

Günter Paulus Schiemenz und Hans-Ulrich Siebeneick

Aromatische Phosphine mit Substituenten zweiter Ordnung, VI¹⁾

Phosphine mit mehreren Elektronenakzeptorsubstituenten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 18. November 1968)

Triarylphosphine mit mehreren Cyan-, Carboxy- und Methoxycarbonyl-Gruppen in *meta*- und *para*-Stellung wurden aus den entsprechenden Phosphinoxiden hergestellt und gaben mit Schwefel die Phosphinsulfide.

Bei den Aminen **1** beteiligt sich das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit steigendem *n* zunehmend am aromatischen π -Bindungssystem. Triarylamine sind dadurch am Stickstoff praktisch nicht mehr nucleophil, dafür aber der elektrophilen aromatischen Substitution zugänglich²⁾. In Triarylphosphinen (**2**, *n* = 3) sind die Ringe



dagegen nicht aktiviert, und das Phosphor-Elektronenpaar steht für zahlreiche Reaktionen zur Verfügung. Das gilt auch für Phosphine mit elektronenarmen Ringen: Alle von uns früher synthetisierten Triarylphosphine mit Akzeptorsubstituenten bildeten glatt die Phosphinoxide, -sulfide und Phosphoniumsalze^{3, 4)}.

Den bislang größten Elektronenzug auf den Phosphor hatten wir mit $\sigma = +0.778$ ⁵⁾ im Diphenyl-*[p*-nitro-phenyl]-phosphin erzielt⁴⁾. Eine nennenswerte Verstärkung läßt sich nur durch Einbau *mehrerer* Substituenten zweiter Ordnung erreichen. Im Tris-*[p*-cyan-phenyl]-phosphin würde der Akzeptoreffekt + 1.884, im *meta*-Isomeren gar + 2.034 σ -Einheiten betragen⁵⁾; entsprechend besser sollten die Chancen für eine Delokalisierung des Phosphor-Elektronenpaares sein. Solche Verbindungen waren aber mit unseren bisherigen Methoden nicht zugänglich.

Diphenyl-*[m*-cyan-phenyl]-phosphin (**8a**) stellten wir analog der *para*-Verbindung³⁾ aus *m*-Dibrombenzol und Chlor-diphenyl-phosphin über *m*-Diphenylphosphino-benzoesäure (**10a**) und ihr Amid her. Ein anderer Weg erschloß zugleich die gesuchten Di- und Trinitrile: Die Tolylphosphine **3** oder ihre Oxide **4** wurden mit KMnO_4 zu

¹⁾ V. Mittel.: G. P. Schiemenz, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3023.

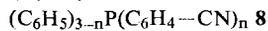
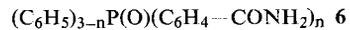
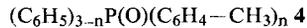
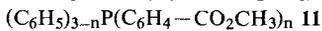
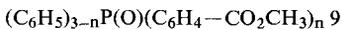
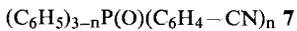
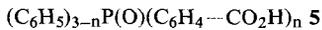
²⁾ T. N. Baker, III., W. P. Doherty jr., W. S. Kelley, W. Newmeyer, J. E. Rogers jr., R. E. Spalding und R. I. Walter, J. org. Chemistry **30**, 3714 (1965), und dort zitierte Literatur.

³⁾ G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 504 (1966).

⁴⁾ G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **99**, 514 (1966).

⁵⁾ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

den entsprechenden Carboxy-phenyl-phosphinoxiden **5** oxydiert (vgl. 1. c.⁶⁻¹⁰⁾). Behandlung mit Thionylchlorid und dann mit Ammoniak gab die Amide **6**, die durch Phosphoroxychlorid in Pyridin³⁾ zu den Nitrilen **7** entwässert wurden. Trichlorsilan reduzierte die Oxide zu den Cyanphenyl-phosphinen **8**¹¹⁾. Auf die gleiche Weise er-



a: n = 1, *meta*-Substituenten

c: n = 2, *meta*-Substituenten

e: n = 3, *meta*-Substituenten

b: n = 2, *para*-Substituenten

d: n = 3, *para*-Substituenten

hielten wir aus den Phosphinoxid-Carbonsäuren **5** und ihren Methylestern **9** die Phosphine **10** und **11**. **11b** verseiften wir alkalisch; zur Phosphin-Carbonsäure **10b** war dieser Weg ergiebiger als die Reduktion von **5b** mit Trichlorsilan, bei der die geringe Löslichkeit des Phosphinoxids störte.

Alle Phosphine gaben mit Schwefel in siedendem Benzol glatt die Phosphinsulfide. Das Elektronenpaar ist also auch hier noch stark am Phosphor lokalisiert; die neuen Phosphine sind offenbar reaktionsfähiger als Tris-aryläthynyl-phosphine selbst ohne Akzeptorsubstituenten¹²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium *Beller*, Göttingen, ausgeführt, Schmelzpunkte auf dem Kofler-Mikroheiztisch bestimmt. Die *Phosphinsulfide* wurden aus den *Phosphinen* und äquimolaren Mengen *Schwefel* in siedendem Benzol hergestellt, und zwar meist aus nicht umkristallisierten Phosphinproben.

1. *m*-Diphenylphosphino-benzoesäure (**10a**): Zu 2.11 g (87 mg-Atom) *Magnesiumspänen* und zwei Kristallen Jod unter 50 ccm Äther tropften 20.00 g (85 mMol) *m*-Dibrombenzol¹³⁾ in 70 ccm absol. Äther so zu, daß nach Anspringen der Grignard-Reaktion das Solvens mäßig siedete. Nach einer weiteren Stde. bei Raumtemp. wurde die Mischung auf -5° gekühlt, langsam mit einer Lösung von 18.94 g (86 mMol) *Chlor-diphenyl-phosphin* in 80 ccm Äther versetzt und noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden bei -5° tropfenweise 80 ccm gesätt. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung, danach 30 ccm 2*n* HCl und schließlich 100 ccm

⁶⁾ H. Schindlbauer, Mh. Chem. **96**, 1021 (1965).

⁷⁾ P. W. Morgan und B. C. Herr, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4526 (1952).

⁸⁾ E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov und M. I. Kabačnik, Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk. Ukr. SSR **2**, 458 (1966); C. A. **66**, 28299 (1967).

⁹⁾ J. J. Monagle, J. V. Mengenhauer und D. A. Jones jr., J. org. Chemistry **32**, 2477 (1967).

¹⁰⁾ E. N. Tsvetkov, D. I. Lobanov und M. I. Kabačnik, Teor. i Eksperim. Khim., Akad. Nauk. Ukr. SSR **1**, 729 (1965); C. A. **64**, 12523 (1966).

¹¹⁾ Methode von H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 171 (1965). Daß diese in Gegenwart von Cyan- und Carboxyl-Gruppen anwendbar ist, hatten wir bereits früher gezeigt: G. P. Schiemenz⁴⁾; G. P. Schiemenz und J. Thobe, Chem. Ber. **99**, 2663 (1966).

¹²⁾ Vgl. W. Reiss, Dissertat., Techn. Hochschule Braunschweig 1961.

¹³⁾ J. L. Hartwell, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 2. Druck, S. 185, 1960.

Wasser zugegeben. Die Ätherphase und ein Benzolauszug der Wasserphase wurden eingedampft und der Rückstand bei 0.1 Torr destilliert. Nach Vorläufen bis 155° gingen bei 160–182° 16.88 g (58%) *Diphenyl-[m-brom-phenyl]-phosphin* über. Das farblose, zähflüssige Phosphin¹⁴ bildete in Benzol bei Raumtemp. mit *Methylbromid* bzw. *Methyljodid* ein kristallines *Methbromid* (Schmp. 97–98°) und *Methojodid* (Schmp. 150–153°)¹⁵.

352 mg (0.73 mMol) des *Methojodids* und 190 mg (0.75 mMol) *Jod* reagierten in Chloroform-Lösung zum *Trijodid*, 517 mg (96%) nach Eindunsten, aus Äthanol große, dunkel-braunviolette Nadeln vom Schmp. 106–109°.



Zu 3.62 g (149 mg-Atom) *Magnesiumspänen*, zwei Kristallen *Jod* und 50 ccm Äther wurde unter Stickstoff $\frac{1}{4}$ einer Lösung von 6.84 ccm (90 mMol) *Äthylbromid* in 50 ccm Äther, dann nach Start der Grignard-Reaktion in 25 Min. die Hälfte der $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ -Lösung im Gemisch mit 15.30 g (45 mMol) *Diphenyl-[m-brom-phenyl]-phosphin* in 100 ccm Äther so zugegeben, daß die Mischung mäßig siedete. Schließlich tropfte das letzte Viertel der Äthylbromid-Lösung zu. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen zum Sieden wurde die Grignard-Lösung auf festes *Kohlendioxid* gegossen, nach Abtauen der Rückstand zweimal mit Benzol durchgeknetet, die ungelöste, grünelbe Masse mit 2*n* HCl verrührt und **10a** in 200 ccm Benzol aufgenommen. Nach Abdampfen des Solvens hinterblieben 12.59 g kristalline Säure, aus Eisessig/Wasser 9.23 g (67%) vom Schmp. 160–164°.

2. *m-Diphenylphosphino-benzamid*: Eine gerührte Lösung von 2.00 g (6.54 mMol) **10a** in 40 ccm Benzol wurde bei ca. 0° mit 1.0 ccm (7.2 mMol) *Triäthylamin* und nach 10 Min. mit 0.75 ccm (7.9 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* versetzt; dabei fiel ein gallertiger Niederschlag aus. Nach 1 Stde. wurde während $\frac{3}{4}$ Stdn. trockenes NH_3 -Gas eingeleitet und die Mischung dann mit verd. Natronlauge und mehrmals mit Wasser geschüttelt. Als Rückstand der Benzolphase verblieben 1.36 g (68%) *Amid*, Doppel-Schmp. bei 97–100 und 122–123° (aus Benzol). Salzsäure fällt aus den vereinigten wäbr. Auszügen 0.40 g **10a**.

3. *m-Diphenylphosphino-benzonitril (8a)*: Zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung von 1.50 g (4.9 mMol) *m-Diphenylphosphino-benzamid* in 20 ccm absol. *Pyridin* tropften 0.65 ccm (7.0 mMol) *Phosphoroxchlorid*. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei ca. 0° wurde etwas Wasser hinzugefügt, die Hauptmenge *Pyridin* i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und Benzol durchgeschüttelt. Nach Eindampfen der Benzolphase verblieben 1.24 g (88%) eines gelben Öls, das aus Methanol kristallisierte; Schmp. 97–98°.

4. *Phenyl-bis-[m-carboxy-phenyl]-phosphinoxid (5c)*: Eine gerührte Mischung von 14.7 g (50.7 mMol) *Phenyl-di-m-tolyl-phosphin (3c)*¹⁶, 50 ccm *Pyridin* und 25 ccm Wasser wurde bei 100° in 5 Stdn. mit 50 g gepulvertem *Kaliumpermanganat* versetzt, nach 3stdg. Sieden das *Pyridin* mit Wasserdampf abgetrieben, das ausgefallene Mangandioxid abfiltriert, das Filtrat erst neutralisiert und nach Einengen angesäuert. 18.53 g (100%) **5c** fielen aus, Schmp. 269 bis 273° (aus Methanol/Wasser). — Auf die gleiche Weise wurden die übrigen Phosphinoxid-Carbonsäuren hergestellt, die sämtlich bekannt waren^{6–10}, vgl. Tab. 1.

¹⁴ R. A. Baldwin und M. T. Cheng, J. org. Chemistry **32**, 1572 (1967).

¹⁵ Das früher³) beschriebene Methyl-tris-[*p*-chlor-phenyl]-phosphoniumjodid ist nach IR-Spektrum (OH-Absorption: Sadtler Standard Spectra Nr. 33 820 (1968)) und Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{P}(\text{J}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (525.6) ber. J 24.15, gef. J 24.15³³) das Monohydrat. Den Herren der Fa. Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, danken wir für den Hinweis.

¹⁶ F. A. Hart und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4107.

Tab. 1. Hergestellte Phosphinoxide

| Formel-phosphinoxid | herge- stellt aus | Ausb. (%) | umkrist. aus | Schmp. | Summen- formel (Mol.-Gew.) | Analyse Ber. Gef. | IR (KBr) (cm ⁻¹) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 5a (C ₆ H ₅) ₂ P(O)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) Diphenyl- <i>l</i> -[<i>m</i> -carboxy-phenyl]- | 3a | 75 | CH ₃ OH | 232--235° (234--236° ⁹⁾) | C ₁₉ H ₁₅ O ₃ P (322.3) | Äquiv.- 322.3 Gew. 323.0 | ν(PO) 1153 ν(CO) 1712 |
| 5b C ₆ H ₅ P(O)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>p</i>)) ₂ Phenyl-bis- <i>l</i> -[<i>p</i> -carboxy-phenyl]- | 4b | 71 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 334--343° (335° ⁷⁾) | C ₂₀ H ₁₅ O ₅ P (366.3) | Äquiv.- 183.2 Gew. 183.2 | ν(PO) 1165? ν(CO) 1718 und 1732 |
| 5c C ₆ H ₅ P(O)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) ₂ Phenyl-bis- <i>l</i> -[<i>m</i> -carboxy-phenyl]- | 3c | 100 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 269--273° | C ₂₀ H ₁₅ O ₅ P (366.3) | Äquiv.- 183.2 Gew. 200.4 | ν(PO) 1166 ν(CO) 1720 |
| 5d OP(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>p</i>)) ₃ Tris- <i>l</i> -[<i>p</i> -carboxy-phenyl]- | 4d | 45 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 347--357° (323--330° ⁷⁾ , 331--335° ⁶⁾) | C ₂₁ H ₁₅ O ₇ P (410.3) | Äquiv.- 136.8 Gew. 146.8 | ν(PO) 1164? ν(CO) 1710 und 1732 |
| 5e OP(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) ₃ Tris- <i>l</i> -[<i>m</i> -carboxy-phenyl]- | 3e | 79 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 321--335° (313--319° ⁶⁾) | C ₂₁ H ₁₅ O ₇ P (410.3) | Äquiv.- 136.8 Gew. 140.3 | ν(PO) 1187 ν(CO) 1680 (breit) |
| 6a (C ₆ H ₅) ₂ P(O)(C ₆ H ₄ -CONH ₂ -(<i>m</i>)) Diphenyl- <i>l</i> -[<i>m</i> -carbamoyl-phenyl]- | 5a | 61 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 215--217° | C ₁₉ H ₁₆ NO ₂ P (321.3) | N 4.36 N 4.38 | ν(PO) 1181 ν(Amid I) 1670 |
| 6b C ₆ H ₅ P(O)(C ₆ H ₄ -CONH ₂ -(<i>p</i>)) ₂ Phenyl-bis- <i>l</i> -[<i>p</i> -carbamoyl-phenyl]- | 5b | 90 | CH ₃ OH/ H ₂ O | 190--191° | C ₂₀ H ₁₇ N ₂ O ₃ P (364.3) | N 7.69 N 7.35 | ν(PO) 1170 ν(Amid I) 1668 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|-----------------------|--------------------------|----------------------------------|---|----------------|-----------------------------------|----------------|
| 6c | $C_6H_5P(O)(C_6H_4-CONH_2-(m))_2$ Phenyl-bis- [<i>m</i> -carbamoyl-phenyl]- | 5c | 85 | $C_6H_6/$ CH_3OH | 158—162° | $C_{20}H_{17}N_2O_3P$ (364.3) | N | 7.69*) 6.49 | $\nu(PO)$ $\nu(\text{Amid I})$ | 1140?? 1660 |
| 6d | $OP(C_6H_4-CONH_2-(p))_3$ Tris-[<i>p</i> -carbamoyl-phenyl]- | 5d | 99 | CH_3OH | 272—275° | $C_{21}H_{18}N_3O_4P$ (407.4) | N | 10.32 9.95 | $\nu(PO)$ $\nu(\text{Amid I})$ | 1174 1670 |
| 6e | $OP(C_6H_4-CONH_2-(m))_3$ Tris-[<i>m</i> -carbamoyl-phenyl]- | 5e | 100 | $CH_3OH/$ H_2O | 288—289° | $C_{21}H_{18}N_3O_4P$ (407.4) | N | 10.32 10.35 | $\nu(PO)$ $\nu(\text{Amid I})$ | 1182 1655 |
| 7a | $(C_6H_5)_2P(O)C_6H_4-CN-(m)$ Diphenyl-[<i>m</i> -cyan-phenyl]- | 6a | 95 | $C_6H_6/$ Ligroin | 110—111° | $C_{19}H_{14}NOP$ (303.3) | N | 4.62 4.45 | $\nu(PO)$ $\nu(CN)$ | 1197 2238 |
| 7b | $C_6H_5P(O)(C_6H_4-CN-(p))_2$ Phenyl-bis-[<i>p</i> -cyan-phenyl]- | 6b | 70 | $C_6H_6/$ Ligroin | 173—175° | $C_{20}H_{13}N_2OP$ (328.3) | N | 8.53 8.26 | $\nu(PO)$ $\nu(CN)$ | 1198 2242 |
| 7c | $C_6H_5P(O)(C_6H_4-CN-(m))_2$ Phenyl-bis-[<i>m</i> -cyan-phenyl]- | 6c | 93 | $C_6H_6/$ Ligroin | 154—155° | $C_{20}H_{13}N_2OP$ (328.3) | N | 8.53 8.61 | $\nu(PO)$ $\nu(CN)$ | 1188 2238 |
| 7d | $OP(C_6H_4-CN-(p))_3$ Tris-[<i>p</i> -cyan-phenyl]- | 6d | 43 | $C_6H_6/$ Ligroin | 215—219° | $C_{21}H_{12}N_3OP$ (353.3) | N | 11.89 12.00 | $\nu(PO)$ $\nu(CN)$ | 1202 2240 |
| 7e | $OP(C_6H_4-CN-(m))_3$ Tris-[<i>m</i> -cyan-phenyl]- | 6e | 71 | $C_6H_6/$ Ligroin | 198—200° | $C_{21}H_{12}N_3OP$ (353.3) | N | 11.89 12.00 | $\nu(PO)$ $\nu(CN)$ | 1200? 2235 |
| 9b | $C_6H_5P(O)(C_6H_4-CO_2CH_3-(p))_2$ Phenyl-bis-[<i>p</i> -methoxycarbonyl- phenyl]- | 5b | 38 | CH_3OH | 160—167° (165—166°7)) | $C_{22}H_{19}O_5P$ (394.4) | P | 7.85 7.85 | $\nu(PO)$ $\nu(CO)$ | 1176 1715 |
| 9d | $OP(C_6H_4-CO_2CH_3-(p))_3$ Tris-[<i>p</i> -methoxycarbonyl- phenyl]- | 5d | 56 | C_6H_6 | 118—120° (123—125°7)) | $C_{24}H_{21}O_7P$ (452.4) | P | 6.85 6.84 | $\nu(PO)$ $\nu(CO)$ | 1192 1727 |

* Ber. für $C_{20}H_{17}N_2O_3P \cdot 2CH_3OH$ N 6.53.

Tab. 2. Hergestellte Phosphine

| Formel- -phosphin | herge- stellt aus | Ausb. (%) | umkrist. aus | Schmp. | Summen- formel (Mol.-Gew.) | Analyse Ber. Gef. | IR (KBr) (cm^{-1}) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 10a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}-(m)$ Diphenyl- $[m$ -carboxy-phenyl]- | a) | 67 | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/$ H_2O | 160—164° | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$ (306.3) | Äquiv.- 306.3 Gew. 308.5 | $\nu(\text{CO})$ 1683 |
| 10b $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}-(p))_2$ Phenyl-bis- $[p$ -carboxy-phenyl]- | 5a | 84 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 157—161° (159—160.5° ^b) | $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ (350.3) | P 8.82 P 7.55 P 8.04 Äquiv.- 175.2 Gew. 177.7 | $\nu(\text{CO})$ 1688 |
| 10c $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}-(m))_2$ Phenyl-bis- $[m$ -carboxy-phenyl]- | 5b | 17 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 175—178° | $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ (350.3) | P 8.82 P 7.55 P 8.04 Äquiv.- 175.2 Gew. 177.7 | $\nu(\text{CO})$ 1689 |
| 10d $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}-(p))_3$ Tris- $[p$ -carboxy-phenyl]- | 11b | 100 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 184—186° | $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$ (350.3) | P 8.82 P 7.55 P 8.04 Äquiv.- 175.2 Gew. 177.7 | $\nu(\text{CO})$ 1680 |
| 10e $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}-(m))_3$ Tris- $[m$ -carboxy-phenyl]- | 5c | 54 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 228—231° | $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (394.3) | P 7.86 P 7.47 Äquiv.- 131.4 Gew. 138.8 | $\nu(\text{CO})$ 1685 |
| 10a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2-(m)$ Diphenyl- $[m$ -carbamoyl-phenyl]- | 5d | 58 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 270—274° | $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (394.3) | P 7.86 P 7.47 Äquiv.- 131.4 Gew. 138.8 | $\nu(\text{CO})$ 1680 |
| 10a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2-(m)$ Diphenyl- $[m$ -carbamoyl-phenyl]- | 5e | 15 | $\text{CH}_3\text{OH}/$ H_2O | 276—279° | $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$ (394.3) | P 7.86 P 8.10 Äquiv.- 131.4 Gew. 141.0 | $\nu(\text{CO})$ 1685 |
| 10a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2-(m)$ Diphenyl- $[m$ -carbamoyl-phenyl]- | 10a | 68 | C_6H_6 | 1) 97—100° 2) 122—123° ^b) | $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NOP}$ (305.3) | N 4.59 N 4.40 | $\nu(\text{Amid I})$ 1652 |

| | | | | | | | | |
|------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|----|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------|
| 8a | $(C_6H_5)_2PC_6H_4-CN-(m)$ Diphenyl- $[m$ -cyan-phenyl]- | e) | 88 | CH ₃ OH | 97—98° | C ₁₉ H ₁₄ NP (287.3) | v(CN) | 2235 |
| | 7a | | 95 | CH ₃ OH | 97—98° (98—99° ^e 8) | | N 4.88 N 4.86 | |
| 8b | $C_6H_5P(C_6H_4-CN-(p))_2$ Phenyl-bis- $[p$ -cyan-phenyl]- | 7b | 69 | CH ₃ OH | 110—111° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ P (312.3) | v(CN) | 2235 |
| 8c | $C_6H_5P(C_6H_4-CN-(m))_2$ Phenyl-bis- $[m$ -cyan-phenyl]- | 7c | 99 | CH ₃ OH | 107—109° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ P (312.3) | v(CN) | 2238 |
| 8d | $P(C_6H_4-CN-(p))_3$ Tris- $[p$ -cyan-phenyl]- | 7d | 88 | C ₂ H ₅ OH | 186—189° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ P (337.3) | v(CN) | 2236 |
| 8e | $P(C_6H_4-CN-(m))_3$ Tris- $[m$ -cyan-phenyl]- | 7e | 99 | CH ₃ OH | 154—155° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ P (337.3) | v(CN) | 2238 |
| 11e | $P(C_6H_4-CO_2CH_3-(m))_3$ Tris- $[m$ -methoxycarbonyl-phenyl]- | 9e | 70 | CH ₃ OH | 115—116° | C ₂₄ H ₂₁ O ₆ P (436.4) (gef. 436 massenspektrometr.) | P 7.10 P 6.97 | v(CO) 1719 |

a) Aus $(C_6H_5)_2PC_6H_4-Br-(m)$, siehe S. 1884 b) Doppel-Schmp. c) Aus $(C_6H_5)_2PC_6H_4-CONH_2-(m)$, siehe S. 1885

Tab. 3. Hergestellte Phosphinsulfide

| Formel -phosphinsulfid | umkrist. aus | Schmp. | Summen- formel (Mol.-Gew.) | Analyse Ber. Gef. | IR (KBr) (cm ⁻¹) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
| (C ₆ H ₅) ₂ P(S)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) | CH ₃ OH/ H ₂ O | 170—171° (171—172° ⁸⁾) | C ₁₉ H ₁₅ O ₂ PS (338.4) | Äquiv.-Gew. 338.4 | ν(PS) 1685 |
| Diphenyl- <i>l</i> -m-carboxy-phenyl]- | H ₂ O | (171—172° ⁸⁾) | C ₁₉ H ₁₅ O ₂ PS (338.4) | 344.0 | ν(CO) 1685 |
| C ₆ H ₅ 2P(S)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>p</i>)) ₂ | CH ₃ OH/ H ₂ O | 189—191° | C ₂₀ H ₁₅ O ₄ PS (382.4) | S 8.39 8.10 | ν(PS) 650 |
| Phenyl-bis- <i>l</i> -p-carboxy-phenyl]- | CH ₃ OH/ H ₂ O | 176—178° | C ₂₀ H ₁₅ O ₄ PS (382.4) | Äquiv.-Gew. 191.2 | ν(CO) 1691 |
| C ₆ H ₅ 2P(S)(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) ₂ | CH ₃ OH/ H ₂ O | 176—178° | C ₂₀ H ₁₅ O ₄ PS (382.4) | S 8.39 8.09 | ν(PS) 651 |
| Phenyl-bis- <i>l</i> -m-carboxy-phenyl]- | CH ₃ OH/ H ₂ O | 321—323° | C ₂₁ H ₁₅ O ₆ PS (426.4) | Äquiv.-Gew. 191.2 | ν(CO) 1690 |
| SP(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>p</i>)) ₃ | CH ₃ OH/ H ₂ O | 321—323° | C ₂₁ H ₁₅ O ₆ PS (426.4) | S 7.52 7.21 | ν(PS) 665 |
| Tris- <i>l</i> -p-carboxy-phenyl]- | CH ₃ OH/ H ₂ O | 294—298° | C ₂₁ H ₁₅ O ₆ PS (426.4) | Äquiv.-Gew. 142.1 | ν(CO) 1692 |
| SP(C ₆ H ₄ -CO ₂ H-(<i>m</i>)) ₃ | CH ₃ OH/ H ₂ O | 294—298° | C ₂₁ H ₁₅ O ₆ PS (426.4) | S 7.52 7.29 | ν(PS) 639 |
| Tris- <i>l</i> -m-carboxy-phenyl]- | CH ₃ OH | 194—196° | C ₁₉ H ₁₆ NOPS (337.4) | Äquiv.-Gew. 142.1 | ν(CO) 656 oder ν(CO) 1695 |
| (C ₆ H ₅) ₂ P(S)(C ₆ H ₄ -CONH ₂ -(<i>m</i>)) | CH ₃ OH | 194—196° | C ₁₉ H ₁₆ NOPS (337.4) | N 4.15 4.17 | ν(PS) 638 |
| Diphenyl- <i>l</i> -m-carbamoyl-phenyl]- | CH ₃ OH | 120—122° | C ₁₉ H ₁₄ NPS (319.4) | S 9.50 9.77 | ν(Amid I) 1647 |
| (C ₆ H ₅) ₂ P(S)(C ₆ H ₄ -CN-(<i>m</i>)) | CH ₃ OH | 120—122° | C ₁₉ H ₁₄ NPS (319.4) | N 4.39 4.56 | ν(PS) 642 |
| Diphenyl- <i>l</i> -m-cyan-phenyl]- | CH ₃ OH | 155—157° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ PS (344.4) | S 10.04 9.91 | ν(CN) 2237 |
| C ₆ H ₅ 2P(S)(C ₆ H ₄ -CN-(<i>p</i>)) ₂ | CH ₃ OH | 155—157° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ PS (344.4) | N 8.13 8.26 | ν(PS) 668 |
| Phenyl-bis- <i>l</i> -p-cyan-phenyl]- | CH ₃ OH | 125—126° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ PS (344.4) | S 9.31 9.21 | ν(CN) 2238 |
| C ₆ H ₅ 2P(S)(C ₆ H ₄ -CN-(<i>m</i>)) ₂ | CH ₃ OH | 125—126° | C ₂₀ H ₁₃ N ₂ PS (344.4) | N 8.13 8.26 | ν(PS) 645 |
| Phenyl-bis- <i>l</i> -m-cyan-phenyl]- | CH ₃ OH | 255—260° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ PS (369.4) | S 9.31 9.62 | ν(CN) 2237 |
| SP(C ₆ H ₄ -CN-(<i>p</i>)) ₃ | CH ₃ OH | 255—260° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ PS (369.4) | N 11.38 11.19 | ν(PS) 683 |
| Tris- <i>l</i> -p-cyan-phenyl]- | CH ₃ OH | 175—176° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ PS (369.4) | S 8.68 8.03 | ν(CN) 2240 |
| SP(C ₆ H ₄ -CN-(<i>m</i>)) ₃ | CH ₃ OH | 175—176° | C ₂₁ H ₁₂ N ₃ PS (369.4) | N 11.38 11.49 | ν(PS) 648 |
| Tris- <i>l</i> -m-cyan-phenyl]- | CH ₃ OH | 86—88° | C ₂₂ H ₁₉ O ₄ PS (410.4) | S 8.68 8.94 | ν(CN) 2234 |
| C ₆ H ₅ 2P(S)(C ₆ H ₄ -CO ₂ CH ₃ -(<i>p</i>)) ₂ | CH ₃ OH | 86—88° | C ₂₂ H ₁₉ O ₄ PS (410.4) | S 7.81 7.86 | ν(PS) 657 |
| Phenyl-bis- <i>l</i> -p-methoxycarbonyl-phenyl]- | CH ₃ OH | 178—179° | C ₂₄ H ₂₁ O ₆ PS (468.5) | S 6.84 6.19 | ν(PS) 657 |
| SP(C ₆ H ₄ -CO ₂ CH ₃ -(<i>p</i>)) ₃ | CH ₃ OH | 178—179° | C ₂₄ H ₂₁ O ₆ PS (468.5) | S 6.84 6.79 | ν(CO) 1720 |
| Tris- <i>l</i> -p-methoxycarbonyl-phenyl]- | CH ₃ OH | 139—140° | C ₂₄ H ₂₁ O ₆ PS (468.5) | S 6.84 6.79 | ν(PS) 662 |
| SP(C ₆ H ₄ -CO ₂ CH ₃ -(<i>m</i>)) ₃ | CH ₃ OH | 139—140° | C ₂₄ H ₂₁ O ₆ PS (468.5) | S 6.84 6.79 | ν(CO) 1720 |
| Tris- <i>l</i> -m-methoxycarbonyl-phenyl]- | | | | | |

a) Nicht sicher zuzuordnen.

5. *Phenyl-bis-[m-carbamoyl-phenyl]-phosphinoxid (6c)*: Eine Mischung von 4.94 g (13.5 mMol) *Phenyl-bis-[m-carboxy-phenyl]-phosphinoxid (5c)*, 20 ccm Benzol und 15 ccm *Thionylchlorid* wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, eingedampft, der Rückstand in 100 ccm Benzol gelöst und die Lösung mit 40 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* versetzt. Ein gelbes Öl fiel aus und wurde in Methanol gelöst. Nach Zugabe von Wasser fielen 4.93 g (85%) **6c** aus, nach der Elementaranalyse als Dimethanol-Addukt, Schmp. 158–162° (aus Benzol/Methanol). — Analog wurden die anderen Phosphinoxid-Amide dargestellt (Tab. 1).

6. *Phenyl-bis-[m-cyan-phenyl]-phosphinoxid (7c)*: Zu 3.90 g (9.1 mMol) **6c**-Dimethanol-Addukt in 50 ccm *Pyridin* tropften unter Eis/Kochsalsz-Kühlung langsam 2.5 ccm (27.2 mMol) *Phosphoroxychlorid*. Die Mischung wurde 1 Stde. bei 0°, dann 2 Stdn. bei 80° gerührt, mit Wasser versetzt, eingeeengt und das *Nitril* in Benzol aufgenommen. Nach Eindampfen verblieben 2.78 g (93%) **7c**, das aus Benzol/Ligroin kristallisierte; Schmp. 154–155°. — Die anderen Phosphinoxid-Nitrile wurden entsprechend dargestellt (Tab. 1).

7. *Phenyl-bis-[m-cyan-phenyl]-phosphin (8c)*: Eine Mischung von 0.50 g (1.5 mMol) **7c**, 30 ccm Benzol und 1.5 ccm *Trichlorsilan* wurde unter Stickstoff 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, dann bei 0° mit 2*n* NaOH versetzt und die organische Phase eingedampft. Es hinterblieben 0.47 g (99%) **8c** als Öl, das aus Methanol kristallisierte, Schmp. 107–109°. — Ebenso wurden die anderen Phosphin-Nitrile gewonnen (Tab. 2).

8. *Phenyl-bis-[m-carboxy-phenyl]-phosphin (10c)*: Eine Mischung von 3.00 g (8.2 mMol) **5c**, 10.0 g *Trichlorsilan* und 35 ccm Benzol wurde unter Stickstoff 25 Stdn. zum Sieden erhitzt, eingedampft, eine Benzol-Lösung des Rückstands unter Kühlung erst mit 30 ccm konz. wäbr. *Ammoniak*, dann mit 40 ccm 8*n* NaOH versetzt, die wäbr. Phase mit 5*n* HCl angesäuert und zweimal mit je 50 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroform-Phase, 1.55 g (54%) öliges **10c**, schied sich aus einer Methanol-Lösung auf Zugabe von Wasser kristallin ab, Schmp. 228–231°. — Gleichartig wurden die anderen Phosphin-Carbonsäuren erhalten (Tab. 2).

9. *Tris-[m-methoxycarbonyl-phenyl]-phosphin (11c)*: Eine Lösung von 3.11 g (7.6 mMol) **5c**⁶⁾ und 0.3 ccm konz. *Schwefelsäure* in 30 ccm *Methanol* wurde 24 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit Wasser und Benzol versetzt und die organische Phase eingedampft. Vom öligen Rückstand (**9e**, 2.94 g, 89%) wurden 2.33 g (5.2 mMol) mit 30 ccm Benzol und 3.0 ccm *Trichlorsilan* 3 Stdn. gekocht, nach Eindampfen der Rückstand zwischen Benzol und wäbr. 2*n* NaOH verteilt und das Benzol abdestilliert. Es hinterblieben 1.58 g (70%) **11c**, aus Methanol Schmp. 115–116°.

10. *Phenyl-bis-[p-methoxycarbonyl-phenyl]-phosphinsulfid und Phenyl-bis-[p-carboxy-phenyl]-phosphin (10b)* über **11b**: Eine Lösung von 3.0 g (7.6 mMol) **9b**⁷⁾ und 3.58 g *Trichlorsilan* in 30 ccm Benzol wurde 2 Stdn. gekocht, dann eingedampft, der Rückstand mit 150 ccm frischem Benzol zusammen mit 20 ccm konz. *Ammoniak* und 40 ccm 8*n* NaOH durchgeschüttelt und die Benzolphase eingedampft. Das verbleibende, ölige *Phenyl-bis-[p-methoxycarbonyl-phenyl]-phosphin (11b)* (2.97 g), dessen IR-Spektrum keine PO-Bande zeigte, wurde mit 296 mg *Schwefel* in 50 ccm Benzol 2 Tage zum Sieden erhitzt und der Eindampfrückstand mit Methanol ausgekocht. 2.26 g (72%) *Phenyl-bis-[p-methoxycarbonyl-phenyl]-phosphinsulfid* kristallisierten beim Stehenlassen aus; Schmp. 86–88° (aus Methanol).

Eine Mischung von 5.10 g (13.3 mMol) analog hergestelltem **11b**, 1.65 g *Kaliumhydroxid* und 35 ccm *Methanol* wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann mit Benzol und Wasser versetzt. Beim Ansäuern der Wasserphase mit 5*n* HCl fielen 4.78 g (100%) **10b** aus; Schmp. 184–186° (aus Methanol/Wasser). — Analog wurde **9d**⁷⁾ zu **11d** reduziert und dieses als Rohprodukt in das *Sulfid* übergeführt. [531/68]