenylthiophosphinsäurechlorid erhalten wird. IR-Spektrum und Eigenschaften werden beschrieben.

### On Diphenyl Thiophosphinyl Hydrazide

**Abstract.** Reaction of diphenyl thiophosphinyl chloride with hydrazine hydrate yields diphenyl thiophosphinyl hydrazide. Heating this above 80°C leads to the formation of N,N'-bis-[diphenyl thiophosphinyl]-hydrazide, which has also been prepared by reaction of hydrazine hydrate and diphenyl thiophosphinyl chloride. IR-spectra and properties are described.

Während das Diphenylphosphinsäurehydrazid (I) schon seit längerem bekannt ist<sup>1)</sup>, sind von seinem Thioanalogen, dem Diphenylthiophosphinsäurehydrazid (II), bislang erst wenige N-substituierte Derivate hergestellt worden, obwohl der erste Vertreter eines Thiophosphinsäurehydrazids, das Ditolythiophosphinsäure-N-phenylhydrazid von MICHAELIS bereits 1901 synthetisiert wurde<sup>2)</sup>.

So beschrieb ARBUSOW<sup>3)</sup> die Synthese des N',N'-Diphenylderivates aus Diphenylthiophosphinsäurechlorid und N,N-Diphenylhydrazin, STEININGER<sup>4)</sup> stellte analog aus Benzhydrazid bzw. Diphenylphosphinsäurehydrazid das N'-Benzoyl- bzw. N'-Diphenylphosphinylderivat her, während NIELSEN<sup>5)</sup> das N',N'-Dimethylderivat aus Diphenyl-N',N'-dimethylhydrazino-phosphin und Schwefel erhielt.

### Darstellung und Eigenschaften

Analog zur Darstellung von I läßt sich II in glatter, schwach exothermer Reaktion aus dem Säurechlorid und 85proz. Hydrazinhydrat in Äthanol

<sup>1)</sup> N. KREUZKAMP u. H. SCHINDLER, Arch. Pharmaz. **293**, 296 (1960).

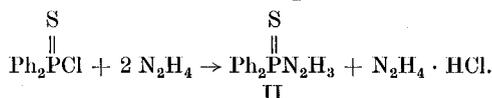
<sup>2)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **315**, 67 (1901).

<sup>3)</sup> A. E. ARBUSOW, Doklady Akad. Nauk. SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **147**, 839 (1962).

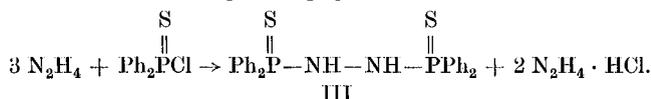
<sup>4)</sup> E. STEININGER, Mh. Chem. **97**, 383 (1966).

<sup>5)</sup> R. P. NIELSEN u. H. SISLER, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 753 (1963).

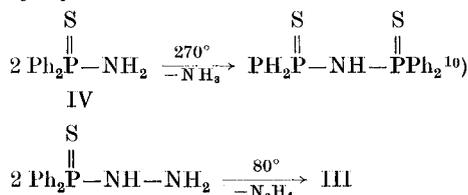
gewinnen, wenn man das Hydrazin zum Säurechlorid zutropft. II fällt in farblosen Kristallen vom Schmp. 76–78 °C aus.



Verfährt man bei der Zugabe der Komponenten in umgekehrter Reihenfolge, so entsteht II nur in untergeordnetem Maße. Vorwiegend wird dabei N,N'-Bis-[diphenylthiophosphinyl]-hydrazin (III) gebildet. Es kristallisiert in farblosen hexagonalen Plättchen vom Schmp. 204 °C und ist wenig löslich auch in heißem Äthanol, gut dagegen in DMF und Benzol.



II besitzt nur eine geringe Löslichkeit in kaltem Äthanol, löst sich dagegen in Benzol und Dioxan. Thermisch ist es im Gegensatz zu I, das erst bei Temperaturen um 270 °C unter Hydrazinabspaltung und Bildung des trimeren Diphenylphosphinsäurenitrils und Diphenylphosphinsäure zerfällt<sup>4)</sup>, wenig stabil. 2 Mole II gehen beim Erhitzen über den Schmp. ähnlich wie das Phosphorsäurediphenylesterhydrazid<sup>6)7)</sup> und Thiophosphinylamid<sup>8)9)</sup> unter Abspaltung von 1 Mol der Stickstoffbase in das entsprechende N,N'-Bisphosphorylhydrazin — in diesem Fall III — bzw. das Imid über:



Im Gegensatz zu IV, das bereits bei Raumtemperatur mit starken Basen Salze bildet<sup>11)</sup>, ist II mit Natriumhydrid nicht deprotonierbar, vielmehr zeigt es wie das Phosphorsäurediphenylesterhydrazid schwach basische Eigenschaften.

## Reaktionen

Mit Aldehyden, Ketonen und Senfölen bildet II bereits bei wenig erhöhter Temperatur in kurzer Zeit und in guten Ausbeuten Diphenylthiophosphinyl-

<sup>4)</sup> F. EPHRAIM u. M. SACKHEIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3416 (1911).

<sup>7)</sup> R. KLEMENT u. K. O. KNOLLMÜLLER, Chem. Ber. **93**, 834 (1960).

<sup>8)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **326**, 129 (1903).

<sup>9)</sup> R. R. HOLMES u. I. A. FORSTER, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 380 (1963).

<sup>10)</sup> R. A. SHAW u. E. H. M. IBRAHIM, Angew. Chem. **79**, 575 (1967).

<sup>11)</sup> A. SCHMIDTFETER u. H. GROEGGER, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 106 (1966).

hydrazone bzw. -thiosemicarbazide, die an anderer Stelle im Zusammenhang mit weiteren phosphorylierten Hydrazonen und Thiosemicarbaziden näher beschrieben werden<sup>12)</sup>). Gegenüber alkylierenden Agentien sollte II als bifunktionelles System fungieren, da einerseits Thiophosphinylamide bevorzugt am S-Atom alkyliert werden<sup>13)</sup>, andererseits mit dem noch schwach basischen endständigen N-Atom des Hydrazinrestes ein weiteres, für einen elektrophilen Angriff geeignetes Zentrum zur Verfügung steht. Es führten jedoch alle Versuche, II mit Alkyljodid mit und ohne Basenzusatz sowohl in aprotischen Lösungsmitteln (absolutem Dioxan, DMF oder überschüssigem Äthyljodid) als auch in Äthanol bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C und mit Reaktionszeiten zwischen 3 Stdn. und 10 Tagen umzusetzen, zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Vielmehr entstanden in allen Fällen durch Parallel- und Folgereaktionen komplexe, schwer auftrennbare Gemische, aus denen u. a. neben restlichem II das Thermolyseprodukt III isoliert werden konnte. III entstand in einigen Fällen schon bei Temperaturen um 50°C. Bemerkenswert ist das Auftreten geringer Mengen Äthylmercaptan. Dies spricht für eine partielle S-Alkylierung (vgl.<sup>15)</sup>). Die S-Alkylierung erfordert offenbar Temperaturen über 80°C und relativ lange Reaktionszeiten. Sie tritt vor allem dann auf, wenn die Möglichkeit zur N-Alkylierung z. B. durch Hydrazonbildung nicht mehr gegeben ist. So konnte bei der Reaktion von II mit Phenacylbromid und bei der Umsetzung von Benzaldehyddiphenylthiophosphinylhydrazon mit Äthyljodid unter anderem Diphenylphosphinsäure als Solvolyseprodukt eines S-alkylierten Phosphoniumsalzes isoliert werden. Eine N-Alkylierung ist andererseits nicht auszuschließen, da in einigen Fällen Äthylhydrazin nachgewiesen werden konnte. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob eine Alkylierung des Hydrazins vor oder nach einem P—N-Bindungsbruch erfolgte. Zwar konnte kein thiophosphinyliertes Alkylhydrazin isoliert werden, während eine P—N-Bindungsspaltung durch das Auftreten von Diphenylthiophosphinsäure und Hydrazinhydrojodid erwiesen ist. Andererseits aber wurde über eine leichte P—N-Bindungsspaltung beim Diphenylthiophosphinsäure-N', N'-dimethylhydrazid nicht berichtet<sup>5)</sup>).

### Infrarotspektren

Das IR-Spektrum von II weist die charakteristischen Schwingungen des Phenylrestes in den für monosubstituiertes Benzol bekannten Lagen auf.

<sup>12)</sup> H. J. JAHNS, G. DÜX u. L. THIELEMANN, J. prakt. Chem., im Druck.

<sup>13)</sup> A. SCHMIDTPETER, B. WOLF u. K. DÜLL, Angew. Chem. **77**, 737 (1965).

<sup>14)</sup> W. A. HART u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 617 (1965).

<sup>15)</sup> J. BOEDEKER, Vortrag auf der Chemie-Dozenten-Tagung der Chem. Ges. d. DDR, Jena 1972; Publikation in Vorbereitung.

Ebenso treten die für an tetrakoordinierten Phosphor gebundene Phenylreste charakteristischen starken Absorptionen bei 1440 und 1100  $\text{cm}^{-1}$  auf<sup>14</sup>). Zwei breite, mittelstarke Banden bei 3240 und 3195  $\text{cm}^{-1}$  sowie eine bei 3342  $\text{cm}^{-1}$  sind N—H-Valenzschwingungen zuzuordnen und sprechen für Assoziation. Kennzeichnend für II ist ein Dublett zwischen 650 und 600  $\text{cm}^{-1}$ , das nach Befunden von BOEDEKER<sup>15</sup>) durch die P=S-Valenzschwingung in Thiophosphinylamidsystemen hervorgerufen wird. Es ist auch in den Spektren aller Kondensationsprodukte von II mit Carbonyl- und heteroanalogen Carbonylverbindungen zu finden. Absorptionen zwischen 2600 und 2400  $\text{cm}^{-1}$ , die einer SH-Valenzschwingung entsprechen<sup>16</sup>)<sup>17</sup>), fehlen im IR-Spektrum von II; das Vorliegen einer Thiol-Imid-Struktur für II ist somit ausgeschlossen.

Das IR-Spektrum von III ist dem von II sehr ähnlich; die für II zugeordneten Banden treten mit den zu erwartenden Intensitätsänderungen auf.

### Experimentelles

Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Gerät UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Die Schmp. wurden auf dem Mikroskopheiztisch nach BOETIUS bestimmt.

Diphenylthiophosphinsäurehydrazid (II). 5,0 g (20 mMol)  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$  werden unter Eiskühlung und Rühren zu 2,75 g (44 mMol) 85proz. Hydrazinhydrat in 20 ml Äthanol getropft. Der farblose Niederschlag wird nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur abgesaugt und mehrmals zur Entfernung von Hydrazinhydrochlorid mit Wasser gewaschen.

Schmp. 76—78°C (aus Äthanol); Ausb. 3,5 g (70,5% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{PS}$  (248,3) C: 57,93 (ber. 58,05); H: 4,82 (5,28); N: 11,07 (11,28)%.

N,N'-Bis-[diphenylthiophosphinyl]-hydrazin (III). a) Aus  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$ : Zu 5,0 g (20 mMol)  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$  in 20 ml Äthanol werden unter Eiskühlung und Rühren 2,75 g (44 mMol) 85proz. Hydrazinhydrat getropft. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit 50 ml heißem Äthanol extrahiert und der Rückstand aus DMF umkristallisiert. Man erhält 1,35 g (17,5% d. Th.) III in Form hexagonaler Plättchen, Schmp. 204°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (464,7) C: 61,79 (ber. 62,06); H: 5,17 (4,78)%.

Aus den äthanolischen Extrakten kristallisieren 0,5 g II.

b) aus II: 863 mg II erhitzt man bis zur Gewichtskonstanz (etwa 6 Std.) auf 80°C. Der Rückstand wird mit 50 ml kaltem Äthanol extrahiert und aus DMF kristallisiert. Ausbeute 276 mg (33,4% d. Th.), Schmp. 204°C, Misch-Schmp. mit dem aus  $\text{Ph}_2\text{PSCl}$  erhaltenen Produkt ohne Depression.

Berlin, Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1972.

Anshr. d. Verf.: Dr. H.-J. JAHNS und Dipl.-Chem. L. THIELEMANN  
Sektion Chemie d. Univ. Berlin  
DDR-104 Berlin, Invalidenstr. 42

<sup>14</sup>) G. ALLEN u. R. O. COLCLOUGH, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3912.

<sup>17</sup>) W. KUCHEN, K. STROHNBERG u. I. METTEN, Chem. Ber. **96**, 1733.