

## HELLMUT HOFFMANN und RAINER GRÜNEWALD

Phosphororganische Verbindungen, XXIII<sup>1)</sup>

## Zur Umsetzung von „Phosphobenzol“ mit Alkylhalogeniden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

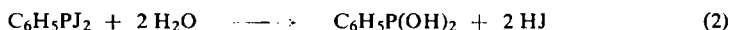
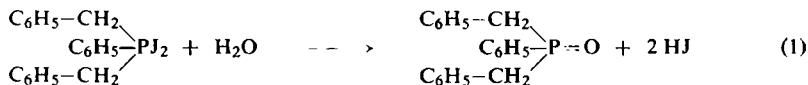
(Eingegangen am 18. Juli 1960)

Phosphobenzol (I) reagiert mit Alkylhalogeniden je nach den Reaktionsbedingungen unter vollständiger oder teilweiser Aufspaltung der P—P-Bindungen. Als Produkte der vollständigen Spaltung entstehen Phosphoniumsalze, Phosphindihalogenide (R<sub>3</sub>PX<sub>2</sub>) und Halogenphosphine (RPX<sub>2</sub>). Bei nur teilweiser Alkylierung können Diphosphinderivate gefaßt werden.

Das von H. KÖHLER und A. MICHAELIS entdeckte Phosphobenzol<sup>2)</sup> ist auf Grund der Mol.-Gewichtsbestimmungen von W. KUCHEN und H. BUCHWALD<sup>3)</sup> als Tetraphenyl-cyclotetraphosphin aufzufassen. Es besitzt nach Formel I freie Elektronenpaare am Phosphor und zeigt demzufolge in mancher Hinsicht ein phosphinähnliches Reaktionsverhalten<sup>3)</sup>. Besonders charakteristisch für Phosphine ist ihre leichte Alkylierbarkeit. Es war daher von Interesse, das Verhalten von I gegenüber Alkylhalogeniden zu untersuchen.

Wie die Versuche zeigten, setzt sich I mit Alkylhalogeniden bereits unter relativ milden Bedingungen um. Das Reaktionsergebnis ist einerseits vom Alkylhalogenid, andererseits von der Temperatur abhängig.

Bei 2stündigem Kochen von I mit Benzyljodid in benzolischer Lösung tritt vollständige Umsetzung ein. Als Reaktionsprodukte konnten nach hydrolytischer Aufarbeitung Phenyl-tribenzyl-phosphoniumjodid, Phenyl-dibenzyl-phosphinoxid und Phenylphosphonigsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(OH)<sub>2</sub>, isoliert werden. Letztere sind als Hydrolyseprodukte von Phenyl-dibenzyl-phosphindijodid (Gl. 1) und Phenylidijodphosphin (Gl. 2) aufzufassen.

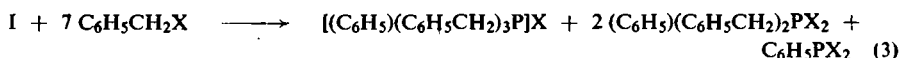


(Als Hydrolyseprodukt von Phenyl-benzyl-trijodphosphor konnte auch eine kleine Menge Phenyl-benzyl-phosphinsäure isoliert werden). Zu einem analogen Ergebnis führt unter etwas verschärften Bedingungen die Umsetzung mit Benzylchlorid.

<sup>1)</sup> XXII. Mittell.: L. HORNER und P. BECK, Chem. Ber. 93, 1371 [1960].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 807 [1877]. <sup>3)</sup> Chem. Ber. 91, 2296 [1958].

Das Mol.-Verhältnis Phosphindihalogenid/Phosphoniumsalz beträgt etwa 2:1. Es verschiebt sich, da Phosphindihalogenide mit Alkylhalogeniden zu Phosphoniumsalzen reagieren<sup>4)</sup>, bei verlängerter Reaktionsdauer zu Gunsten des letzteren. Das Ergebnis der Benzilylierung von I wird, wenn man hiervon absieht, durch Gl. (3) beschrieben:



Ein etwas anderes Resultat wird bei der Umsetzung von I mit Methyljodid (bzw. Äthyljodid) erzielt. Es zeigt sich, daß hierbei nur 5 Mol Methyljodid pro Mol I reagieren. Bei hydrolytischer Aufarbeitung erhält man 1 Mol Trimethyl-phenylphosphoniumjodid und 1 Mol Dimethyl-phenyl-phosphinoxyd, ferner Phenylphosphonigsäure und Phenylphosphin. Extrahiert man vor der Hydrolyse das Gemisch der Reaktionsprodukte mit Benzol, so kann man einen benzollöslichen Stoff mit folgenden Eigenschaften abtrennen:

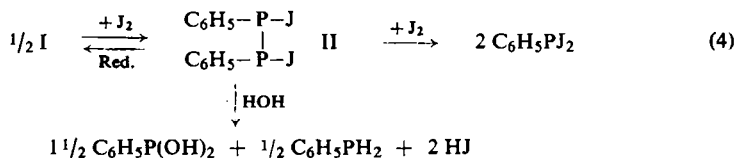
1. Durch die sehr leicht eintretende Hydrolyse wird er in Phenylphosphonigsäure, Phenylphosphin und HJ gespalten.

2. Durch Einwirkung von Jod wird eine destillierbare Flüssigkeit erhalten. Diese zerfällt bei der Hydrolyse praktisch quantitativ in Phenylphosphonigsäure und HJ im Mol.-Verhältnis 1:2 und wird daher als Phenyldijodphosphin angesprochen, das bisher nur als Hydrojodid<sup>5)</sup> bekannt war (vgl. Gl. 2).

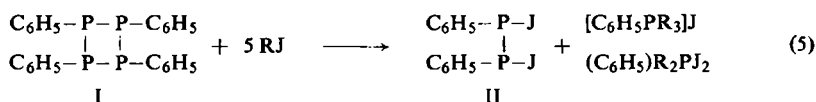
3. Bei der Reduktion mit Diäthylphenylphosphin bildet sich I.

4. Der Stoff ist identisch mit dem Produkt der Einwirkung von 4 Grammatomen Jod auf ein Mol I.

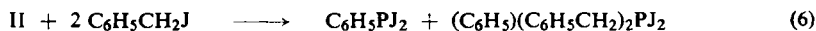
Auf Grund dieser Eigenschaften fassen wir den Stoff als Diphenyl-dijod-diphosphin (II) auf. Dessen Bildung aus I und Jod, sowie die beschriebenen Umsetzungen werden durch die Gleichungen (4) verdeutlicht:



Die Umsetzung von I mit Methyl- und Äthyljodid wird dann durch Gl. (5) erfaßt:



II wird unter den angewandten Reaktionsbedingungen von Methyljodid nicht angegriffen. Mit Benzyljodid hingegen reagiert es leicht zu Phenyldijodphosphin und Phenyl-dibenzyl-phosphindijodid (Gl. 6), die nach hydrolytisch-oxydierender Aufarbeitung als Phenylphosphonsäure bzw. Phenyl-dibenzyl-phosphinoxyd erscheinen.

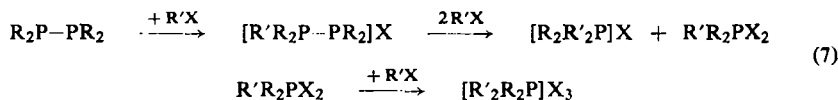


<sup>4)</sup> H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 [1960].

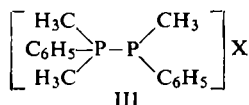
<sup>5)</sup> A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 181, 265 [1876].

Man kann daher annehmen, daß auch bei der Benzylisierung von I intermediär II gebildet wird, welches jedoch unter den Reaktionsbedingungen sofort nach Gl. (6) weiterreagiert. Gl. (3) ergibt sich demgemäß durch Kombination von Gl. (5) und (6).

Diese Befunde lassen vermuten, daß auch das nach Gl. (5) gebildete Trialkyl-phenyl-phosphoniumjodid und Dialkyl-phenyl-phosphindijodid durch alkylierende Spaltung eines diphosphinartigen Zwischenproduktes entstanden sein könnten. Nach ISSLEIB und Mitarb.<sup>6)</sup>, sowie nach der XXI. Mitteil.<sup>4)</sup> dieser Reihe vollzieht sich die Alkylierung von Diphosphinen in folgenden Schritten, wobei der Grad der Alkylierung von den Reaktionsbedingungen sowie von der Art des Diphosphins und des Alkylierungsmittels abhängt:



Hiernach könnten also die bei der Methylierung von I auftretenden Endprodukte, Trimethyl-phenyl-phosphoniumjodid und Dimethyl-phenyl-phosphindijodid, durch weitere Alkylierung eines Zwischenproduktes III gebildet worden sein.

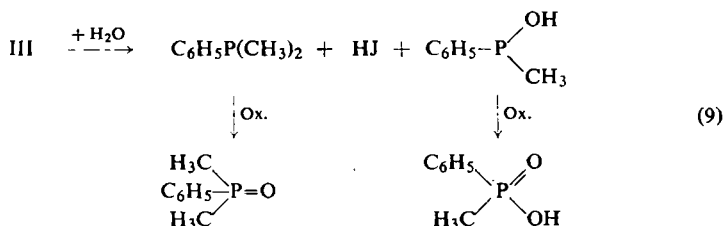


Hinweise auf das Auftreten von III erhält man, wenn man I mit Methyljodid bei Raumtemperatur umsetzt. Auch in diesem Falle bildet sich II, das auf Grund seiner Benzol-löslichkeit abgetrennt werden kann. Im benzolschwerlöslichen Anteil befindet sich jedoch neben unterschüssigem Trimethyl-phenyl-phosphoniumjodid und Dimethyl-phenyl-phosphindijodid ein weiterer Stoff, welcher die für III erwarteten Eigenschaften besitzt. Dies geht aus folgenden Umsetzungen hervor:

1. Bei der Einwirkung von Benzyljodid bildet sich Methyl-phenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid:



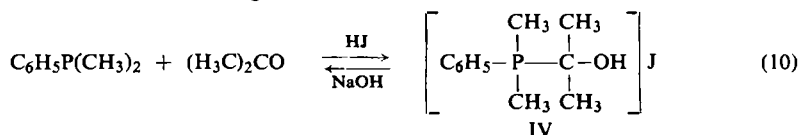
2. Bei der Methanolyse entsteht Dimethyl-phenyl-phosphin-hydrojodid, bei der alkalischen Hydrolyse und Oxydation Dimethyl-phenyl-phosphinoxyd und Methyl-phenyl-phosphinsäure:



Die Reinisolierung von III gelang wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit und der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften der Nebenprodukte bisher nicht. Bei der Umkristallisation von III aus Aceton wurde eine phosphoniumsalzartige Verbindung

<sup>6)</sup> K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 [1959].

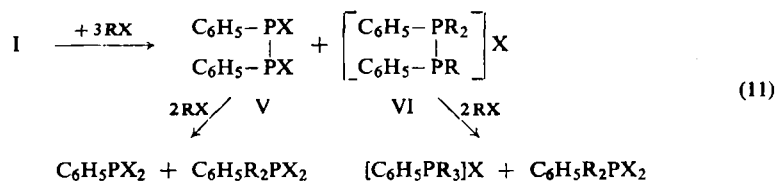
erhalten, welche sich als identisch mit dem aus Dimethyl-phenyl-phosphin, Aceton und HJ dargestellten  $\alpha$ -Hydroxyphosphoniumsalz IV erwies. Auf Alkalizusatz zerfällt IV in Umkehr seiner Bildung:



(Über die analoge Bildung von Phosphoniumsalzen aus Triphenylphosphin, Aldehyden und Säuren ist kürzlich berichtet worden<sup>7)</sup>.)

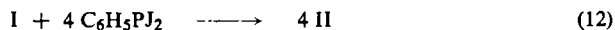
Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so kann man vom Verlauf der Alkylierung von I das folgende noch lückenhafte Bild entwerfen:

Durch Einwirkung von 3 Moll. Alkylhalogenid werden unter Aufspaltung des P-Vieringes zwei Bruchstücke mit gepaartem Phosphor gebildet (V und VI):



VI wird durch weitere Alkylhalogenideinwirkung in Trialkyl-phenyl-phosphoniumhalogenid und Dialkyl-phenyl-phosphindihalogenid übergeführt. V ist wesentlich beständiger als VI und reagiert unter den untersuchten Bedingungen nur mit Benzylhalogeniden, wobei Phenyldihalogenphosphin und Phenyl-dibenzyl-phosphindihalogenid gebildet wird.

Über den Mechanismus der Bildung von V und VI können noch keine Aussagen gemacht werden. Erwähnt sei, daß II (= V mit X = J) auch aus Phenyldijodphosphin und I gebildet werden kann:



Eine weitere Klärung kann von der Untersuchung kernsubstituierter Derivate von I, sowie von der Umsetzung von I mit Dihalogeniden erwartet werden<sup>8)</sup>.

Herrn Professor HORNER sind wir für das fördernde Interesse, welches er der vorliegenden Arbeit entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche mit Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) sowie mit Phosphorhalogenverbindungen wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen.

Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Benzyljodid: 4.7 g (10.0 mMol) I, dargestellt nach I. c.<sup>9)</sup>, werden mit 16.5 g Benzyljodid (Überschuß) in 30 ccm Benzol 2 Stdn.

<sup>7)</sup> H. HOFFMANN, Angew. Chem. 72, 77 [1960].

<sup>8)</sup> Bei der Umsetzung von Diphosphinen mit Dihalogeniden entstehen heterocyclische Verbindungen. Hierüber sowie über die wahrscheinlich ebenfalls zu Heterocyclen führende Umsetzung von I mit Acrylnitril soll an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>9)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958].

unter Rückfluß erhitzt, wobei die Lösung rotbraun wird und ein Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert; 5,9 g (11,6 mMol) *Phenyl-tribenzyl-phosphoniumjodid* (106% d. Th. nach Gl. 3). Schmp. 199–201°.

$C_{27}H_{26}PJJ$  (508.4) Ber. J 25.02 Gef. J 25.37

Beim Eindampfen der rotbraunen benzolischen Lösung verbleibt ein Rückstand, der mit Methanol heftig reagiert und unter Entfärbung in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird in der Hitze durch langsame Zugabe von Wasser ein farbloser Niederschlag ausgefällt, der nach dem Erkalten abfiltriert wird.

(Das Filtrat enthält Phenylphosphonigsäure; Schmp. und Misch-Schmp. 81–83°<sup>9)</sup>.)

Der Niederschlag wird zweimal mit *n* NaOH, der etwas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugefügt ist, ausgezogen. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert, 5,5 g (18 mMol) *Phenyl-dibenzyl-phosphinoxid* (83% d. Th., bez. auf Gl. 3); Schmp. und Misch-Schmp. 180–181°<sup>10)</sup>.

Der alkalische Auszug liefert nach Einengen und Ansäuern 250 mg *Phenyl-benzyl-phosphonsäure* (1,1 mMol); Schmp. und Misch-Schmp. 183–184°. Vergleichsprobe hergestellt aus Phenyl-dibenzyl-phosphinoxid nach l. c.<sup>11)</sup>.

$C_{13}H_{13}O_2P$  (232.1) Ber. P 12.95 Gef. P 13.35

*Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Benzylchlorid*: 8,7 g (20 mMol) I werden mit 21,0 g (165 mMol) Benzylchlorid im Bombenrohr 92 Stdn. auf 130° erhitzt. Das zähe Reaktionsgemisch löst man mit Methanol vorsichtig aus dem Rohr heraus und läßt der Methanollösung solange Äther zutropfen, bis sich die zunächst rein ausfallenden Kristalle verkleben. Dann wird filtriert und mit Äthylacetat gewaschen. Es hinterbleiben 7,1 g (17 mMol) *Phenyl-tribenzyl-phosphoniumchlorid* (85% d. Th. nach Gl. 3). Schmp. und Misch-Schmp. 127–128°<sup>12)</sup>.

Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in verd. Natronlauge gekocht, bis das überschüss. Benzylchlorid hydrolysiert ist. Der dabei gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 12,6 g (41,1 mMol) *Phenyl-dibenzyl-phosphinoxid* (103% d. Th. nach Gl. 3). Schmp. und Misch-Schmp. 180–181°<sup>10)</sup>.

Das Filtrat vom Phosphinoxid wird mit HCl angesäuert und eingeengt; dabei scheiden sich 1,8 g (12,7 mMol) *Phenylphosphonigsäure* ab (63,5% d. Th. nach Gl. 3). Schmp. und Misch-Schmp. 82–84°<sup>9)</sup>.

(In der Mutterlauge können nach Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch 2,9 mMol *Phenylphosphonsäure* (14,5% d. Th.) nach A. MICHAELIS<sup>5)</sup> als Eisensalz bestimmt werden.)

*Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Methyljodid bei 80°*: Eine Lösung von 8,2 g (19 mMol) I in 20 ccm Benzol wird mit 19 g (134 mMol) Methyljodid im Bombenrohr 7 Stdn. auf 80° erhitzt. Danach werden Benzol und überschüss. Methyljodid entfernt. Der Rückstand (21,4 g, entsprechend einer Aufnahme von 4,9 Mol Methyljodid pro Mol I) wird vorsichtig in wenig Methanol gelöst und durch Zugabe von Äthylacetat 5,7 g (20,4 mMol) *Trimethyl-phenyl-phosphoniumjodid* (107% d. Th. nach Gl. 5) ausgefällt. Schmp. und Misch-Schmp. 235–239°<sup>13)</sup>.

Das Filtrat der Fällung wird eingedampft und der Rückstand in konz. Natronlauge gelöst. Aus der Lösung lassen sich mit Chloroform 2,5 g (16,4 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphinoxid* (86,4% d. Th. nach Gl. 5) extrahieren. Schmp. und Misch-Schmp. 107–109°; HgCl<sub>2</sub>-Addukt Schmp. 162–164° (Zers.)<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 [1926].

<sup>11)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 64 [1958].

<sup>12)</sup> L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

<sup>13)</sup> G. W. FENTON und CH. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1929, 2342.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen 2.9 g (20.5 mMol) *Phenylphosphonigsäure* aus (72% d. Th. nach Gl. 5 und 4). Schmp. und Misch-Schmp. 82–84°<sup>5</sup>).

*Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Äthyljodid*: Eine Lösung von 7.8 g (18 mMol) I in 30 ccm Benzol wird mit 20.0 g (127 mMol) Äthyljodid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol heiß extrahiert.

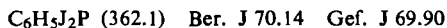
Im Extrakt scheiden sich beim Abkühlen 6.2 g (13.2 mMol, 73% d. Th.) *Diphenyl-dijod-diphosphin (II)* aus. Schmp. und Misch-Schmp. 178–180°.

Der Extraktionsrückstand wird aus Methanol/Äther umkristallisiert: 4.9 g (15.2 mMol) *Triäthyl-phenyl-phosphoniumjodid* (84% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 137–138°<sup>5</sup>).

*Darstellung von Diphenyl-dijod-diphosphin (II) aus Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) und Jod*: In den Siedekolben einer Extraktionsapparatur wird eine Lösung von 12.6 g I (29 mMol) in 60 ccm Benzol gegeben und eine Glasfaserhülle mit 14.7 g (58 mMol) Jod beschickt. Man erhitzt so lange, bis alles Jod aus der Hülle gelöst ist. Anschließend wird das Benzol weitgehend abdestilliert, der Rückstand abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. verbleiben 26.2 g *Diphenyl-dijod-diphosphin (II)* (96% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Benzol, Toluol oder Chlorbenzol Schmp. 178–180°.



*Umsetzung von Diphenyl-dijod-diphosphin (II) mit Jod*: 6.2 g (13.2 mMol) II werden in 50 ccm Benzol mit 3.35 g (13.2 mMol) Jod umgesetzt, wie vorstehend beschrieben. Dabei geht alles Diphenyl-dijod-diphosphin in Lösung. Die Lösung wird eingengt und destilliert, 7.6 g *Phenyldijodphosphin* (79% d. Th.). Sdp.<sub>1.3</sub> 145–147°. Die Verbindung ist tiefrot und bei Raumtemperatur flüssig.



Bei der Hydrolyse von 4.2 g (11.6 mMol) Phenyldijodphosphin entstanden 1.5 g *Phenylphosphonigsäure* (91% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 82–84°<sup>5</sup>).

*Hydrolyse von II*: 6.2 g (13.2 mMol) II werden mit 5 ccm Wasser aufgeköcht. Dabei gehen die orangefarbenen Kristalle in Lösung und starker Geruch nach Phenylphosphin tritt auf. Beim Abkühlen scheiden sich 2.2 g (80.6% d. Th.) *Phenylphosphonigsäure* aus, Schmp. und Misch-Schmp. 83–84°<sup>5</sup>).

*Reduktion von Diphenyl-dijod-diphosphin (II) zu Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I)*: 3.4 g (7.2 mMol) II in 40 ccm Benzol werden mit 1.7 g (10 mMol) Diäthylphenylphosphin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der entstehende gelbliche Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat eingengt und mit Äther versetzt. Nach einigen Tagen ist I g I auskristallisiert (64% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 148–150°<sup>9</sup>).

*Umsetzung von Diphenyl-dijod-diphosphin (II) mit Benzyljodid*: 10 g (21.2 mMol) II werden mit 50 ccm Benzol und 13 g (60 mMol) Benzyljodid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Methanol aufgenommen und durch Zugabe von *n* NaOH ein farbloser Niederschlag ausgefällt, aus dem durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser 5.8 g (19 mMol) *Phenyl-dibenzyl-phosphinoxid* (90% d. Th. nach Gl. 6) gewonnen werden. Schmp. und Misch-Schmp. 179–181°<sup>10</sup>).

Aus dem alkalischen Filtrat fallen beim Ansäuern 0.240 g (ca. 1 mMol) *Phenyl-benzyl-phosphinsäure* aus. Schmp. und Misch-Schmp. 182–184°.

Die verbleibende saure Lösung wird mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, das ausgefallene Jod durch Wasserdampfdestillation entfernt und die *Phenylphosphonsäure* nach A. MICHAELIS<sup>5</sup>) als Eisensalz ausgefällt: 3.5 g (5.6 mMol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>·2.5 H<sub>2</sub>O, entsprechend 16.8 mMol Phenylphosphonsäure (80% d. Th. nach Gl. 6).

Bei 3stdg. Kochen unter sonst gleichen Bedingungen wurden aus 15 mMol Diphenyl-dijod-diphosphin (II) erhalten: 4.5 mMol *Phenyl-tribenzyl-phosphoniumjodid*, 9.8 mMol *Phenyl-dibenzyl-phosphinoxyd* und 14 mMol *Phenylphosphonsäure*.

*Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Methyljodid bei 20°*: Eine Lösung von 13 g (30 mMol) I in 70 ccm Benzol wird mit 30 g (210 mMol) Methyljodid versetzt. Nach 4 Tagen hat sich ein Kristallgemisch abgeschieden, das mit Benzol heiß extrahiert wird; aus dem Extrakt scheiden sich beim Abkühlen orangefarbene Nadeln ab, 12.2 g (26 mMol) *Diphenyl-dijod-diphosphin* (II) (86.8% d. Th. nach Gl. 11). Schmp. und Misch-Schmp. 177—179°.

Ungelöst bleiben gelbliche Kristalle (10.5 g). Bei diesen handelt es sich offenbar um ein Gemisch (A) von Trimethyl-diphenyl-diphosphonium(1+)-jodid (III) mit Trimethyl-phenyl-phosphoniumjodid und Dimethyl-phenyl-phosphindijodid. Die Jodanalyse ergibt im Mittel 38.5%, wonach ungefähr 75% III im Gemisch vorliegen müssen. Hiermit wurden die folgenden Versuche unternommen:

1. *Umsetzung des Gemisches A mit Methanol*: Bei Zugabe von Methanol zu 3.5 g des Gemisches A tritt Auflösung unter Erwärmen ein. Durch Äther wird aus der Methanollösung ein farbloser Niederschlag ausgefällt, 2.1 g (7.9 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphin-hydrojodid*; Schmp. 130—132°.  $C_8H_{11}P \cdot HJ$  (266.1) Ber. J 47.70 Gef. J 47.38

Eine Lösung von 1.7 g (6.4 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphin-hydrojodid* in 4 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt und das dadurch ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Mit Benzyljodid liefert die getrocknete Ätherlösung 1.9 g (5.3 mMol) *Dimethyl-phenyl-benzyl-phosphoniumjodid* (83% d. Th.); Schmp. 172—173°. Mit einer aus *Dimethyl-phenyl-phosphin* und Benzyljodid hergestellten Vergleichsprobe ergab sich keine Schmp.-Depression.

$C_{15}H_{18}PJJ$  (356.2) Ber. J 35.63 Gef. J 35.37

2. *Oxydierend-alkalische Hydrolyse des Gemisches A*: 4.8 g der benzol-unlöslichen Fraktion werden mit 5 ccm Wasser versetzt. Dabei tritt Lösung unter Ausbildung von zwei Schichten ein. Diesem Gemisch wird zunächst konz. Natronlauge und dann tropfenweise Perhydrol so lange zugesetzt, bis die ölige Schicht in Lösung gegangen ist. Mit Chloroform werden 1.25 g (8.1 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphinoxyd* extrahiert; Schmp. und Misch-Schmp. 108—110°<sup>5,10</sup>). Anschließend wird die wäbr.-alkalische Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert: 1.40 g (9.0 mMol) *Methyl-phenyl-phosphinsäure*; Schmp. und Misch-Schmp. 132—133°<sup>14</sup>).

3. *Umsetzung des Gemisches A mit Benzyljodid*: 2.5 g Gemisch A werden mit überschüss. Benzyljodid 2 Stdn. auf 100° erhitzt; anschließend wird in Methanol aufgenommen und mit Äther ein farbloser Niederschlag ausgefällt. Nach Umkristallisation aus Methanol/Äther 1.8 g (4.1 mMol) *Methyl-phenyl-dibenzyl-phosphoniumjodid*, Schmp. ca. 200°. Schmp. und Misch-Schmp. nach Umkristallisation aus Wasser 207—209°<sup>10</sup>).

4. *Umsetzung des Gemisches A mit Aceton*: 6 g Gemisch A werden aus Aceton umkristallisiert, dabei fallen blättchenförmige Kristalle aus; durch Zugabe von Äther wird die Fällung vervollständigt, 4.1 g (12.6 mMol) *Dimethyl-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-phenyl-phosphoniumjodid* (IV). Schmp. 117—118°.

$C_{11}H_{18}OPJJ$  (324.1) Ber. C 40.77 H 5.60 J 39.16 Gef. C 40.29 H 5.49 J 39.60

*Darstellung von Dimethyl-[ $\alpha$ -hydroxy-isopropyl]-phenyl-phosphoniumjodid (IV)*: Eine Lösung von 1.5 g (10 mMol) *Natriumjodid* und 1.4 g (10 mMol) *Dimethyl-phenyl-phosphin* in 20 ccm *Aceton* wird mit chlorwasserstoffgesättigtem Äther versetzt, bis kein Niederschlag mehr aus-

<sup>14</sup>) W. J. POPE und C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] **101**, 740 [1912].

fällt. Es bilden sich 2.3 g (7.1 mMol) *IV* (71% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 117–118°. Analog wird mit *Triäthylphosphin* das *Triäthyl-[α-hydroxy-isopropyl]-phosphoniumjodid* hergestellt. Schmp. 180–182°.

$C_9H_{22}OPJ$  (304.2) Ber. C 35.53 H 7.29 J 41.72 Gef. C 36.04 H 7.31 J 41.60

*Alkalische Spaltung von IV*: Eine Lösung von 4.0 g (12.3 mMol) *IV* in 10 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt und das dabei ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zugabe von *Benzyljodid* fallen aus der getrockneten Ätherlösung 3.8 g (10.7 mMol) *Dimethyl-phenyl-benzyl-phosphoniumjodid* (87% d. Th.) aus. Schmp. und Misch-Schmp. 171–173°.

*Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Phenyldijodphosphin*: Eine Lösung von 5.7 g (15.7 mMol) Phenyldijodphosphin in 20 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 1.7 g *I* (3.9 mMol) in 10 ccm Benzol vereinigt. Es fällt sogleich ein orangefarbener Niederschlag aus, 6.5 g *Diphenyl-dijod-diphosphin (II)* (88% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 177–179°.

## MARGOT BECKE-GOEHRING, THEO MANN und HANS DIETRICH EULER

### Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, X<sup>1)</sup>

### Die Synthese von zwei neuen Phosphornitrid-chloriden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Juli 1960)

Durch Umsetzen der Amide der Orthophosphorsäure  $H_2NP(O)(OH)_2$ ,  $(H_2N)_2P(O)OH$  und  $(H_2N)_3PO$  mit  $PCl_5$  kann  $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$  hergestellt werden, das fest, aber leicht zu verflüssigen ist. Aus  $SP(NH_2)_3$  und  $PCl_5$  erhält man das hochschmelzende  $Cl_2P[-N=PCl_3]_3$ . Beide Säurechloride sind sehr reaktionsfähig.

Es ist bekannt<sup>2)</sup>, daß das Monoamid der Schwefelsäure,  $H_2NSO_3H$ , mit  $PCl_5$  in der Weise reagiert, daß die OH-Gruppe der Säure durch Cl ersetzt wird, während die zwei am Stickstoff sitzenden H-Atome durch  $PCl_3$  substituiert werden; es entsteht  $Cl_3P=N-SO_2Cl$ . Aus Sulfurylamid erhält man ganz analog<sup>3)</sup>  $Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3$ . Wenn die Amide der Phosphorsäure zu einer ähnlichen Reaktion mit  $PCl_5$  befähigt waren, mußte sich, von ihnen ausgehend, eine Anzahl von Phosphornitrid-chloriden herstellen lassen.

Monoamidophosphorsäure setzt sich in Tetrachloräthanlösung rasch und fast quantitativ nach der folgenden Gleichung um:

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und J. SCHULZE, Chem. Ber. **91**, 1188 [1958].

<sup>2)</sup> F. EPHRAIM und M. GUREWITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 138 [1910]; A. V. KIRSANOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1950**, 426; C. A. **45**, 1503 [1951].

<sup>3)</sup> A. V. KIRSANOV, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 1346 [1952]; C. **1956**, 1242; C. A. **47**, 5836 [1953].