

Kinetische Studie über die Säurestabilität der P—N-Bindung in Diarylphosphinsäureaniliden

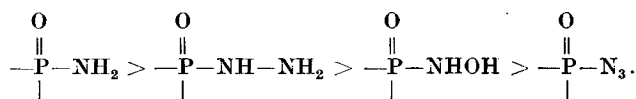
VON G. TOMASCHIEWSKI und G. KÜHN

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Synthese einiger Diarylphosphinsäureanilide berichtet. Für die kinetische Untersuchung der säurekatalysierten Spaltung dieser Verbindungen wurde eine UV-spektroskopische Methode ausgearbeitet. Für diese Reaktion wurden bestimmt: Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergie, -entropie, Deuteriumoxid-Lösungsmittelisotopeneffekt, Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Säurekonzentration. Der Mechanismus wird diskutiert.

Bei unseren präparativen Arbeiten mit Phosphor—Stickstoff-Verbindungen stellten wir häufig eine überraschend leichte Spaltung der P—N-Bindung fest. Zu diesem Problem gab es bisher lediglich qualitative Befunde von KREUTZKAMP¹⁾, der bei einer Reihe von Stickstoffderivaten der Diphenylphosphinsäure beobachtete, daß die Stabilität der P—N-Bindung wie folgt abnimmt:



Mit abnehmender Basizität der eingesetzten Stickstoffverbindung verringert sich die Stabilität der P—N-Bindung. Wir entschlossen uns deshalb, die P—N-Bindung kinetisch zu untersuchen und als Modellsubstanzen Anilide zu verwenden.

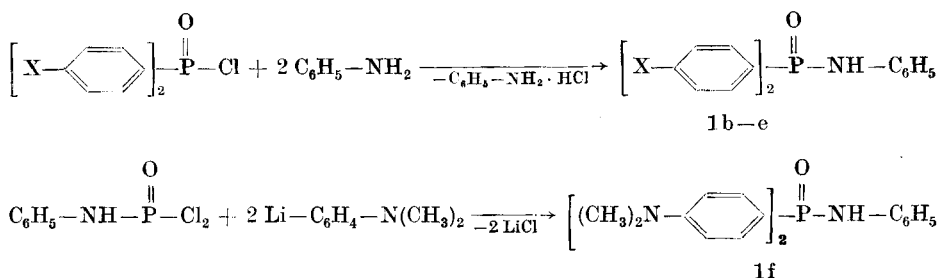
Synthese einiger Diarylphosphinsäureanilide

Die Darstellung des Diphenylphosphinsäureanilids 1a gelang MORRISON²⁾ aus dem Diphenylphosphinsäurechlorid durch Umsetzung mit zwei Mol

¹⁾ N. KREUTZKAMP, u. H. SCHINDLER, Arch. Pharmaz. **293**, 296 (1961).

²⁾ D. C. MORRISON J. Amer. chem. Soc. **73**, 5896 (1951).

Anilin. Nach dieser Methode konnten wir erstmals eine Reihe anderer Anilide (1b–e) in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Da es uns nicht gelungen war, aus der Bis-[p-dimethylaminophenyl]-phosphinsäure das entsprechende Säurechlorid darzustellen, ließ sich das dazugehörige Anilid nach diesem Verfahren nicht herstellen. Die Synthese gelingt jedoch in guter Ausbeute durch Umsetzung von zwei Molen p-Dimethylaminophenyllithium mit Dichlorphosphorsäureanilid.



1	a	b	c	d	e	f
X	H	CH ₃	OCH ₃	Cl	NO ₂	N(CH ₃) ₂

Meßmethodik

Aus den verschiedensten Gründen entschlossen wir uns, die kinetischen Messungen in einer Mischung Dioxan/Wasser (75:25 v/v bzw. 60:40 v/v) und in Gegenwart von Perchlorsäure vorzunehmen. Ein Vergleich der UV-Spektren der Anilide 1a–f und der zu erwartenden Hydrolyseprodukte (entsprechende Phosphinsäure und Anilin) im Lösungsmittel (Dioxan/Wasser/Perchlorsäure) zeigte, daß eine ausreichende Extinktionsdifferenz vorliegt. Die Messungen wurden bei den Wellenlängen der größten Extinktionsdifferenz ausgeführt, wie sie in der Tab. 1 angegeben sind.

Tabelle 1
Lage der maximalen Extinktionsdifferenzen in Dioxan/Wasser (75:25 v/v), in 1,175 n Perchlorsäure, 20°

Verbindung	$\lambda \Delta E_{\text{max}}$
1a	230
b	234
c	244
d	232
e	232
f	230

Eine Prüfung der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion für eine der Diarylphosphinsäuren zeigte, daß die Verbindung in der genannten Lösung dem LAMBERT-BEER-Gesetz folgt. Auch der lineare Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanten während der Reaktion wurde geprüft. Verschiedene Mischungen des Anilids 1e mit der dazugehörigen Säure und Anilin, die bestimmte Umsätze charakterisieren sollten, zeigten eine lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration (Lösungsmittel: Dioxan/Wasser/Perchlorsäure). Die Temperatur wurde in der Küvette auf $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsgrößen

Bei der Hydrolyse von Säureamiden hat man bisher sowohl einen A1- als auch einen A2-Mechanismus³⁾ beobachtet. Die Geschwindigkeitsgesetze für diese säurekatalysierten Reaktionen wären dann

$$\text{A 1: } v = k_1 \frac{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{SH}^+}} \quad (1)$$

$$\text{A 2: } v = k_2 \frac{[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{K_{\text{SH}^+}} \quad (2)$$

Bei unseren Untersuchungsbedingungen stehen einem großen Überschuß von Perchlorsäure (1,175 molar) und Wasser (Lösungsmittel: Dioxan/Wasser = 75:25 v/v) Konzentrationen der Anilide von 10^{-4} bis 10^{-5} Mol/l gegenüber. In beiden Gln. (1) und (2) werden $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]$ in die Konstante einbezogen und man erhält dann für (1) und (2)

$$v = k [\text{S}]. \quad (3)$$

Wir haben unter diesen Reaktionsbedingungen das Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung, richtiger pseudo-erster Ordnung. Für die Bedingungen der spektralphotometrischen Messung wird das Zeitgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot t \quad (4)$$

in folgende Gleichung überführt:

$$\log (E_t - E_\infty) = -\frac{k \cdot t}{2,303} + \log (E_0 - E_\infty), \quad (5)$$

E_0 = Extinktion zur Zeit $t = 0$,

E_t = Extinktion zur Zeit t ,

E_∞ = Extinktion nach beendeter Reaktion.

³⁾ J. A. LEISTEN, J. chem. Soc. [London] 1959, 765; J. KOSKIKALLIO, Acta chem. scand. 18, 1831 (1964); J. A. DUFFY u. J. A. LEISTEN, J. chem. Soc. [London] 1960, 545 u. 853.

Mit Hilfe von (5) lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten berechnen oder graphisch ermitteln.

Die Abb. 1 zeigt den Kurvenverlauf beim Anilid 1d, das als Beispiel ausgewählt wurde. In der Tab. 2 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die Halbwertszeiten für die Anilide 1a—f aufgeführt. Die Temperatur wurde innerhalb $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten. Die Geschwindigkeitskonstanten sind innerhalb von $\pm 5\%$ reproduzierbar.

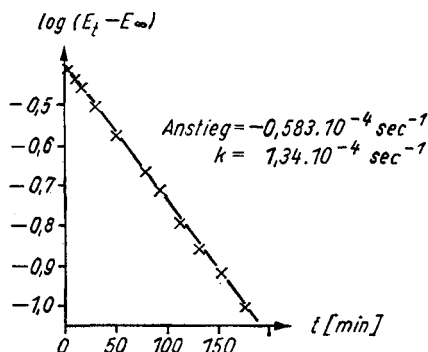


Abb. 1. Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k der säurekatalysierten Hydrolyse des Bis-[p-chlorphenyl]-phosphinsäureanilids bei $35,0 \pm 0,1^\circ$ in Dioxan/Wasser (75:25 v/v). $[\text{HClO}_4] = 1,175 \text{ Mol/l}$; $[\text{Anilid}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$

Durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, wobei für jedes Anilid vier bis fünf Meßreihen bei Temperaturen zwischen $30\text{--}42^\circ$ ausgeführt wurden, konnten mit Hilfe der **ARRHENIUS**-Gleichung bei graphischer Auswertung die Aktivierungsenergien ermittelt werden (Tab. 2). Unter Benutzung der **EYRING**-Gleichung wurden die Aktivierungsentropien für die säurekatalysierte P—N-Spaltung errechnet.

Tabelle 2

Die Geschwindigkeitskonstanten k , die Halbwertszeiten τ , die Aktivierungsenergien und -entropien für die säurekatalysierte Hydrolyse der Anilide 1a—f, Lösungsmittel Dioxan/Wasser (75:25 v/v), $c_{\text{HClO}_4} = 1,175 \text{ Mol/l}$

Verb.	T [$^\circ\text{C}$]	$k \cdot 10^4$ [sec^{-1}]	τ [sec]	E^* [kcal/Mol]	S^* [cal/grad · Mol]
1a	35,2	2,69	2580	17,8	— 17,2
1b	35,0	2,72	2550	17,3	— 18,8
1c	35,3	1,61	4300	19,2	— 13,7
1d	35,0	1,86	5100	19,5	— 13,1
1e	35,0	1,02	6800	19,9	— 12,3
1f	35,2	1,45	4780	20,1	— 10,9

Der Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der hydrolytischen P—N-Bindungsspaltung

Bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten von substituierten Benzolphosphonsäuren stellten JAFFE, DOAK und FREEDMAN⁴⁾ fest, daß die HAMMETT-Gleichung erfüllt wird. Diese Resultate zeigten, daß das Phosphoratom in den Phosphonsäuren mesomere Effekte weiterleitet.

Versuchen wir dagegen die $\log k$ -Werte der P—N-Bindungsspaltung bei den Diarylphosphinsäureaniliden (1a—f) gegen die σ_p -Werte der HAMMETT-Gleichung aufzutragen, so ist es unmöglich, die Meßpunkte durch eine Gerade wiederzugeben (Abb. 2). Berücksichtigen wir aber nur den induktiven Anteil des Substituenteneinflusses nach TAFT⁵⁾ und tragen $\log k$ gegen die TAFT- σ_I -Werte auf, so liegen die Meßpunkte auf einer Geraden mit einem Anstieg von $-0,31$ (Abb. 3). Die Substituenten mit einem +I-Effekt erleichtern den P—N-Bindungsbruch, die mit einem -I-Effekt erschweren die säurekatalysierte Hydrolyse.

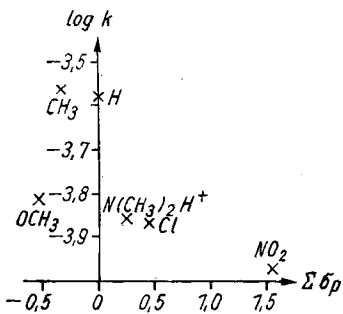


Abb. 2. Zusammenhang zwischen $\log k$ und den HAMMETT'schen σ_p -Konstanten für die säurekatalysierte Hydrolyse der bis-p-substituierten Diphenylphosphinsäureanilide in Dioxan/Wasser (75:25 v/v) bei $35,0 \pm 0,1^\circ$ bei einer Überchlorsäurekonzentration von 1,175 Mol/l

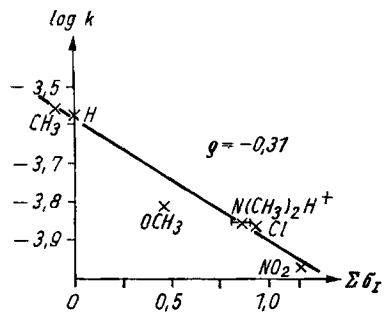


Abb. 3. Zusammenhang zwischen $\log k$ und den TAFT'schen σ_I -Konstanten für die säurekatalysierte Hydrolyse der bis-p-substituierten Diphenylphosphinsäureanilide in Dioxan/Wasser (75:25 v/v) bei $35,0 \pm 0,1^\circ$ bei einer Überchlorsäurekonzentration von 1,175 Mol/l

Auf die Tatsache, daß die Diarylphosphonsäuren nicht der HAMMETT-Gleichung folgen, wies schon KABATSCHNIK⁶⁾ bei der Ausarbeitung seines neuen Bezugssystems für phosphororganische Verbindungen hin. Die Ursache dafür sah er in der nicht ebenen Anordnung der P=O-Gruppe und den bei-

⁴⁾ H. H. JAFFE, L. D. FREEDMAN u. G. O. DOAK, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2209 (1953).

⁵⁾ R. W. TAFT jr., J. Amer. chem. Soc. **79**, 1045 (1957).

⁶⁾ M. I. KABATSCHNIK, Z. Chem. **1**, 289 (1961).

den Arylringen. Die kürzlich veröffentlichte Strukturuntersuchung des Diphenylphosphinsäuredimethylamids⁷⁾ bestätigt diese Annahme. Eine π -Wechselwirkung der Phenylringe mit der P=O-Gruppe kann danach nur von untergeordneter Bedeutung sein. Nach unseren Resultaten werden bei den Diarylphosphinsäuren nur induktive Effekte wirksam, mesomere Einflüsse sind offenbar so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

Anwendung der Zucker-Hammett-Hypothese

Auf Grund der Beobachtungen von ZUCKER und HAMMETT⁸⁾ sind bei säurekatalysierten Reaktionen für den Fall eines A1-Mechanismus die $\log k$ -Werte der HAMMETT- H_0 -Funktion proportional und bei einem A2-Mechanismus die $\log k$ -Werte von der stöchiometrischen Säurekonzentration linear abhängig. Für die ZUCKER-HAMMETT-Hypothese gibt es eine große Anzahl zutreffender Resultate⁹⁾, aber auch einige widersprechende Ergebnisse¹⁰⁾.

Für diese Untersuchungen haben wir das Anilid 1e ausgewählt, weil es am langsamsten hydrolysiert. Um auch weiterhin das Lösungsmittelgemisch Dioxan/Wasser verwenden zu können, stützten wir uns auf die Bestimmung der H_0 -Funktion von LONG und PAUL¹¹⁾ für das Gemisch Dioxan/Wasser (60:40 v/v). Die Tab. 3 enthält die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse des Anilids 1e in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und der H_0 -Funktion.

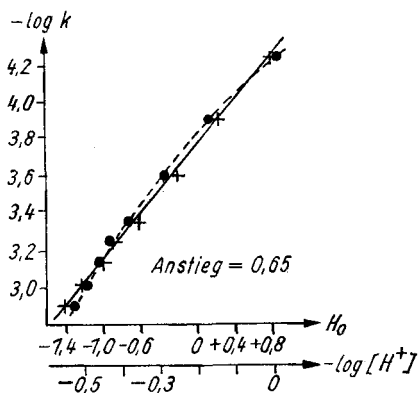


Abb. 4. Geschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse des Bis-[p-nitrophenyl]-phosphinsäureanilids als Funktion von H_0 in Dioxan/Wasser (60:40 v/v) bei $30,0 \pm 0,1^\circ$ (—). $-\log k$ in Abhängigkeit von $-\log [H^+]$ (---)

⁷⁾ MAZHAR-UL-HAQUE u. C. N. CAUGHLAN, Chem. Commun. **1966**, 921.

⁸⁾ L. P. HAMMETT u. L. ZUCKER, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2791 (1939).

⁹⁾ F. A. LONG u. M. PURCHASE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3267 (1950); R. W. TAFT jr., J. Amer. chem. Soc. **74**, 5372 (1952).

¹⁰⁾ J. KOSKIKALLIO u. E. WHALLEY, Canad. J. Chem. **37**, 788 (1959).

¹¹⁾ M. A. PAUL u. F. A. LONG, Chem. Reviews **57**, 31 (1957).

Tabelle 3

Zusammenhang zwischen der H_0 -Funktion, der stöchiometrischen Säurekonzentration und $\log k$ bei der säurekatalysierten Hydrolyse des Bis-[p-nitrophenyl]-phosphinsäureanilids bei $30,0 \pm 0,1^\circ$ in Dioxan/Wasser (60:40 v/v)

c_{H^+} [Mol/l]	$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]	$-\log k$	H_0	$-\log c_{H^+}$
0,970	0,58	4,237	+ 0,79	+ 0,013
1,475	1,26	3,902	+ 0,24	- 0,169
1,935	2,54	3,596	- 0,20	- 0,287
2,405	4,64	3,334	- 0,62	- 0,381
2,660	5,75	3,240	- 0,84	- 0,425
2,875	7,39	3,132	- 1,00	- 0,459
3,150	9,65	3,015	- 1,22	- 0,498
3,385	12,32	2,909	- 1,39	- 0,530

Die Werte der Tab. 3 sind in der Abb. 4 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die $\log k$ -Werte nur von der H_0 -Funktion linear abhängig sind, der Anstieg beträgt 0,65. Diese Ergebnisse würden auf einen A1-Mechanismus hindeuten.

Bestimmung des D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffektes

Um weitere Hinweise auf den Mechanismus der P—N-Spaltung zu erhalten, entschlossen wir uns den D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffekt zu messen. Wir verwendeten wieder das Anilid 1e und untersuchten die Hydrolysegeschwindigkeit in einem Gemisch Dioxan/Wasser (60:40 v/v) und Dioxan/Deuteriumoxid (60:40 v/v) bei 35° . Die Meßergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Kinetischer D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Bis-[p-nitrophenyl]-phosphinsäureanilid in Dioxan/ D_2O (60:40 v/v)

$c_{H_3O^+}$ [Mol/l]		$k \cdot 10^4$ [sec ⁻¹]		k_H/k_D	T [°C]
H_2O	D_2O	H_2O	D_2O		
1,23	1,23	1,49	2,66	0,56	$35,0 \pm 0,1$
1,21	1,22	1,42	2,77	0,51	$35,0 \pm 0,1$
1,26	1,26	1,63	3,04	0,54	$35,1 \pm 0,1$

Das errechnete Verhältnis k_H/k_D von 0,54 entspricht aber nur einem D_2O -Gehalt von 85%. Einen Anteil von 15% Wasser brachten wir zwangsläufig in die Reaktion durch die 70proz. Perchlorsäure ein. Wenn wir eine

lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom D_2O -Gehalt annehmen und auf 100% D_2O extrapolieren, erhalten wir für k_H/k_D den Wert 0,46. In Wirklichkeit nimmt der Isotopeneffekt nach Untersuchung von WIBERG¹²⁾ nicht linear, sondern mit steigendem D_2O -Gehalt exponentiell zu. Man muß deshalb annehmen, daß unser Wert für k_H/k_D noch unter 0,46 liegt.

Die Messungen zeigen zunächst, daß bei der säurekatalysierten Hydrolyse des Anilids 1e die Protonierung des Substrats nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Der ermittelte Wert von k_H/k_D würde für einen A1-Mechanismus sprechen. Ein A2-Mechanismus ist jedoch nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Leider gibt es bisher wenig Untersuchungen über den D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Amidin. Lediglich REITZ¹³⁾ untersuchte diesen Aspekt bei der nach einem A2-Mechanismus verlaufenden Acetamid-Hydrolyse und fand für k_H/k_D Werte zwischen 0,67 bis 1,18.

Diskussion der Ergebnisse und Reaktionsmechanismus

Unsere Untersuchungen zeigten, daß die P—N-Bindung bei den verschiedenen bis-p-substituierten Diphenylphosphinsäureaniliden in 1,175 molarer Perchlorsäure bei 35° in ein bis zwei Stunden zu etwa 50% gespalten wird. In dieser Substanzklasse wird die P—N-Bindung von verdünnten Säuren also in wenigen Stunden quantitativ hydrolysiert.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den Resultaten anderer Autoren, die verschieden substituierte Carbon-¹⁴⁾ und Sulfonamide¹⁵⁾ untersucht haben, bereitet wegen nicht übereinstimmender Reaktionsbedingungen gewisse Schwierigkeiten. Trotzdem kann man feststellen, daß die P—N-Bindung bei der säurekatalysierten Hydrolyse leichter gespalten wird, als die Sulfonamid- und Carbonamidbindung.

Für den Reaktionsverlauf der säurekatalysierten Hydrolyse der Diarylphosphinsäureanilide nehmen wir in Übereinstimmung mit den bisherigen

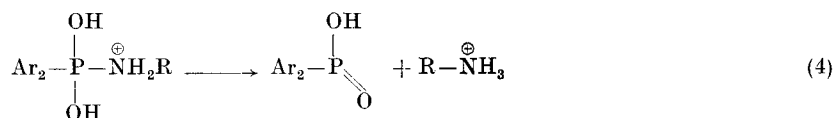
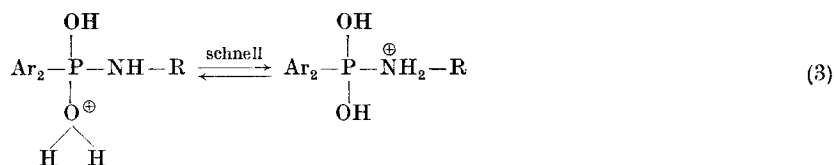
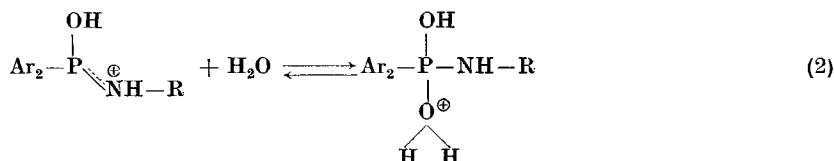
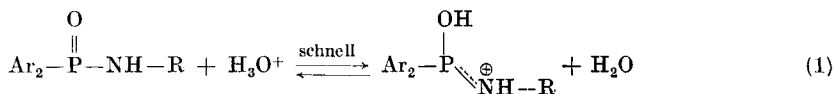
¹²⁾ K. B. WIBERG, Chem. Reviews **55**, 720 (1955).

¹³⁾ O. REITZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 693 (1938); O. REITZ, Z. physik. Chem. A **183**, 371 (1939).

¹⁴⁾ J. T. EDWARD u. S. C. R. MEACOCK, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2000; J. A. DUFFY u. J. A. LEISTEN, J. chem. Soc. [London] **1960**, 545 u. 853.

¹⁵⁾ J. P. BERKMAN u. N. P. LUSHINA, Ukrain. chem. J. **24**, 320 (1958); J. P. BERKMAN u. N. P. LUSHINA, Ukrain. chem. J. **26**, 502 (1960).

experimentellen Ergebnissen folgenden Mechanismus an:



Auf Grund des gemessenen D_2O -Lösungsmittelisotopeneffektes sind die Reaktionsschritte (1) und (3) nicht geschwindigkeitsbestimmend. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse von KOSKIKALLIO³⁾ zeigen, daß der Schritt (3) außerordentlich rasch verläuft. Für den Fall, daß der nucleophile Angriff des Wassers auf das protonierte Substrat (2) geschwindigkeitsbestimmend ist, würde ein A2-Mechanismus vorliegen. Ist jedoch der Bindungsbruch (4) geschwindigkeitsbestimmend, so muß man einen A1-Mechanismus diskutieren. Eine endgültige Entscheidung zugunsten des einen oder des anderen Reaktionsmechanismus ist auf Grund der vorliegenden Resultate noch nicht möglich.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden an einem Heitzschmikroskop nach BOËTIUS ausgeführt und sind korrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Diarylphosphinsäureanilide 1b–e:

Die entsprechenden Diarylphosphinsäuren¹⁶⁾ werden mit dem 5–6fachen molaren Überschuß an frischdestilliertem Thionylchlorid 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das restliche Thionylchlorid bei Normaldruck ab. Letzte Spuren werden durch zweistündiges Erhitzen im Metallbad bei 100° im Wasserstrahlvakuum entfernt.

¹⁶⁾ G. M. KOSOLAPOFF, J. Amer. chem. Soc. **71**, 369 (1949); **64**, 2982 (1942); L. D. FREEDMAN u. G. O. DOAK, ebenda **73**, 5658 (1951).

-phosphinsäureamid	Ausbeute (% d. Th.)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
				ber.: C	gef.: C	H	N	P	Cl
Bis-[p-methylphenyl] 1b	71	216—216,5	$C_{20}H_{20}NOP$ (321,4)	74,75	74,96	6,27 6,31	4,36 4,32	9,64 9,43	
Bis-[p-methoxyphenyl] 1c	67	209,5—211,5	$C_{20}H_{20}NO_3P$ (353,4)	67,98	67,47	5,71 5,68	3,96 4,01	8,77 8,62	
Bis-[p-chlorphenyl] 1d	81	209—209,5	$C_{18}H_{14}Cl_2NOP$ (362,2)	59,69	59,85	3,90 4,34	3,87 4,06	8,55 8,66	19,58 19,12
Bis-[p-nitrophenyl] 1e	81	229—231,5	$C_{18}H_{14}N_2O_5P$ (383,3)	56,40	56,66	3,68 3,73	10,96 10,78	8,08 7,85	

Das Säurechlorid wird in absolutem Benzol gelöst und unter Rühren gibt man bei Zimmertemperatur die doppelt molare Menge Anilin — in absolutem Benzol gelöst — zu. Man rührt noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur. Das Anilinhydrochlorid und das entsprechende Anilid werden filtriert. Mit Wasser wäscht man das Anilinhydrochlorid heraus. Umkristallisation der Anilide aus Äthanol/Wasser.

Bis-[p-dimethylaminophenyl]-phosphinsäureanilid 1 f:

Zu einer p-Dimethylaminophenyllithium-Lösung¹⁷⁾ mit einem Gehalt von 0,11 Mol, die auf -20° gekühlt ist, gibt man langsam die Mischung von 50 mMol = 10,5 g Dichlorphosphorsäureanilid und 50 ml absolutem Äther zu. Die Suspension wird 30 Minuten bei Zimmertemperatur und eine Stunde bei Siedetemperatur gerührt. Vom Äther wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand vorsichtig mit Methanol zersetzt und dann mit Wasser hydrolysiert. Man neutralisiert, entfernt durch Ausschütteln mit Äther das vorhandene Dimethylanilin. Umkristallisation aus 80proz. Äthanol, Ausb. 9,8 g (52%), Schmp. 231 bis 232,5°.

$C_{22}H_{26}N_3OP$ (379,4) ber.: C 69,64; H 6,91; N 11,07; P 8,16;
gef.: C 69,88; H 6,98; N 11,34; P 8,19.

Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden in verschlossenen Quarzküvetten ($d = 0,5$ cm) durchgeführt, die sich in einem beweglichen temperierten Küvettenhalter befanden. In einem Zeiss-Monochromator wurde die gewünschte Wellenlänge eingestellt, während mit einer Photozelle und angeschlossenem Gleichstrom-Meßverstärker MV 4/10 (Fa. Clamann & Grahnert, Dresden) die Extinktion gemessen wurde. Das Dioxan wurde sorgfältig gereinigt¹⁸⁾.

¹⁷⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER u. W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

¹⁸⁾ A. I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, Third Edition, p. 177, London, New York, Toronto 1957.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität (Direktor: Prof Dr. G. HILGETAG).

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1967.