

# Umsetzungen des Phenylphosphoroxy-bisanilids

Von

V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Oktober 1961)

Aus Kalium und Phenylphosphoroxybisanilid entsteht in Dioxan unter Wasserstoffentwicklung eine Lösung, die das Mono- und das Di-Kaliumsalz des Phenylphosphoroxy-bisanilids enthält. Durch Umsetzung mit Methyljodid entstehen die entsprechenden N-Methylverbindungen, während mit Phenylphosphoroxychlorid Polymere des Typs  $-\{N(Ph) - P(O)(Ph)\}_n-$  gebildet werden.

Die Umsetzungen von Phenylphosphoroxydiamiden mit bifunktionalen Chloriden, z. B. Phenylphosphoroxydichlorid, verlaufen unübersichtlich. Es wurde daher versucht, den sauren Wasserstoff des Phenylphosphoroxybisanilids durch Alkalimetalle zu ersetzen und diese Salze weiter umzusetzen.

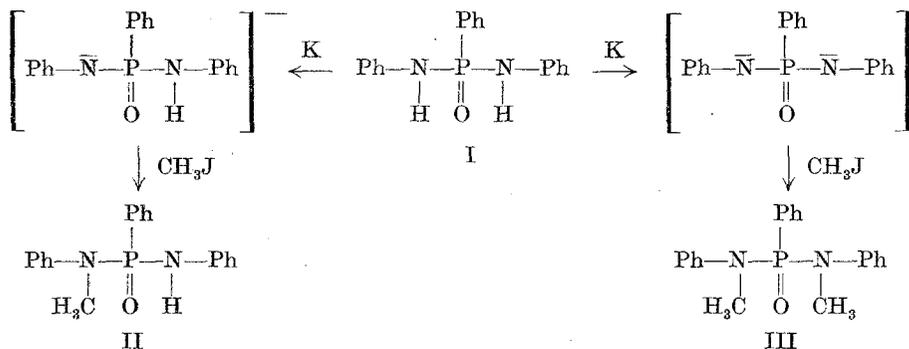
Bei Zusatz von Kalium zu einer Lösung des Phenylphosphoroxybisanilids (I) in Dioxan entsteht unter Wasserstoffentwicklung eine Lösung, die sowohl Mono-, als auch Dikaliumsalz enthält. Dies ergibt sich aus der Umsetzung mit Methyljodid, bei der sowohl das Monomethyl-, als auch das Dimethylderivat des Phenylphosphoroxybisanilids entstehen. Ersteres (II) schmilzt bei 148—149°, letzteres (III) bei 92—93,5° C.

Eine Reaktion, ähnlich wie sie von *Kreutzkamp* und *Schindler*<sup>1</sup> zwischen Diphenylphosphoroxyanilid, Natrium und Methyljodid unter Bildung von Diphenyl-methylphosphinoxyd und Azobenzol beschrieben wurde, fand nicht statt.

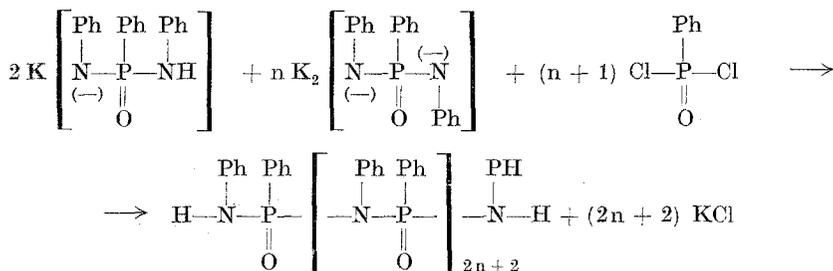
---

<sup>1</sup> N. *Kreutzkamp* und H. *Schindler*, Arch. Pharm. **293**, 298 (1960).

Das Gemisch der Kaliumverbindungen reagierte mit Phenylphosphoroxodichlorid unter Bildung eines Polymeren, dessen mittlere Ketten-

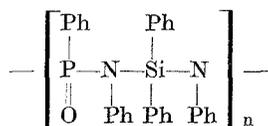


länge von den relativen Mengenverhältnissen der Mono- und der Di-kaliumverbindung abhängt:



Die in Dioxan schwer löslichen Polymere sind analytisch und infrarotspektrographisch identisch mit denjenigen, die durch thermische Polykondensation von Phenylphosphoroxo-bis-(methylanilid) erhalten werden<sup>2</sup>.

Somit wird es möglich sein, neuartige Polymere mit anorganischem Gerüst dadurch herzustellen, daß verschiedene bifunktionelle Halogenide mit derartigen oder ähnlichen Metallsalzen umgesetzt werden. In orientierenden Versuchen wurde z. B. festgestellt, daß mit Diphenyldichlorisilan Polymere vermutlich des Typs



entstehen. Die Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgesetzt.

<sup>2</sup> V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, unveröffentlicht.

### Experimenteller Teil

*Phenylphosphoroxo-bisanilid* wurde aus Phenylphosphoroxydichlorid und Anilin in  $\text{CCl}_4$  hergestellt. Das Aniliniumchlorid wurde mit Wasser herausgelöst, das Rohanilid aus Alkohol umkristallisiert und im Vak. bei  $40^\circ$  getrocknet (Schmp.:  $211-212^\circ$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$ . Ber. P 10,05. Gef. P 10,3.

*Kaliumsalze*: 5,9 g (0,019 Mol) Phenylphosphoroxo-bisanilid wurden mit 1,49 g K (0,039 g-Atom) in 250 ml absol. Dioxan unter  $\text{N}_2$  erhitzt. Die unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung erfolgende Umsetzung ist nach 2 bis 3 Stdn. beendet.

*Umsetzung mit Phenylphosphoroxydichlorid*: Zur Lösung der K-Salze wurde eine äquivalente Menge  $\text{PhPOCl}_2$  in absol. Dioxan tropfenweise zugesetzt und 10 Stdn. lang bei Zimmertemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und KCl mit kaltem Wasser gelöst, während das polymere Reaktionsprodukt ungelöst blieb.

Analyse:

Gef.	Reaktionstemperatur			Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ONP}$
	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	
% P	13,6	14,2	13,8	14,3
% N	6,6	6,8	—	6,5

*Umsetzung mit Methyljodid*: Bei Zugabe von  $\text{CH}_3\text{J}$  zur Dioxan-Lösung der K-Salze fällt KJ aus, welches nach 8 Stdn. Reaktionszeit unter  $\text{N}_2$  abfiltriert wird. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Durch fraktionierte Fällung mit Wasser wurde (A), das bei  $92-93,5^\circ$  schmelzende Phenylphosphoroxo-bis-(N-methyl-N-phenyl)-amid, und (B), das bei  $148-149^\circ$  schmelzende Phenylphosphoroxo-bis-(N-methyl-N-phenyl-N'-phenyl)-amid, erhalten [(A) gef. P 9,1%, N 8,2%, C 70,1%, Molgew. kryoskopisch in Benzol 332; ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OP}$ : P 9,21%, N 8,33%, C 71,41%, Molgew. 336,38; (B) gef. P 8,7%, N 8,3%, C 70,6% ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OP}$ : P 9,61%, N 8,69%, C 70,80%].

Die Anregung zu dieser Arbeit ergab sich aus einem Gespräch mit Herrn Professor Dr. G. G. Lagowski, University of Texas. Dem General Motors Research Center, Warren/Mich. (U.S.A.) wird für die Unterstützung der Untersuchung und den Victor Chemical Works, Chicago Heights/Ill. (U.S.A.) für die Überlassung des Phenylphosphoroxydichlorids gedankt.