

HANS BOCK und GÜNTER RUDOLPH¹⁾Azo-Verbindungen, V²⁾**Substituenten-Effekte bei Azo-Phosphorsäure-Derivaten**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Februar 1965)

Neue Hydrazin-Phosphorsäure-Verbindungen $Y_2(Z)P-NH-NH-XY$ ($XY = P(Z)Y_2$ oder COY) wurden zu den entsprechenden Azo-Phosphorsäure-Derivaten $Y_2(Z)P-N=N-XY$ oxydiert. Die durch den Phosphor-azo-Chromophor $P-N=N-P$ bedingte violette Farbe kann ein durch π^*/d -Orbital-Wechselwirkung bathochrom verschobener $n \rightarrow \pi d^*$ -Übergang erklären. Effekte der Substituenten Y werden anhand von Elektronen-, ³¹P-Kernresonanz- und Schwingungsspektren diskutiert. Aus den P=O-Valenzschwingungsfrequenzen läßt sich die Elektronegativität der Phosphor-azo-Gruppe $Y_2(Z)P-N=N-$ zu 2.45 abschätzen.

In einer ersten Mitteilung³⁾ haben wir Derivate der Azo-bis(phosphorsäure) $Y_2OP-N=N-POY_2$ mit $Y = OC_6H_5$ oder OK beschrieben. Die Verbindungen überraschten durch ihre violette Farbe, die auf einer bathochromen Verschiebung der intensitätsschwachen Azo-Absorption weit in den sichtbaren Spektralbereich hinein beruht (Abschnitt C) und die uns zur spektroskopischen Untersuchung von Substituenten-Effekten auf die Farbe von Azo-Verbindungen anregte.

A. DARSTELLUNG DER HYDRAZIN-PHOSPHORSÄURE-VERBINDUNGEN

Zu Beginn unserer Untersuchungen war als einzige Hydrazin-1.2-bis(phosphorsäure)-Verbindung der Tetraphenylester IIh⁴⁾ bekannt.

Die Hydrazinolyse entsprechender Phosphorsäurechloride mit wasserfreiem Hydrazin⁵⁾ ließ folgende Reaktivitätsunterschiede⁶⁾ erkennen: Nach der Gesamtgleichung (3) entstanden Hydrazin-1.2-bis(diphenylphosphinoxid) (IIa), Hydrazin-1.2-bis(diphenylphosphinsulfid) (IIb), Hydrazin-1.2-bis(phosphorsäure-bis-dimethylamid) (IIc) sowie Hydrazin-1.2-bis(diphenylphosphin) (IId). Hier reagierten die Säurechloride selbst mit einem Hydrazin-Überschuß zum 1.2-disubstituierten Hydrazin II. Dagegen bildet sich mit Phosphorsäure-diphenylester-chlorid nach Gleichung (1) die monosubstitu-

¹⁾ Dissertat. G. RUDOLPH, Univ. München 1962.

²⁾ IV. Mittel.: H. BOCK, G. RUDOLPH, E. BALTIN und J. KRONER, *Angew. Chem.*, **77**, 469 [1965]; vgl. *Angew. Chem.* **76**, 575 [1964], *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 645 [1964].

³⁾ H. BOCK und G. RUDOLPH, *Chem. Ber.* **94**, 1457 [1961].

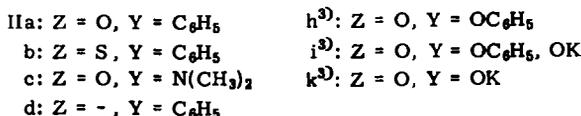
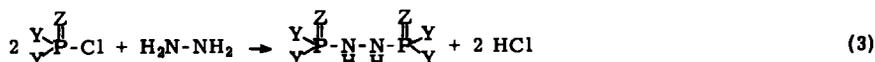
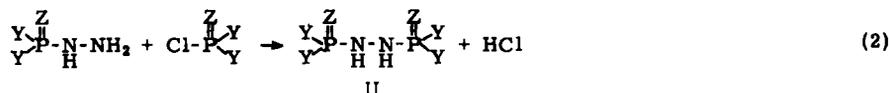
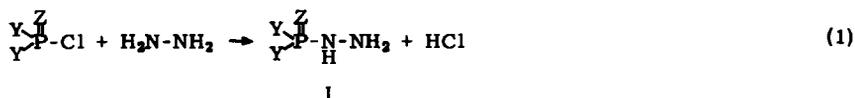
⁴⁾ L. F. AUDRIETH, R. GHER JR. und W. C. SMITH, *J. org. Chemistry* **20**, 1288 [1955] sowie R. KLEMENT und K. O. KNOLLMÜLLER, *Chem. Ber.* **93**, 834 [1960]. Die Ausbeute läßt sich von 25 bzw. 18% auf 60% erhöhen³⁾.

⁵⁾ Mit wäßrigen Hydrazin-Lösungen entstehen vielfach die monosubstituierten Hydrazin-Phosphorsäure-Verbindungen I^{4,6,7)}. Wasserfreies Hydrazin ist aus Hydrazinhydrat jedoch einfach und gefahrlos zugänglich (H. BOCK und G. RUDOLPH, *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 117 [1961]).

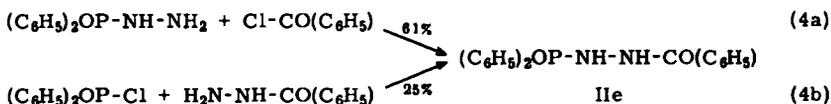
⁶⁾ Vgl. H. TOLKMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2097 [1962].

⁷⁾ N. KREUTZKAMP und H. SCHINDLER, *Arch. Pharmaz.* **293/65**, 296 [1960].

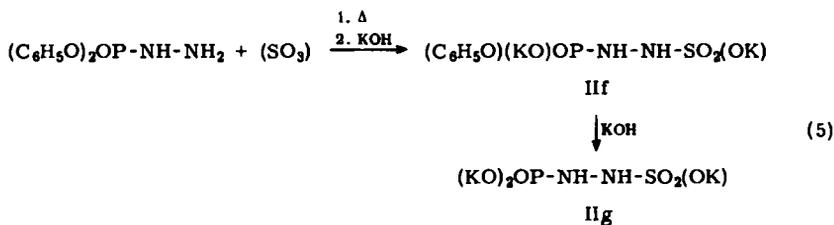
ierte Verbindung I ($Z = O$, $Y = OC_6H_5$)⁴⁾; erst weiteres Säurechlorid führt nach Gleichung (2) zum disubstituierten Hydrazin (II h). Das Hydrazin-mono(dicyclohexylphosphinoxid) I ($Z = O$, $Y = c-C_6H_{11}$) schließlich war auch unter schärferen Reaktionsbedingungen nicht mit überschüssigem Säurechlorid nach Gleichung (2) umzusetzen.



Die Darstellung der ungleich substituierten Hydrazine II e und II g erfolgte naturgemäß über die beiden Einzelstufen (1) und (2). Für 1-Benzoyl-hydrazin-2-diphenylphosphinoxid (II e) erwies sich von den beiden Synthesemöglichkeiten (1) → (2) die Umsetzung von Hydrazin-mono(diphenylphosphinoxid)⁷⁾ mit Benzoylchlorid nach (4a) als



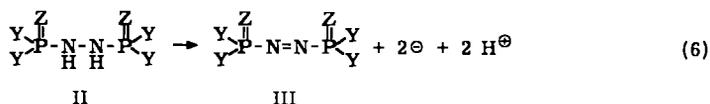
ergiebig. Für Trikalium-hydrazin-1-phosphat-2-sulfat (II g) versagten analoge Reaktionen; zum Ziel führten schließlich nach (5) Zusammenschmelzen von Hydrazin-mono(phosphorsäure-diphenylester)⁶⁾ mit Schwefeltrioxid-Pyridin und Verseifung des zunächst erhaltenen Monoesters II f:



Das Dikalium-Salz des Hydrazin-1.2-bis(phosphorsäure-phenylesters) (II i) sowie Tetrakalium-hydrazin-1.2-bis(phosphat) (II k) ließen sich durch stufenweise Verseifung des Tetraphenylesters II h unter Stickstoff gewinnen³⁾.

B. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER AZO-PHOSPHORSÄURE-DERIVATE

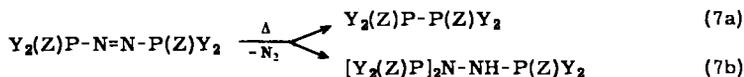
Die Hydrazin-Phosphorsäure-Verbindungen II konnten meist zu Azo-Phosphorsäure-Derivaten III oxydiert werden:



Als Oxydationsmittel bewährten sich *N*-Brom-succinimid⁸⁾ für (vgl. Tab. 1) Azo-bis(diphenylphosphinoxid) (IIIa), Azo-bis(diphenylphosphinsulfid) (IIIb) und Azo-bis(phosphorsäure-diphenylester) (IIIh); *Hypobromit* für Azo-bis(phosphorsäure-bisdimethylamid) (IIIc); *Brom in Pyridin* für Benzoyl-azo-diphenylphosphinoxid (IIIe) sowie schließlich *Quecksilber(II)-oxid* oder *Luftsauerstoff* für das Dikalium-Salz des Azo-bis(phosphorsäure-phenylesters) (IIIi) und Tetrakalium-azo-bis(phosphat) (IIIk).

Erfolglos blieben Oxydationsversuche an Hydrazin-1,2-bis(diphenylphosphin) (II d), dessen Phosphor(III) unter den Reaktionsbedingungen nicht überlebte. Trikaliumhydrazin-1-phosphat-2-sulfat (II g) entwickelte mit verschiedenen Oxydationsmitteln spontan und ohne Farbeffekte Stickstoff; das unsymmetrische Trikalium-azo-phosphat-sulfat ($\text{K}_2\text{O}_3\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3\text{K}$) ist demnach unbeständiger als die symmetrischen Verbindungen Tetrakalium-azo-bis(phosphat) (III k) mit einem Zers.-P. von 300° ³⁾ oder Dikalium-azo-bis(sulfat) $\text{KO}_3\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_3\text{K}$ mit einem Zers.-P. bei 0° ⁹⁾. Allgemein ist die thermische Stabilität ungleich substituierter Azo-Verbindungen $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ gegenüber der gleich substituierter $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{A}$ oder $\text{B}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ erniedrigt¹⁰⁾. So zersetzen sich Azo-bis(diphenylphosphinoxid) (III a) bei 140° und Azo-dibenzoyl $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ bei 119° ⁸⁾, während Benzoyl-azo-diphenylphosphinoxid (III e) bereits bei 0° zerfällt (Tab. 1).

Unter den Reaktionen^{3,11)} der Azo-Phosphorsäure-Derivate sichert die Rückreduktion zu den Ausgangshydrazinen (Gleichung (6), III \rightarrow II) zugleich die Struktur. Stickstoff in der Oxydationsstufe -1 belegen weiterhin die Ergebnisse der thermischen und hydrolytischen Zersetzung: So spaltet Tetrakalium-azo-bis(phosphat) (III k) oberhalb von 300° in einer *intramolekularen* Redoxreaktion quantitativ Stickstoff ab³⁾ (Gleichung (7 a) mit $\text{Z} = \text{O}$, $\text{Y} = \text{OK}$).



Während molekularer Stickstoff bei der Azo-Thermolyse allgemein energetisch günstiges Primärprodukt ist, verlaufen die Sekundärreaktionen der gebildeten Radikale nur selten nach dem einheitlichen Dimerisierungs-Schema (7 a): Die beobachteten Stickstoffmengen variieren je nach Substituenten (Tab. 1) und Reaktionsbedingungen¹¹⁾,

8) H. BOCK, G. RUDOLPH und E. BALTIN, Chem. Ber. **98**, 2054 [1965].

9) E. KONRAD und L. PELLEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 135 [1926], sowie A. KRETLER und W. TESKE, Angew. Chem. **71**, 69 [1959].

10) Mit Ausnahme solcher Substituenten, die — wie Phenyl — die Azo-Gruppe in ein größeres π -System einbeziehen und so stabilisieren.

11) Dissertat. E. KINZEL, Univ. München 1964 (H. BOCK und E. KINZEL, Chem. Ber., im Druck).

Tab. 1. Eigenschaften der dargestellten Azo-Phosphorsäure-Derivate

Nr.	Verbindung	Aussehen	Schmp.	Zers.-P.	% N ₂ bei Zersetzung ther- misch	bei Zersetzung hydro- lytisch
IIIa	$(C_6H_5)_2OP-N=N-PO(C_6H_5)_2$	violette Kristalle	140°	140°	78	53
IIIb	$(C_6H_5)_2SP-N=N-PS(C_6H_5)_2$	ziegelrotes Pulver	*)	-20°	95	n.v.**)
IIIc	$[(CH_3)_2N]_2OP-N=N-PO[N(CH_3)_2]_2$	blauviolette Nadeln	104°	104°	n.v.	n.v.
IIIe	$(C_6H_5)_2OP-N=N-CO(C_6H_5)$	dunkelrotes Öl	—	0°	n.v.	n.v.
IIIh ³⁾	$(C_6H_5O)_2OP-N=N-PO(OC_6H_5)_2$	violette Kristalle	97°	97°	25	47
IIIi ³⁾	$(C_6H_5O)(KO)OP-N=N-PO(OK)(OC_6H_5)$	rotviolette Kristalle	*)	245°	69	49
IIIk ³⁾	$(KO)_2OP-N=N-PO(OK)_2$	hellrotes Pulver	*)	300°	98	50

*) Zersetzung vor Erreichen des Schmp.

**) n. v. = nicht vermessen.

oft entsteht in guten Ausbeuten das trisubstituierte Hydrazin (7b)^{11,12}. Hydrolytisch zersetzen sich alle Azo-bis(phosphorsäure)-Derivate demgegenüber in einer *intermolekularen* Redoxreaktion quantitativ unter Bildung äquimolarer Mengen Stickstoff (Tab. 1) und Hydrazin¹³:



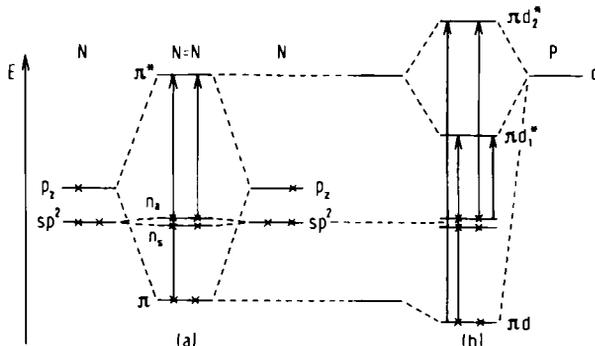
Über weitere Reaktionen der Azo-bis(phosphorsäure)-Derivate¹¹) sowie ihre — angesichts der möglichen C_{2h} -Symmetrie für *trans*-Azo-Verbindungen — unerwarteten Dipolmomente¹⁴) soll in anderem Zusammenhang berichtet werden. Im folgenden werden Einflüsse der Substituenten Y auf Elektronen-, ³¹P-Kernresonanz- und Schwingungs-Spektren diskutiert.

C. ELEKTRONENSPEKTREN DER AZO-PHOSPHORSÄURE-DERIVATE

Die Elektronenspektren der Azo-Phosphorsäure-Derivate III (Abbild. 2 sowie l. c.³) besitzen im Sichtbaren eine isolierte, intensitätsschwache Bande, deren niedrige Frequenz (Tab. 2) die violette Farbe von Verbindungen mit P—N=N—P-Chromophor bedingt.

Tab. 2. Farbe und langwellige Absorptionsmaxima einfacher Azo-Systeme $YX-N=N-XY$

	Farbe	ν_{max} (cm ⁻¹)	log ϵ
$Y_2(Z)P-N=N-P(Z)Y_2$ (III)	violett	17600—18800	1.0—1.4
$Y-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ (IV)	rotorange	21100—23000 ¹⁵⁾	2.7—2.9
$YOC-N=N-COY$ (V)	orange	21300—25000 ¹⁶⁾	1.4—1.7
$Y_3C-N=N-CY_3$ (VI)	bläugelb	27600—29000 ¹⁷⁾	1.2—1.6
$Y_2N-N=N-NY_2$ (VII)	farblos	(> 32000) ¹⁸⁾	(3.9) ¹⁹⁾



Abbild. 1. Orbital-Schema für eine π^*/d -Wechselwirkung in Phosphor-azo-Verbindungen

¹²) Vgl. die Literaturangaben in l. c.³).

¹³) Instabiles Zwischenprodukt der hydrolytischen Zersetzung von Azo-Verbindungen ist vermutlich Diazen $HN=NH$; vgl. S. HÜNIG, H. R. MÜLLER und W. THIER, *Angew. Chem.* **77**, 368 [1965].

¹⁴) Das Dipolmoment der Tetraphenyl-Verbindung III a beträgt 3.8 Debye-Einheiten, das der Tetrakis(dimethylamino)-Verbindung III c 3.9 Debye-Einheiten (H. BOCK, H. TOM DIECK, E. KINZEL und J. KRÖNER, unveröffentlicht).

¹⁵) P. P. BIRNBAUM, J. H. LINFORD und D. W. G. STYLE, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 735 [1953].

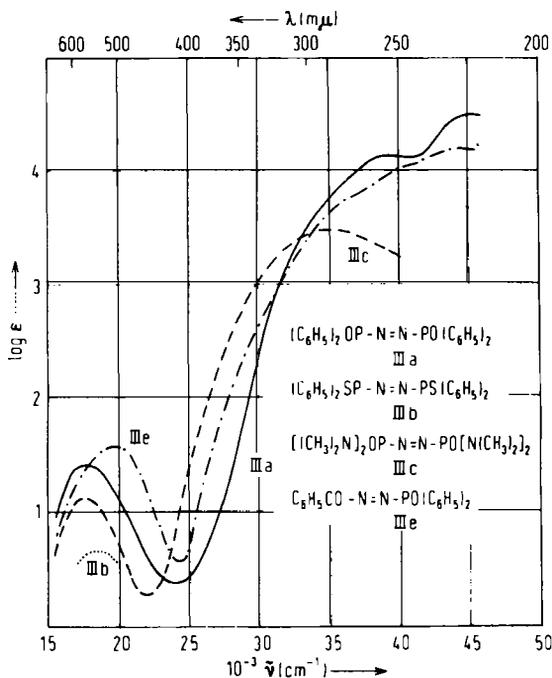
¹⁶) H. BOCK und J. KRÖNER, *Chem. Ber.*, im Druck.

¹⁷) M. B. ROBIN und W. T. SIMPSON, *J. chem. Physics* **36**, 580 [1962].

¹⁸) G. KORTÜM, *Z. physik. Chem. B* **50**, 361 [1941].

¹⁹) Im Tetrazen-Spektrum wird die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande vermutlich durch die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption (ν_{max} 36000/cm mit $\log \epsilon = 3.9$) verdeckt.

Anhand eines Orbital-Modells (Abbild. 1) lassen sich Effekte der Substituenten XY auf den langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einfacher Azo-Systeme $YX-N=N-XY$ (Tab. 2) wie folgt diskutieren²⁾: +I-Effekte (VII \rightarrow VI \rightarrow III) heben vorwiegend das n -Niveau der $N=N$ -Gruppe an und verschieben so den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bathochrom. Konjugations-Effekte (steigende Zentrenzahl, steigende Wechselwirkung) verkürzen in alternierenden π -Systemen den π/π^* -Abstand und senken damit ebenfalls die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie (VI \rightarrow V \rightarrow IV). Zusätzliche Wechselwirkung zwischen π^* -Niveau und einem leeren d -Orbital geeigneter Symmetrie²⁰⁾ (Abbild. 1b) sollte zu einem abermals langwellig verschobenen $n \rightarrow \pi d_1^*$ -Übergang führen. Dann würde verständlich, warum das wohlkonjugierte 14-Atom- π -System Azobenzol (IV) eine um 15 kcal/Mol höhere $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie benötigt als die Azo-(phosphorsäure)-Derivate III, deren π -System nur aus den 4 Atomen $P-N=N-P$ besteht²⁾. Die strittige²¹⁻²³⁾ Konjugationshinderung durch Phosphor(V) der Koordinationszahl 4, der elektronische Effekte der Substituenten Y als Störung 2. Ordnung weiterreichen kann²⁴⁾, wird hier durch die ausschließlich induktiv beeinflusste $P=O$ -Valenzschwin-



Abbild. 2. Elektronenspektren verschiedener Azo-Phosphorsäure-Derivate in Dioxan²⁵⁾ (IIIb in Äthanol)

²⁰⁾ D. F. HARNISH und R. WEST, *Inorg. Chem.* **2**, 1083 [1963].

²¹⁾ D. P. CRAIG, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 997, sowie D. P. CRAIG, M. L. HEFFERNAN, R. MASON und N. L. PADDÖCK, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 1376.

²²⁾ M. J. S. DEWAR, E. A. C. LUCKEN und M. A. WHITEHEAD, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 2423.

²³⁾ M. I. KABACHNIK, *Tetrahedron [London]* **20**, 655 [1964].

gungsfrequenz (Abschnitt D) und die geringen Effekte der Phosphor-Substituenten Y auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Frequenz der Azo-Phosphorsäure-Derivate (Tab. 2 und 3) belegt.

Tab. 3. $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima ν_{\max} (cm^{-1}) der Azo-Phosphorsäure-Derivate mit molaren Extinktionen ϵ_{\max} und Oszillatorstärken f

III	a	b	c	e	h	i	k
ν_{\max}	17600	(18600)	17800	19650	18000	18600	18800
ϵ_{\max}	23	*	13	38	16	13	11
$f \cdot 10^4$	3.5	—	2.3	7.5	2.6	2.2	1.8

* Unbeständig, bei -20° vermessen.

Substituenten Y verschieben die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande demnach in der Folge $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{NR}_2 > \text{OC}_6\text{H}_5 (>)^{25}$ OK bathochrom; der schmale Wellenzahlenbereich 17600–18800/cm entspricht einer Differenz der Anregungsenergien von nur 3 kcal/Mol. Hinzuweisen ist ferner auf die Unsymmetrie der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden, die ins Langwellige steiler abfallen²⁾, sowie darauf, daß die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ungleich substituierter Verbindungen A–N=N–B (IIIe) oder YY'OP–N=N–POYY' (IIIi) jeweils zwischen den Absorptionen der beiden symmetrischen Verbindungen A–N=N–A und B–N=N–B (IIIa und Azo-dibenzoyl (ν_{\max} 21300/cm/ f = $9.8 \cdot 10^{-4}$)) oder zwischen den Absorptionen von $\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$ (IIIh) und $\text{Y}'_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}'_2$ (IIIk) liegt.

Im ultravioletten Spektralbereich steigt die Absorption (Abbild. 2) ohne ausgeprägte Maxima an, weshalb hier Zuordnungen nur mit Vorbehalten zu diskutieren sind: In den phenylhaltigen Verbindungen IIIa, h, i zeigen sich bei 38500/cm die $^1\text{L}_b$ -Banden der Benzolkerne, was z. B. die hier gegenüber dem Diphenylester IIIi verdoppelte Extinktion des Tetraphenylesters IIIh bestätigt³⁾. Die phenylfreie Tetrakis(dimethylamino)-Verbindung IIIc gibt einen ersten Anhaltspunkt für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen des P–N=N–P-Chromophors, doch blieben Versuche, einzelne Maxima durch Analyse des langwelligen Kurvenanstiegs zu lokalisieren, erfolglos. Des weiteren hatten sich bei den Azo-bis(phosphorsäure-phenylestern) IIIh, i die Phenylbanden durch Subtraktion der Absorption zugehöriger Hydrazin-Verbindungen IIh, i eliminieren lassen; in die resultierenden Differenzabsorptionskurven konnten die vom Orbitalmodell (Abbild. 1b) geforderten 4 Übergänge bei 18000, 33000, 35000 und $>45000/\text{cm}$ eingeschrieben werden²⁾. Die Differenzabsorptionskurve der Tetraphenyl-Verbindungen (IIIa–IIa) stellt jedoch eine solche Zuordnung ($n \rightarrow \pi d_1^*$, $n \rightarrow \pi d_2^*$, $\pi \rightarrow \pi d_1^*$ und $\pi \rightarrow \pi d_2^*$) in Frage, da eine Kurvenanalyse außer dem unveränderten langwelligen Maximum bei 18000/cm für die drei weiteren Banden (33000, 35000 und 40000/cm) wesentlich höhere Intensitäten wahrscheinlich macht.

D. ^{31}P -KERNRESONANZSIGNALE UND P=O-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN VON AZO-PHOSPHORSÄURE-DERIVATEN

Die in den Elektronenspektren der Azo-Phosphorsäure-Derivate wirksamen Substituenten-Effekte sollten auch andere physikalische Eigenschaften wie ^{31}P -Kernresonanz-Signale oder P=O-Valenzschwingungsfrequenzen beeinflussen.

²⁴⁾ H. BOCK, unveröffentlicht (vgl. Vortrag IUPAC-Symposium Phosphororganische Chemie, Heidelberg 22. 5. 1964).

²⁵⁾ Die Elektronenspektren der Azo-Phosphorsäure-Derivate wurden nach Möglichkeit in Dioxan aufgenommen, zeigten jedoch — wie andere Azo-acyl-Verbindungen — mit Ausnahme wäßriger Lösungen kaum Solvatochromie-Effekte²⁾. Die Fehlergrenzen der Meßwerte werden ebenfalls in I. c. ²⁾ diskutiert.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen (Tab. 4)²⁶⁾ geben die Substituentenfolge $\text{O}^\ominus > \text{NR}_2 > \text{C}_6\text{H}_5$ wieder, verlaufen jedoch entgegen dem erwarteten $-I$ -Effekt: Kohlenstoff-Substituenten vermitteln Phosphor-Atomen eine geringere Elektronendichte als der elektronegativere Sauerstoff. Trotz bekannter Parallelen bei anderen Verbindungsklassen²⁷⁻²⁹⁾ ist die ^{31}P -Kernabschirmung durch Substituenten Y, die hier der Anzahl freier Elektronenpaare sowie unterschiedlichen π -Bindungsanteilen entspricht, noch ungeklärt.

Tab. 4. Vergleich ^{31}P -chemischer Verschiebungen von Azo-bis(phosphorsäure)-Derivaten und gleichsubstituierten Y_3PO -Verbindungen (in ppm gegen 85-proz. Phosphorsäure)

Y	O^\ominus	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_5	CH_3
$\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$	-3.3	-18.7	-29.4	-
Y_3PO ^{27, 28)}	-6.0	-23.4	-27.0	-48.3

Die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen der Azo-bis(phosphorsäure)-Derivate finden sich im vorgegebenen Absorptionsbereich zwischen 1185 und 1300/ $\text{cm}^{30)$, doch erfolgt die Zuordnung nach Banden größter Intensität nicht ohne Willkür und wird erst durch übereinstimmende Frequenz-/Elektronegativitäts-Beziehungen³¹⁻³⁵⁾ nachträglich gerechtfertigt. Tab. 5 enthält die gefundenen und die wie folgt berechneten Werte: Die Summe der Substituenten-Elektronegativitäten EN_Y ergibt mit den gefundenen IR-Frequenzen $\nu_{\text{P}=\text{O}}^{\text{gef.}}$ nach $\text{EN}_{\text{Azo}} = 39.96 - (3.995 \cdot 10^4 / \nu_{\text{P}=\text{O}}^{\text{gef.}}) - 2\text{EN}_\text{Y}$ die mittlere Gruppenelektronegativität $\overline{\text{EN}}_{\text{Azo}}$ der Azo-Phosphorsäure-Gruppe $\text{Y}_2(\text{Z})\text{P}-\text{N}=\text{N}-$ zu 2.45. Aus $\overline{\text{EN}}_{\text{Azo}}$ und EN_Y -Werten resultieren nach $\nu_{\text{P}=\text{O}}^{\text{ber.}} = 3.995 \cdot 10^4 / (39.96 - \Sigma \text{EN}_\text{Y})$ die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen.

Tab. 5. Vergleich gemessener und aus Substituenten-Elektronegativitäten EN_Y berechneter $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von Azo-bis(phosphorsäure)-Derivaten

Y	C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{O}^\ominus(\text{IIIi})$	OC_6H_5
EN_Y ³¹⁾	2.40	2.46 ³²⁾	3.0	3.20
$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ gef.	1224 ^{*)}	1220	1274	1289
ber.	1221	1226	1276	1284

*) Mittelwert der Doppelbande 1215/1233/ cm .

Die Substituentenfolge steigender $-I$ -Effekte $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{NR}_2 < \text{O}^\ominus \sim \text{OC}_6\text{H}_5$, in der auch die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenz steigt, entspricht dem Einfluß auf den

²⁶⁾ Die ^{31}P -Kernresonanz-Spektren wurden 1962 von Herrn Dr. G. ENGLERT, Freiburg/Brsg., mit einem Varian DP 60 (15.08 MHz/8750 Gauß) aufgenommen.

²⁷⁾ R. A. Y. JONES und A. R. KATRITZKY, *Angew. Chem.* **74**, 60 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 32 [1962].

²⁸⁾ K. MÖDRITZER, L. MAIER und L. D. C. GROENWEGHE, *J. chem. Engng. Data* **7**, 307 [1962] sowie *J. physic. Chem.* **66**, 901 [1962].

²⁹⁾ H. BOCK und E. BALTIN, *Vj. Mitteil. über Azo-Verbindungen*, *Chem. Ber.*, im Druck.

³⁰⁾ L. J. BELLAMY, „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, S. 236, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1955.

³¹⁾ J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM und J. GOLDENSON, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5185 [1954].

³²⁾ R. B. HARVEY und J. E. MAYHOOD, *Canad. J. Chem.* **33**, 1552 [1955].

³³⁾ J. J. LAGOWSKI, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **13**, 233 [1959].

³⁴⁾ C. E. GRIFFIN, *Chem. and Ind.* **1960**, 1058.

³⁵⁾ J. E. GRIFFITHS und A. B. BURG, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3442 [1962].

langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (Tab. 3 und l. c.²⁵): —I-Effekte sollten das n -Niveau senken und damit die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie erhöhen (Abbild. 1). Zugleich spricht die lineare Frequenz-Elektro negativitäts-Beziehung bei Azo-bis(phosphorsäure)-Derivaten — Gültigkeit der empirischen Regel³¹) für niedrigere Symmetrien als C_{3v} vorausgesetzt — für eine überwiegend induktive Beeinflussung der $P=O$ -Valenzschwingung durch Substituenten Y am Phosphor und bestätigt damit die Konjugationshinderung durch Phosphor(V) der Koordinationszahl 4 in π -Systemen^{2, 22}).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIERG danken wir für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit. Die ³¹P-Kernresonanz-Spektren verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. G. ENGLERT/Freiburg, Brsg.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrazin-Phosphorsäure-Verbindungen

Hydrazin-mono(dicyclohexylphosphinoxid) (I, $Z = O$, $Y = c-C_6H_{11}$): 24.9 g *Dicyclohexylphosphinsäure-chlorid* (0.10 Mol) — hergestellt aus *Dicyclohexylphosphinsäure*³⁶) und *Thionylchlorid* — werden innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren in ein Gemisch von 5 ccm wasserfreiem *Hydrazin*, 150 ccm Essigester und 20 ccm Triäthylamin eingetragen. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß und Erkalten wird filtriert, der Rückstand in heißem Xylol gelöst und heiß filtriert. Das Filtrat scheidet beim Erkalten 13.4 g I ($Z = O$, $Y = c-C_6H_{11}$) mit Schmp. 150 bis 155° ab; Ausb. 55%.

$C_{12}H_{25}N_2OP$ (244.3) Ber. C 58.99 H 10.31 N 11.47 Gef. C (57.27) H 10.28 N 11.66

Hydrazin-1.2-bis(diphenylphosphinoxid) (IIa): Zu einer Lösung von 220 g *Diphenylphosphinsäure-chlorid*³⁷) (0.90 Mol) in 500 ccm Methylenchlorid werden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz langsam 45.8 g wasserfreies *Hydrazin* (1.4 Mol) getropft. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, zweimal mit lauwarmem Wasser digeriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Ausb. 153 g IIa (76%) mit Schmp. 253—255°.

$C_{24}H_{22}N_2O_2P_2$ (432.4) Ber. C 66.66 H 5.13 N 6.48 Gef. C 66.25 H 5.26 N 6.41

Hydrazin-1.2-bis(diphenylphosphinsulfid) (IIb): Zu einem Gemisch von 20 g *Diphenylthiophosphinsäure-chlorid*³⁷) (80 mMol) und 100 ccm Methylenchlorid werden bei —20° unter Rühren langsam 6.0 g 85-proz. *Hydrazinhydrat* (etwa 100 mMol N_2H_4) getropft. Nach 2 Stdn. Rückflußkochen und Abkühlen wird filtriert und IIb mit viel kaltem Wasser ausgefällt. Aus Aceton kristallisieren 16.35 g IIb (88%) mit Schmp. 204°.

$C_{24}H_{22}N_2P_2S_2$ (464.5) Ber. C 62.05 H 4.77 N 6.03

Gef. C 62.30 H 5.02 N 5.91

Mol.-Gew. 525 (kryoskop. in Campher)

Hydrazin-1.2-bis(phosphorsäure-bis-dimethylamid) (IIc): 25.5 g *Phosphorsäure-bis-dimethylamid-chlorid*³⁸) (0.15 Mol) werden innerhalb von 2 Stdn. zu einer Mischung von 5 ccm wasserfreiem *Hydrazin* (0.156 Mol), 125 ccm Essigester und 50 ccm Triäthylamin getropft. Bei 20° wird 12 Stdn. gerührt, vom ausgeschiedenen Triäthylaminhydrochlorid filtriert und

³⁶) K. ISSLEIB und A. BRACK, Z. anorg. allg. Chem. 277, 258 [1954].

³⁷) W. A. HIGGINS, P. W. VOGEL und W. G. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. 77, 1864 [1955].

³⁸) B. A. ARBUZOV, P. I. ALIMOV, K. V. NIKONOROV, N. I. RIZPOLOZHENSKIJ, D. KH. YAR-MUKHAMEDOVA und M. A. ZVEREVA, Trudy Kasan. Filiala Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1956, 27, C. A. 51, 11236 [1957].

das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Aus dem hinterbleibenden Öl kristallisieren in einem offenen Gefäß etwa 5 g *Iic* (20%) mit Schmp. 146°, die vom restlichen Öl scharf abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert werden. Analyse und IR-Spektrum bestätigen 2 Moll. Wasser/Mol Verbindung.

$C_8H_{26}N_6O_2P_2 \cdot 2H_2O$ (336.3) Ber. C 28.57 H 8.99 N 24.99
Gef. C 28.96 H 8.87 N 24.76
Mol.-Gew. 330 (kryoskop. in CH_2Cl_2)

Hydrazin-1,2-bis(diphenylphosphin) (*IId*): 22 g *Diphenylchlorphosphin* (0.10 Mol) werden in Stickstoffatmosphäre unter Rühren zu 6 ccm wasserfreiem *Hydrazin* (etwa 0.19 Mol) in 150 ccm Cyclohexan getropft. Dann wird unter Stickstoff 2 Stdn. gekocht und nach Filtrieren in einer mit Stickstoff gespülten Fritte das Lösungsmittel möglichst vollständig abgezogen. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach einiger Zeit weitgehend durch. Die scharf abgesaugten Kristalle lassen sich aus Cyclohexan/Petroläther (1:1) unter Stickstoff umkristallisieren, Ausb. 10.5 g *IId* (53%) mit Schmp. 84°.

$C_{24}H_{22}N_2P_2$ (400.4) Ber. C 71.99 H 5.54 N 7.00
Gef. C 72.51 H 5.60 N 7.10 Mol.-Gew. 454 (kryoskop. in Campher)

1-Benzoyl-hydrazin-2-diphenylphosphinoxid (*IIE*): Zu einer Lösung von 23.2 g *Hydrazinmono(diphenylphosphinoxid)*⁷⁾ (0.10 Mol) und 10 ccm Pyridin in 150 ccm Benzol werden 14.0 g *Benzoylchlorid* (0.10 Mol) getropft. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wird filtriert, aus dem verbleibenden Rückstand das Pyridinhydrochlorid mit Wasser ausgewaschen und aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. 20.6 g *IIE* (61%) mit Schmp. 199°.

$C_{19}H_{17}N_2O_2P$ (336.3) Ber. C 67.85 H 5.10 N 8.33 Gef. C 67.97 H 5.27 N 8.33

Dikalium-Salz von Hydrazin-1-(phosphorsäure-phenylester)-2-sulfat (*IIf*): 10.56 g *Hydrazinmono(phosphorsäure-diphenylester)*⁴⁾ (40 mMol) und 6.37 g *Pyridin-Schwefeltrioxid* (40 mMol) werden 2 Stdn. bei 130° geschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird in 30 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer äthanol. Lösung von 9 g *Kaliumhydroxid* (160 mMol) versetzt. Das ausgefallene Produkt löst man in wenig Wasser und fällt mit Methanol wieder aus, Ausb. 5.8 g (40%).

$K_2C_6H_7N_2O_6PS \cdot H_2O$ (362.4) Ber. K 21.58 N 7.73 P 8.55 S 8.85
Gef. K 20.34 N 7.11 P 8.85 S 8.93

Trikalium-hydrazin-1-phosphat-2-sulfat (*IIG*): 5.0 g *IIf* (14 mMol) läßt man mit einer Lösung von 1.2 g *Kaliumhydroxid* (21 mMol) in 50 ccm Wasser stehen. Nach Filtrieren wird *IIG* aus der wäbr. Lösung mit Äthanol abgeschieden und aus Wasser/Äthanol umgefällt.

$K_3H_2N_2O_6PS \cdot H_2O$ (324.4) Ber. K 36.16 N 8.64 Gef. K 36.85 N 9.00

Azo-Phosphorsäure-Derivate

*Azo-bis(diphenylphosphinoxid)*⁸⁾ (*IIIA*): In eine Lösung von 10 g *IIf* (23 mMol) und 4 ccm Pyridin in 300 ccm Methylenchlorid werden innerhalb von 30 Min. 4.2 g *N-Brom-succinimid* (23 mMol) in kleinen Anteilen eingetragen. Die tiefviolette Lösung wird je einmal mit Natriumthiosulfatlösung, verd. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat engt man i. Vak. auf etwa 50 ccm ein. Bei portionsweiser Zugabe von Petroläther scheidet sich *IIIA* in blavioletten Kristallen ab. Ausb. 3.8 g (38%), Zers.-P. 140–142°.

$C_{24}H_{20}N_2O_2P_2$ (430.4) Ber. C 66.98 H 4.68 N 6.51
Gef. C 67.03 H 4.61 N 6.69 Mol.-Gew. 403 (kryoskop. in Eisessig)

Azo-bis(diphenylphosphinsulfid) (IIIb): Vgl. I. c. 8).

Azo-bis(phosphorsäure-bis-dimethylamid) (IIIc): Zu einer Lösung von 1.2 g *IIC* (4.0 mMol) in 30 ccm 1 n NaOH wird langsam eine Lösung von 0.32 g *Brom* (4.0 mMol) in Wasser getropft und anschließend das violette *IIIc* mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und die eingeengte Lösung mit viel Äther versetzt. Bei -78° scheidet sich *IIIc* in blauvioletten Nadeln ab, die abgesaugt und mehrfach auf gleiche Weise gereinigt werden, Ausb. 0.30 g (25%) mit Schmp. 104° .

$C_8H_{24}N_6O_2P_2$ (298.3) Ber. C 32.21 H 8.11 N 28.18

Gef. C 32.58 H 8.03 N 27.26 Mol.-Gew. 322 (kryoskop. in Wasser)

Benzoyl-azo-diphenylphosphinoxid (IIIe): Zu 1.68 g *IIE* (5.0 mMol) und 2 ccm *Pyridin* in 100 ccm trockenem Chloroform wird bei 0° unter Rühren eine Chloroformlösung von 0.799 g *Brom* (5.0 mMol) getropft. Die violette Lösung wird rasch je zweimal mit gekühlter verd. Salzsäure und Eiswasser ausgeschüttelt und unter Kühlung mit Natriumsulfat getrocknet. Einengen i. Vak. bei -10° hinterläßt ein dunkelrotes zähes Öl, das nicht kristallisiert und sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Min. zersetzt. Die verdünnte Lösung in Chloroform ist bei Raumtemperatur ebenfalls nur kurze Zeit unzersetzt zu handhaben.

$C_{19}H_{15}N_2O_2P$ (334.3) Ber. N 8.38 Gef. N 7.84 Mol.-Gew. 321 (kryoskop. in Benzol)

Zur Aufnahme der Spektren: Die Elektronenspektren wurden in einem Perkin-Elmer Spectracord 4000 A aufgenommen. Die temperaturempfindlichen Verbindungen vermaßen wir bei -20° und kühlten dazu die Küvettenkammer des Spektrometers mit Methanol aus einem Umlaufthermostaten. Die Zersetzlichkeit von *IIIb* und *IIIe* erlaubte keine genaue Einwaage der festen Substanz, weshalb die Meßkonzentrationen aus Differenzwägungen abgeschätzt wurden. Für die Infrarot-Spektren (Nujol- und Hostafion-Suspensionen) stand ein Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 21 mit NaCl-Prisma zur Verfügung.

[48/65]