

Kurt Issleib und Arno Balszuweit

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XL<sup>1)</sup>

## Reaktion der Alkaliphosphide mit Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyliden]-hydrazin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

$P$ -Substituierte Alkaliphosphide  $\text{MePR}_2$  und  $\text{Me}_2\text{PR}$  reagieren mit Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyliden]-hydrazin zu Bis-[ $\alpha$ -phosphino-benzyliden]-hydrazinen  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{R}_2\text{P})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{PR}_2)\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ) und zu 1.2.5-Triphenyl-1.3.4-phosphadiazol. Letzteres entsteht auch aus  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{K})\text{P}-\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5$  infolge einer Disproportionierungsreaktion. Als Folge eines Redoxvorganges entstehen außerdem Benzonitril und Tetraorgano-biphosphine bzw. Cyclophosphine. Die dargestellten Phosphorverbindungen besitzen unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber Schwefel und Wasser. Ihre IR-Spektren werden diskutiert.

In Fortführung der Reaktionen  $P$ -substituierter Alkaliphosphide mit Acylhalogeniden bzw. Imidsäurechloriden zu Säurephosphiden bzw.  $\alpha$ -Imino-alkylphosphinen<sup>2)</sup> sollen im folgenden entsprechende Umsetzungen unter Verwendung von  $\alpha$ -Chlorazinen, hier zunächst Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyliden]-hydrazin (**1**)<sup>3)</sup>, beschrieben werden.

Angesichts der hohen Reaktivität von  $\text{MePR}_2$  und  $\text{Me}_2\text{PR}$  gegenüber **1** ist neben der Substitution am  $\alpha$ -C-Atom auch eine Addition an die polare  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung möglich. Um letztere weitgehend auszuschließen, war es erforderlich, die Lösung von **1** in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Dioxan mit  $\text{MePR}_2$  zu versetzen und im Falle von  $\text{Li}_2\text{PR}$  — dessen geringe Löslichkeit führt bei einem Überschuß von **1** zu thermisch unkontrollierbaren Umsetzungen — eine umgekehrte Reaktionsführung anzuwenden. Entsprechend den Gleichungen (1) und (2) bilden sich Bis-[ $\alpha$ -diphenylphosphino-benzyliden]- (**2**) und Bis-[ $\alpha$ -dicyclohexylphosphino-benzyliden]-hydrazin (**3**) sowie 1.2.5-Triphenyl-1.3.4-phosphadiazol (**4**). Probeversuche bestätigten, daß Bis-[ $\alpha$ -diäthylphosphino-benzyliden]-hydrazin aus  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und **1** auf gleiche Weise zu gewinnen ist. Im Verlauf der Umsetzungen entsteht stets als unvermeidliches Nebenprodukt Benzonitril. Während der Redoxprozeß nach Gl. (3) untergeordnet auftritt, ist er im Falle von  $\text{Li}_2\text{PR}$  nach Gl. (4) wesentlich ausgeprägter; hier konnten Benzonitril und „Cyclophosphin“ in Ausbeuten von je 20–25% nachgewiesen werden.

Die Synthese weiterer  $P$ -substituierter Analoga von **4** blieb erfolglos, da beispielsweise das Reaktionsverhalten von  $\text{Li}_2\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$  gegenüber **1** infolge des induktiven Effekts der Cyclohexylgruppe eine Umsetzung entsprechend Gl. (4) begünstigt. Es wurden hier neben undefinierbaren Reaktionsprodukten  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$  und  $[\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{P}]_4$  isoliert. Vergeblich blieben auch Versuche, aus 1.2-Dikalium-1.2-

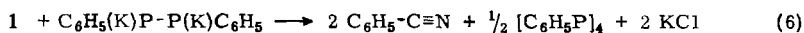
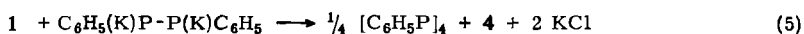
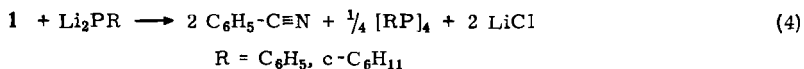
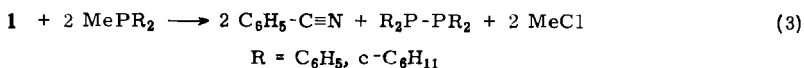
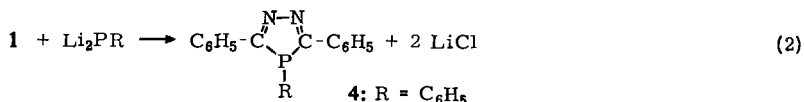
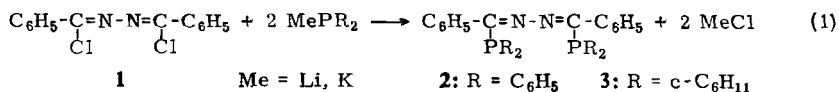
1) XXXIX. Mittel.: K. Issleib und K. Kreck, Chem. Ber. 99, 1310 (1966), vorstehend.

2) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959); K. Issleib und O. Löw, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

3) R. Stolle, J. prakt. Chem. 73, 288 (1905).

diphenyl-biphosphin und **1** den entsprechenden heterocyclischen Sechsring darzustellen. Außer **4** entstanden hauptsächlich Benzonitril und Tetraphenyl-cyclotetraphosphin, was einem Reaktionsverlauf nach Gl. (5) und (6) entspricht. Das Auftreten von **4** — offensichtlich energetisch begünstigter als der Sechsring — ist auf eine Disproportionierung als Folge der Reaktion mit **1** zurückzuführen. Die Spaltung der P—P-Bindung vor einer Substitutionsreaktion setzt eine Gleichgewichtsreaktion zwischen  $C_6H_5(K)P-P(K)C_6H_5$  und  $K_2PC_6H_5$  sowie  $[C_6H_5P]_4$  voraus und ist unwahrscheinlich.

Die Reaktionen der Alkaliphosphide mit **1** sind durch das Auftreten tieferer Lösungen — sicher eine Folge der Addition der Alkaliphosphide an Nitril- oder Azin-Mehrfachbindungen — gekennzeichnet. Der Reaktionsverlauf nach Gl. (1) bzw. (2) oder (5) entspricht einer nucleophilen Substitution, wobei auf Grund sterischer Verhältnisse in **1** ein  $S_N1$ -Mechanismus wahrscheinlich ist. Die Nebenreaktion nach Gl. (3) bzw. (4) oder (6) ist im Sinne eines wiederholt für Alkaliphosphide beobachteten Metall-Halogen-Austausches zu erklären.



Eine Synthese von **2** und **4** aus  $(C_6H_5)_2PH$  bzw.  $C_6H_5PH_2$  und **1** war sowohl ohne Lösungsmittel als auch in Lösung und Anwesenheit von Triäthylamin bzw. Pyridin nicht möglich, da bei Raumtemperatur keine und bei höheren Temperaturen nur unkontrollierbare Reaktionen erfolgten.

**2**—**4** lösen sich nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol monomolekular und sind bemerkenswert beständig gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit. Unterschiedlich ist das Reaktionsverhalten von **2**—**4** gegenüber Schwefel und Wasser. So reagieren **2** und **3** mit Schwefel zu den entsprechenden Bis-P-sulfiden; Wasser zersetzt selbst nach mehrstdg. Kochen nicht. In **4** hingegen addiert der Phosphor keinen Schwefel und der Fünfring wird von Wasser und Äthanol nucleophil

gespalten. Als Ursache für dieses Verhalten sind d-Orbitale sowie die Beteiligung des P-Elektronenpaares unter Ausbildung eines aromatischen Fünfringes und eine durch die stark elektronegative N—N-Gruppe verursachte Verteilung der Partialladung maßgebend.

Um Aussagen über die Bindungsverhältnisse, besonders der C=N-Gruppe, zu erhalten, wurden von Benzalazin, **1**, 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol und von **2–4** die IR-Spektren in Nujol aufgenommen<sup>4)</sup>. Ein Vergleich der C=N-Valenzschwingungsbande von Benzalazin bei 1636/cm und **1** bei 1612/cm läßt eine durch Chlorsubstituenten verursachte Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen erkennen.

Der Einfluß der Substituenten R<sub>2</sub>P- führt zu einer starken Verringerung der C=N-Bindungsordnung und damit zu einer Verlagerung der C=N-Bande um 80–85/cm, für **2** bei 1550 und **3** bei 1555/cm. Als Ursache ist der mesomere Effekt der Phosphor- atome anzusehen. Andere Verhältnisse findet man in den IR-Spektren von **4** und dem mit ihm vergleichbaren 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol. Die Ausbildung eines hetero- aromatischen Fünfringes — im Bereich von 1700–1500/cm ist eine C=N-Bande nicht festzustellen — führt zu einer Verschiebung der C=N-Bande unterhalb 1500/cm. In diesem Gebiet ist aber eine Zuordnung der Absorptionsbanden nicht ohne weiteres möglich.

### Beschreibung der Versuche<sup>5)</sup>

*Bis-[ $\alpha$ -chlor-benzyliden]-hydrazin (1)<sup>6)</sup>*: Unter Kühlung mit Wasser leitet man in eine Lösung von 40 g Benzalazin in 500 ccm CCl<sub>4</sub> Chlorwasserstoff ein, wobei Benzalazin-hydrochlorid ausfällt. Danach wird im Verlaufe von 6–8 Stdn. bei Raumtemperatur solange Chlor eingeleitet, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Nach 1–2 Tagen wird die Lösung bei 30° i. Vak. eingengt und der Rückstand aus **1**, Benzonitril und CCl<sub>4</sub> in 800 ccm Äther gelöst. Nach Einengen der Lösung bis auf 150 ccm fällt **1** aus, das abfiltriert und aus Dioxan umkristallisiert wird. Um eine Zersetzung zu vermeiden, kühlt man die Dioxanlösung rasch ab, filtriert **1**, wäscht mit wenig Äther und Petroläther (36°) und trocknet i. Vak.; Ausb. 40–45 g (74 bis 83%); Schmp. 121–122° (Lit.<sup>6)</sup>: 123°).

*Bis-[ $\alpha$ -diphenylphosphino-benzyliden]-hydrazin (2)*: Zu einer Lösung von 11.6 g **1** in 200 ccm THF läßt man bei 0° unter kräftigem Rühren 34 g KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·2 Dioxan in 200 ccm THF tropfen. Danach wird das Eisbad entfernt, das Reaktionsgemisch weitere 3 Stdn. gerührt und KCl über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte abfiltriert. Nach vollständigem Einengen der Lösung bei 50° i. Vak. löst man den Rückstand in 200 ccm Dioxan, filtriert und destilliert 100–200 ccm Dioxan bei 60° i. Vak. ab. Während des Abkühlens der Lösung kristallisiert **2** in roten Nadeln aus, die abfiltriert und mit wenig Dioxan und Äther gewaschen werden. Aus dem Filtrat läßt sich weiteres **2** gewinnen. Ausb. 14 g (60%); Schmp. 162–164°<sup>7)</sup>.

**2** löst sich gut in Benzol, THF und heißem Dioxan, schwer in Äther, Aceton, Petroläther und Äthanol und zersetzt sich in CCl<sub>4</sub>.

C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (576.6) Ber. C 79.16 H 5.24 N 4.86 P 10.74

Gef. C 78.11 H 5.39 N 5.01 P 10.68 Mol.-Gew. 583<sup>8)</sup>

<sup>4)</sup> Dr. A. Kolbe danken wir für die Durchführung der Messungen.

<sup>5)</sup> Vgl. auch frühere Mitteilungen.

<sup>6)</sup> Die von R. Stolle, J. prakt. Chem. **85**, 386 (1911), angegebene Darstellungsvorschrift führt trotz zahlreicher Versuche zu geringen Ausbeuten. Eine entsprechende Änderung des Verfahrens liefert bessere Ergebnisse.

<sup>7)</sup> Unter Argon im geschlossenen Röhrchen.

<sup>8)</sup> Kryoskop. in Benzol.

*Bis-[ $\alpha$ -dicyclohexylphosphino-benzyliden]-hydrazin (3)*: Analog **2** werden 10 g **1** mit 15 g  $\text{LiP}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$  in 300 ccm Dioxan umgesetzt.  $\text{LiP}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$  wird aus einem Schlenk-Gefäß über einen Krümmer zugeklopft. Unter Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. auf 50°. Nach Abfiltrieren von  $\text{LiCl}$ -Dioxan wird die Lösung bei 40–50° i. Vak. bis auf 100 ccm eingengt. Aus der kalten Lösung kristallisiert **3**, das wie üblich isoliert wird. Aus dem Filtrat läßt sich weiteres **3** nach Zugabe von Methanol isolieren. Ausb. 17 g (77%); Schmp. 132–133°<sup>7)</sup> aus Dioxan. **3** besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **2**.

$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_2$  (600.8) Ber. C 75.97 H 9.06 N 4.66 P 10.31

Gef. C 74.98 H 9.01 N 5.03 P 10.36 Mol.-Gew. 594<sup>8)</sup>

*1.2.5-Triphenyl-1.3.4-phosphadiazol (4)*: Entsprechend **2** läßt man zu einer Suspension von 15 g  $\text{Li}_2\text{PC}_6\text{H}_5$  in 200 ccm THF innerhalb 2 Stdn. 34 g **1** in 400 ccm THF tropfen. Danach wird das Reaktionsgemisch im Kältebad 2 Stdn. gerührt, langsam auf 50° erwärmt, THF i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 250 ccm Benzol versetzt und  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Nach Einengen der Lösung auf 60–70 ccm kristallisiert **4**, das abfiltriert, mit wenig Benzol und Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wird. Ausb. 9.0 g (22%); Schmp. 195 bis 196°<sup>7)</sup>.

**4** ist gelb, löst sich gut in Benzol, Dioxan, THF, heißem Äthanol und Aceton und zersetzt sich in wasserhaltigen Lösungsmitteln.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$  (314.3) Ber. C 76.42 H 4.81 N 8.91 P 9.85

Gef. C 75.55 H 4.82 N 8.98 P 9.86 Mol.-Gew. 316.5<sup>8)</sup>

Zur Isolierung des *Benzonitrils* wird das Filtrat von **4** fraktioniert destilliert. Ausb. 6.0 g (24%); Sdp.<sub>3</sub> 50°. Der Destillationsrückstand besteht aus einem zähen roten Harz, das **4**,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]_4$  und Zersetzungsprodukte enthält.

*Umsetzung von  $\text{Li}_2\text{P}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$  mit **1***: Wie zuvor gibt man zu 12 g  $\text{Li}_2\text{P}(c\text{-C}_6\text{H}_{11})$  in 200 ccm THF bei etwa –60° (Aceton/Kohlendioxyd) 26 g **1** in 400 ccm THF und arbeitet das Reaktionsgemisch analog **4** auf. Aus der Benzollösung erhält man 4.0 g (37%) *Tetracyclohexylcyclotetraphosphin*, Schmp. 215–219°, und aus dem Filtrat 5.0 g (26%) *Benzonitril*, Sdp.<sub>3</sub> 50°.

*Umsetzung von 1.2-Dikalium-1.2-diphenyl-biphosphin mit **1***: Zu 11 g  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{K})\text{P}—\text{P}(\text{K})\text{C}_6\text{H}_5$  in 100 ccm THF läßt man bei –70° innerhalb 2 Stdn. 10.5 g **1** in 200 ccm THF tropfen. Das Reaktionsgemisch wird einige Zeit auf 50° erwärmt, danach i. Vak. eingengt, mit 150 ccm Benzol versetzt und über eine mit Kieselgur bedeckte G 3-Fritte filtriert. Aus der auf 50 ccm eingengten Lösung kristallisiert **4**. Ausb. 1.5 g (12%); Schmp. 196°. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des Benzols und Zugabe von Aceton zu *Tetraphenyl-cyclotetraphosphin* (Schmp. 158–160°) aufgearbeitet.

*Bis-[ $\alpha$ -diphenylphosphino-benzyliden]-hydrazin-disulfid*: 2.5 g **2** und 0.25 g Schwefel werden in 30 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wird der Rückstand aus wenig Dioxan umkristallisiert. Nach Waschen mit wenig Schwefelkohlenstoff und Äther und Trocknen Ausb. nahezu quantitativ; Schmp. 198°.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (640.7) Ber. N 4.37 P 9.62 S 10.01 Gef. N 4.50 P 9.62 S 10.08

*Bis-[ $\alpha$ -dicyclohexylphosphino-benzyliden]-hydrazin-disulfid*: Wie vorstehend erhält man aus 2.1 g **3** und 0.23 g Schwefel in 30 ccm Benzol nach üblicher Aufarbeitung 1.98 g (85%) Disulfid, Schmp. 213–214° aus Benzol.

$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (664.9) Ber. N 4.21 P 9.32 S 9.64 Gef. N 4.45 P 9.44 S 9.69