

Umsetzungen des Diphenylphosphinsäureanilids

Von

V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary

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

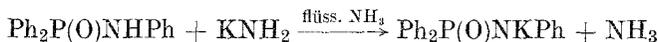
(Eingegangen am 25. Juli 1963)

Diphenylphosphinsäureanilid-kalium wurde in Lösung von Dioxan erhalten und mit Alkylhalogeniden zu Diphenylphosphinsäure-alkylaniliden umgesetzt. Mit Methylenjodid entsteht *N,N'*-Bis-[diphenylphosphinsäure]-*N,N'*-diphenylmethyldiamid, während mit Äthylenbromid Acetylen und Diphenylphosphinsäureanilid erhalten wird. Mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ bzw. $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ erhält man *N,N'*-Bis-[diphenylphosphinsäure]-*N*-phenyl-amid bzw. Phenylphosphonsäure-*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis-[diphenylphosphinsäure]-diamid.

Analog der Umsetzung des Phenylphosphonsäureanilids mit Kalium¹ wird aus Diphenylphosphinsäureanilid und Kalium in Dioxan die klare Lösung der Kaliumverbindung erhalten, von der überschüssiges Metall oder Anilid abgetrennt werden kann.

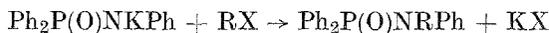


Dieselbe Verbindung erhält man auch bei der Umsetzung von KNH_2 mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHPh}$ in flüssigem Ammoniak, wobei jedoch nach dem Abdampfen des Ammoniaks die Kaliumverbindung NH_3 hartnäckig festhält.



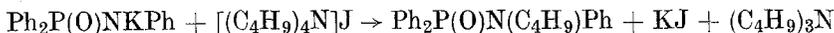
Bei der Reaktion von Phospon- bzw. Phosphinsäurehalogeniden mit NH_3 entstehen die entsprechenden Säureamide, so daß für die weiteren Umsetzungen die Dioxanlösung verwendet wurde.

Mit Alkylhalogeniden reagiert das metallierte Anilid nach:

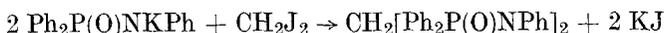


¹ V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary, *Mh. Chem.* **92**, 1258 (1961).

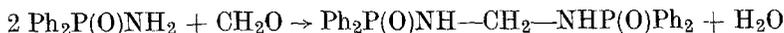
Die Methylverbindung bildet weiße Kristalle (Schmp.: 116—118°), die Butylverbindung weiße Nadeln (Schmp.: 144—146°). Wird die Metallverbindung ohne Lösungsmittel mit Tetra-*n*-butylammoniumjodid bei 140—170° umgesetzt, so wird Diphenylphosphinsäure-*N*-butyl-*N*-phenylamid neben Tributylamin erhalten:



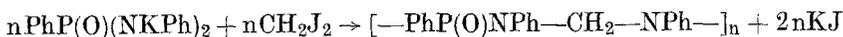
Mit Methylenjodid entsteht unter Ersatz beider Jodatome das *N,N'*-Bis-[diphenylphosphinsäure]-*N,N'*-diphenyl-methylen-diamid, welches aus Alkohol umkristallisiert werden kann (Schmp.: 144—148°):



Zu einer ähnlichen Verbindung, nämlich zum Methylen-bis-diphenylphosphinsäure-amid, kommen *Kreutzkamp* und *Schindler*² durch Umsetzung von Diphenylphosphinsäureamid mit Paraformaldehyd in wäßriger Suspension in Gegenwart von Kaliumcarbonat:



Polymere der allgemeinen Formel $[-\text{PhP(O)}-\text{NPh}-\text{CH}_2-\text{NPh}-]_n$ werden erhalten, wenn das Phenylphosphonsäuredianilid-dikalium mit Methylenjodid umgesetzt wird:

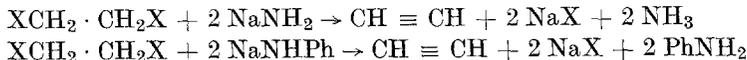


Dieses ist glasig spröde, erweicht bei 75° zu einer zähen Masse und ist in Benzol, Alkohol und Dioxan gut löslich.

Meunier und *Desparmet*³ haben darauf hingewiesen, daß bei der Umsetzung von 1,1- oder 1,2-Dihalogenalkanen mit Natriumamid oder Natriumanilid nicht Äthyldiamin bzw. Äthylendianilid entsteht:



sondern Acetylen, Natriumbromid und Ammoniak bzw. Anilin:



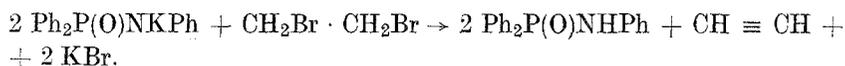
*Bodroux*⁴ erwähnt, daß das gebildete Acetylen nicht in Freiheit gesetzt wird, sondern komplex gebunden bleibt.

² *N. Kreutzkamp* und *H. Schindler*, Arch. Pharm. **293**, 298 (1960).

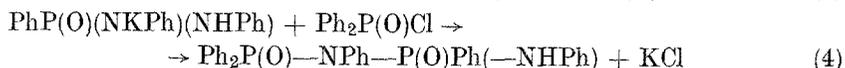
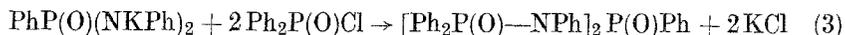
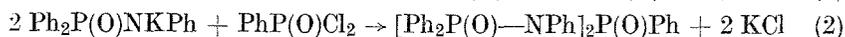
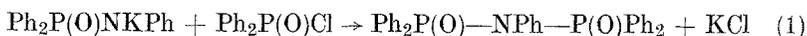
³ *L. Meunier* und *E. Desparmet*, Bull. soc. chim. Fr., Mem. [4] **35**, 481 (1924).

⁴ *D. Bodroux*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 1022 (1939).

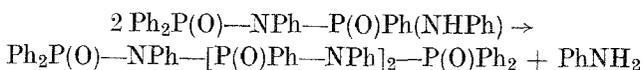
Läßt man Äthylenbromid auf $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NKPh}$ einwirken, so erhält man ebenfalls Acetylen neben Diphenylphosphinsäureanilid, entsprechend:



Während bei der Reaktion von $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit der Dikaliumverbindung des Phenylphosphonsäureanilids polymere Körper entstehen, deren mittlere Kettenlänge durch den Gehalt der Ausgangslösung an Monokaliumverbindung bestimmt ist, erhält man bei der Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NKPh}$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ oder $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ oder bei der Umsetzung von $\text{PhP}(\text{O})(\text{NKPh})(\text{NHPPh})$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ bzw. $\text{PhP}(\text{O})(\text{NKPh})_2$ mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ kurzkettige Verbindungen mit definierter Molekülgröße.



Die nach Gleichung (4) entstandene Substanz enthält noch ein acides H-Atom, so daß Metallierung und nachfolgende Reaktion mit $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ zu einer Verbindung mit vier P—N-Einheiten führen sollte. Die Metallierung läßt sich wohl durchführen, doch findet mit $\text{PhP}(\text{O})\text{Cl}_2$ keine Reaktion statt. Wenn man das Phenylphosphorsäure-N-phenyl-N-diphenylphosphinsäure-N'-phenyl-diamid über seinen Schmelzpunkt im Vakuum erhitzt, erhält man eine benzollösliche, amorphe Substanz, die bei $\sim 40^\circ$ erweicht.



In Tab. 1 sind die charakteristischen IR-Frequenzen der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt. Das Auftreten einer ν_{NH} -Absorption bei Verbindung nach Gl. (4) (3170 cm^{-1}) zeigt, daß das Polymere als Endgruppen $\text{—P}(\text{O})\text{Ph}(\text{NHPPh})$ -Einheiten trägt. Typisch für Verbindungen des Typs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{—}$ und $\text{PhP}(\text{O})\text{—}$ ist die Frequenz bei 1443 cm^{-1} , die immer sehr scharf und von mittlerer Intensität ist und der Ph—P-Schwingung zugeordnet werden kann. Die P=O-Absorption liegt im Mittel bei 1205 cm^{-1} und ist sehr intensiv.

Unklar ist die Herkunft der Bande zwischen 932 cm^{-1} und 895 cm^{-1} . Obwohl sie in allen bis jetzt untersuchten Amidien der Phosphorsäure auftritt, also an die Struktur $\text{>P}(\text{O})\text{—N}<$ gebunden scheint, kann keine eindeutige Zuordnung erfolgen.

Charakteristisch ist das Auftreten einer Bande bei $960 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ für Verbindungen, die das Strukturelement $\text{>P}(\text{O})\text{—NR—P}(\text{O})<$ haben.

Tabelle 1. Die charakteristischen Frequenzen und die Zuordnung für die untersuchten Verbindungen im Bereich 4000—650 cm⁻¹, Festkörperaufnahmen in KBr

Nr.	Verbindung	ν_{NH}	ν_{CH} arom.	ν_{CH} aliph.	—C=C— arom.	P—Ph	C—N	P=O	$\frac{\nu_{\text{P(O)}}}{\nu_{\text{N}}}$	arom. P—N—P Subst.
1	Ph ₂ P(O)NCH ₃ (Ph)	—	3096 3049	2959 2880	1608 1504	1445	1282	1214	901	755 699
2	Ph ₂ P(O)NC ₄ H ₉ (Ph)	—	3030	2910 2840	1600 1496	1442	1254	1196	895	755 700
3	(Ph ₂ P(O)NPh) ₂ CH ₃	—	3100 3040	2950 2870	1597 1498	1445	1287	1198	940	755 696
4	[PhP(O)NPhCH ₂ NPh] ₂	3170	3040	2910 2845	1602 1497	1443	1283	1205	900 917	750 692
5	Ph ₂ P(O)NPhP(O)Ph ₂	—	3077	—	1600 1499	1445	—	1218	906	752 701
6	Ph ₂ P(O)NPhP(O)(Ph)(NHPh)	3175	3090 3030	—	1608 1504	1443	1287	1211	—	755 690
7	(Ph ₂ P(O)NPh) ₂ P(O)Ph	—	3067	—	1603 1504	1439	1295	1190	932	758 699

Obwohl es zweifelhaft ist, ob für so große Atome eine konstante Frequenz für die symmetrische und asymmetrische Schwingung erhalten werden kann, kann in Anlehnung an die Arbeiten von *Bergmann*⁵, *Holmstedt*⁶ und *Corbridge*⁷, die in Pyrophosphaten für die P—O—P-Gruppe eine Absorption im Bereich 930—970 cm⁻¹ fanden, angenommen werden, daß die Frequenz bei 960 ± 15 cm⁻¹ einer P—N—P-Schwingung zuzuordnen ist.

Experimenteller Teil

Die Metallierung von Diphenylphosphinsäureanilid

(A): 0,056 Mole Ph₂P(O)NPh werden mit 0,056 g-Atomen K in 350 ml absol. siedendem Dioxan unter trockenem N₂ kräftig gerührt. Die Lösung färbt sich unter H₂-Entwicklung hellgelb und steht nach Beendigung der Gasentwicklung (etwa 2 Stdn.) für weitere Umsetzungen zur Verfügung.

(B): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tieftemperaturkühler und Einleitrohr werden 0,034 Mole trockenes Ph₂P(O)NPh vorgelegt und über Na getrocknetes NH₃ aufkondensiert. Nachdem ca. 150 ml NH₃ kondensiert sind, werden unter Rühren 0,034 g-Atome K eingeworfen. Unter lebhafter Gasentwicklung erfolgt die Metallierung, die als beendet angesehen werden kann, wenn die Reaktionsmischung rein weiß geworden ist. Mit trockenem N₂ wird nun das NH₃ vertrieben und die Kaliumverbindung im Kolben sofort mit dem für die nächste Reaktion angemessenen Lösungsmittel überschichtet.

Die Umsetzung der Lösung von Diphenylphosphinsäureanilid-kalium mit Methyljodid und n-Butylbromid

Zu der nach (A) bereiteten Lösung wird die äquimolare Menge Methyljodid bzw. Butylbromid, jeweils in 25 ml Dioxan gelöst, zutropft, einige Stdn. zum Sieden erhitzt und dann von ausgeschiedenem KJ bzw. KBr abfiltriert. Die Lösung wird im Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und aus diesem mehrmals umkristallisiert.

Methylverbindung, Schmp. 116—117°, 68% Ausb.

C₁₉H₁₈NOP. Ber. C 74,25, H 5,91, P 10,08.
Gef. C 74,00, H 5,77, P 10,20.

n-Butylverbindung, Schmp. 144—145°, 72% Ausb.

C₂₂H₂₄NOP. Ber. C 75,70, H 6,93, P 8,87.
Gef. C 75,42, H 6,88, P 8,10.

N,N'-Bis-[diphenylphosphinsäure]-N,N'-diphenyl-methylendiamid

Zu 0,038 Mole Kaliumverbindung in 500 ml Dioxan läßt man im Verlauf von 30 Min. 0,019 Mole CH₂J₂ in 25 ml Dioxan zutropfen. Nach 5 Stdn. Rühren bei 80—90° läßt man unter Rühren erkalten und filtriert das aus-

⁵ D. E. Bergmann, U. Z. Littauer und S. Purchas, J. chem. Soc. [London] **1952**, 847.

⁶ E. Holmstedt und R. Larsson, Acta Chem. Scand. **5**, 1179 (1951).

⁷ D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, J. chem. Soc. [London] **1954**, 493.

geschiedene KJ, Dioxan wird im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Schmp. 144—148°, 55% Ausb.

$C_{37}H_{32}N_2O_2P_2$. Ber. C 74,33, H 5,38, P 10,33.

Gef. C 73,64, H 5,84, P 10,21.

Umsetzen der Kaliumverbindung des $Ph_2P(O)NHPPh$ mit Äthylenbromid

0,036 Mole Kaliumverbindung in 350 ml absol. Dioxan werden im Verlauf einer Stunde unter Rühren tropfenweise mit 0,017 Molen Äthylenbromid in 50 ml Dioxan versetzt. Hierauf wird 15 Stdn. zum Sieden erhitzt und ein langsamer N_2 -Strom durch den Kolben und anschließend durch eine ammoniakal. $AgNO_3$ -Lösung geleitet. In der Waschflasche scheidet sich ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberacetylid ab. Nach Beendigung der Reaktion wird KBr abfiltriert, Dioxan im Vak. entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 242—243°.

$C_{13}H_{16}NOP$. Ber. C 73,65, H 5,51, P 10,60.

Gef. C 73,21, H 5,66, P 10,48.

Ein Mischschmelzpunkt mit $Ph_2P(O)NHPPh$ [aus $Ph_2P(O)Cl + PhNH_2$] ergab keine Depression.

Die Umsetzung der Dikaliumverbindung des Phenylphosphonsäuredianilids mit Methylenjodid

0,042 Mole $PhP(O)(NHPPh)_2$ werden in 300 ml absol. Dioxan mit 0,082 g-Atomen K metalliert und der Suspension unter Kochen 0,041 Mole CH_2J_2 tropfenweise zugesetzt. Die Mischung wird 5 Stdn. gekocht, nach dem Erkalten KCl abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. verdampft und der Rückstand in heißem Benzol aufgenommen. Nach dem Erkalten wird das in Benzol schwer lösliche, überschüssige $PhP(O)(NHPPh)_2$ abfiltriert. Die Benzollösung wird nun in Vak. eingedampft und der glasige Rückstand bei 70°C im Vak. von den letzten Resten Benzol befreit. Strohgelbe, glasige Masse, Erweichungspunkt 75°, 95% Ausb.

$C_{19}H_{17}N_2OP$. Ber. C 71,10, H 5,31, P 9,69.

Gef. C 70,22, H 5,64, P 9,60.

N,N'-Bis-[diphenylphosphinsäure]-N-phenylamid

0,018 Mole $Ph_2P(O)NKPh$ und 0,018 Mole $Ph_2P(O)Cl$ werden in 200 ml Dioxan 5 Stdn. gekocht, KCl nach dem Erkalten abfiltriert, Dioxan im Vak. verdampft und der Rückstand mit absol. Äther ausgekocht. Das Amid wird in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmp.: 211—213°, 30% Ausb.

$C_{30}H_{25}NO_2P_2$. Ber. C 73,10, H 5,11, P 12,56.

Gef. C 72,30, H 5,18, P 12,50.

$Ph_2P(O)NPhP(O)Ph(NHPPh)$

0,028 g-Atome Kalium werden mit 0,056 Molen Phenylphosphonsäuredianilid umgesetzt und dann tropfenweise mit 0,028 Molen $Ph_2P(O)Cl$ versetzt. Nach 24 Stdn. wird analog aufgearbeitet. Schmp.: 65—67°, 65% Ausb.

$C_{30}H_{26}N_2O_2P_2$. Ber. C 70,85, H 5,15, P 12,08.

Gef. C 69,92, H 5,47, P 12,00.

Thermische Kondensation von $Ph_2P(O)NPhP(O)Ph(NHPh)$

2 g des obigen Amids werden bei 12—14 Torr 48 Stdn. auf 150° erhitzt, die entstandene braune, glasige Masse mit Äther ausgewaschen und aus Benzol umgefällt. Erweichungspunkt 40°.

$C_{54}H_{45}N_3O_4P_4$. Ber. C 69,20, H 4,84, P 13,22.
Gef. C 68,41, H 4,57, P 13,30.

IR-Aufnahmen: Die IR-Spektren wurden als Festkörperspektren in KBr (1 mg/200 mg) erhalten. Aufgenommen wurde mit einem Spektralphotometer Perkin-Elmer 21.

Wir danken für die Unterstützung der Untersuchung dem *General Motors Research Center*, Warren (Mich.), USA., und für die Überlassung von Phosphor-Verbindungen den *Victor Chemical Works*, Chicago Heights, Ill., USA.