

Über die Herstellung einiger Phosphinsäurehydrazide*

Von

E. Steininger

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. Main

(Eingegangen am 14. Januar 1966)

Die Synthesen einiger Phosphinsäurehydrazide der Formeln $RR'P(O)NHNH_2$, $RR'P(O)NHNHP(O)RR'$, $RR'P(O)NHNHP(S)RR'$, $RR'P(O)NHNHC(O)C_6H_5$ und $RR'P(S)NHNHC(O)C_6H_5$ werden beschrieben. Bemerkenswerte Unterschiede in den Möglichkeiten der Darstellung und in den Eigenschaften der Hydrazide werden aufgezeigt.

This is a description of some phosphinic acid hydrazides of the structure $RR'P(O)NHNH_2$, $RR'P(O)NHNHP(O)RR'$, $RR'P(O)NHNHP(S)RR'$, $RR'P(O)NHNHC(O)C_6H_5$ and $RR'P(S)NHNHC(O)C_6H_5$. Indicated are the characteristic differences in the methods of preparation and properties of the hydrazides.

Amide der Phosphor-, Phospon- und Phosphinsäuren sind in großer Zahl bekannt, aber die Hydrazide wurden bisher recht wenig bearbeitet^{1, 2}. Relativ zahlreich sind die Arbeiten über Hydrazide der Phosphorsäure und deren Mono- und Diester¹. Neben den N' -unsubstituierten Hydraziden und den N' -Phenyl-hydraziden sind auch N,N' -Bis(phosphoryl)-hydrazine und N -Phosphoryl- N' -benzoyl-hydrazine bekannt.

Als erstes Phosphinsäure-hydrazid wurde von *Michaelis* schon 1901 das Ditolyl-thiophosphinsäure- N' -phenylhydrazid hergestellt³. Weitere Arbeiten folgen erst ab 1960; sie führten zu Hydraziden und zu am Stick-

* Herrn Prof. Dr. H. Zorn zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ Methoden der organ. Chemie (*Houben—Weyl*), 4. Aufl., Bd. XII/2, S. 537—545 und S. 800—807, Stuttgart, 1964.

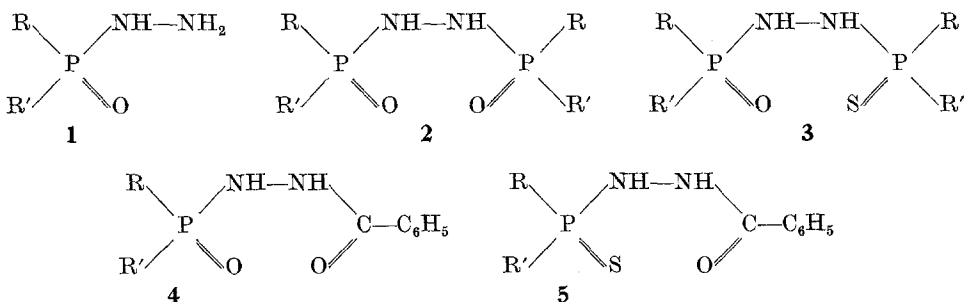
² l. c.¹, Bd. XII/1, S. 263—286, 542—544, 598—599 (1963).

³ A. *Michaelis*, Ann. Chem. **315**, 67 (1901).

stoff substituierten Hydraziden der Diphenyl-phosphinsäure und der Diphenyl-thiophosphinsäure⁴⁻⁷.

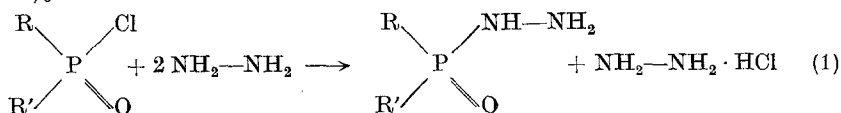
Als einziges Hydrazid einer aliphatischen Phosphinsäure ist das N'-Phenylhydrazid der Dimethyl-phosphinsäure beschrieben⁵; es wurde nur in unreiner Form erhalten und ließ sich nicht umkristallisieren.

Uns interessierten als Ausgangsstoffe für Studien über phosphorhaltige Heterocyclen unsubstituierte Hydrazide verschiedener Phosphinsäuren (1), N,N'-Bis-phosphinyl-hydrazine (2), N-Phosphinyl-N'-thiophosphinyl-hydrazine (3), N-Phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazine (4) und N-Thiophosphinyl-N'-benzoyl-hydrazine (5).



Phosphinsäure-hydrazide

Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid ist sehr leicht aus dem Säurechlorid und Hydrazin-hydrat zugänglich (1). In der Literatur wird für die Ausbeute in Wasser ein Wert von 48% angegeben⁴; wir erreichten in Äthanol 85%.



Wesentlich anders verlief der Versuch mit Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid: Das Methyl-phenylphosphinsäure-hydrazid ist in Wasser gut löslich und läßt sich vom Hydrazin-hydrochlorid nicht vollständig abtrennen. Wurde an Stelle von Hydrazin-hydrat wasserfreies Hydrazin in absol. Äthanol verwendet, dann konnte neben Hydrazin-hydrochlorid kein Hydrazid, sondern nur wenig Phosphinsäure-äthylester isoliert werden. Bei Ausführung der Reaktion (1) in Chloroform oder Äther wur-

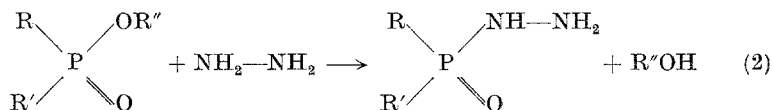
⁴ N. Kreuzkamp und H. Schindler, Arch. Pharmaz. **293**, 296 (1960).

⁵ H. Bock und E. Baltin, Chem. Ber. **98**, 2844 (1965).

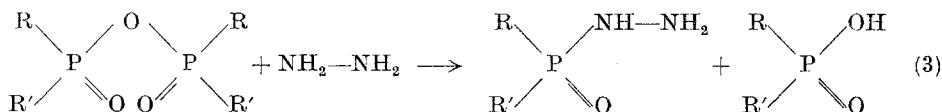
⁶ A. E. Arbusow, Dokl. Akad. Nauk SSSR **147**, 839 (1962); Chem. Abstr. **58**, 8535 d (1963).

⁷ R. P. Nielsen und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **2**, 753 (1963).

den auch mit überschüssigem Hydrazin bis zu 17% des N,N'-Bis-phosphinyl-hydrazins (2; R=CH₃, R'=C₆H₅) neben nur wenig Phosphinsäure-hydrazid isoliert. Glatt verlief dagegen die Hydrazinolyse des Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylesters in Methanol, nachdem in Äther keine Reaktion eingetreten war.



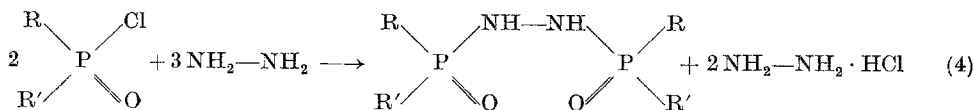
Überraschenderweise verlief ein Versuch zur Hydrazinolyse von Diphenyl-phosphinsäure-äthylester ohne Erfolg. Hydrazinolyse des Methyl-phenyl-phosphinsäure-anhydrids ergab das Phosphinsäure-hydrazid nur in 17% Ausbeute neben freier Phosphinsäure (3):



Wieder anders verliefen die Versuche zur Synthese des Dimethyl-phosphinsäure-hydrazides. Wir erwarteten, daß auch hier die Hydrazinolyse des Phosphinsäureesters (Gl. 2) am sichersten zu einem reinen Produkt führen würde. Aber selbst nach 4 Stunden Erhitzen des Dimethyl-phosphinsäureäthylesters mit einem Überschuß an Hydrazin in Methanol unter Rückfluß wurde das Phosphinat fast quantitativ unverändert zurückgewonnen; auch in Pyridin oder in Dioxan fand keine Reaktion statt. Hydrazinolyse des Dimethylphosphinsäure-anhydrids (Gl. 3) ergab wohl das gewünschte Hydrazid neben freier Phosphinsäure, aber auch durch mehrmaliges Umkristallisieren war die Verbindung nicht analysenrein zu erhalten. Es gelang aber hier, das bei der Reaktion des Phosphinsäurechlorides mit wasserfreiem Hydrazin in Äther erhaltene Gemisch aus Hydrazinhydrochlorid und Phosphinsäure-hydrazid fraktioniert zu kristallisieren.

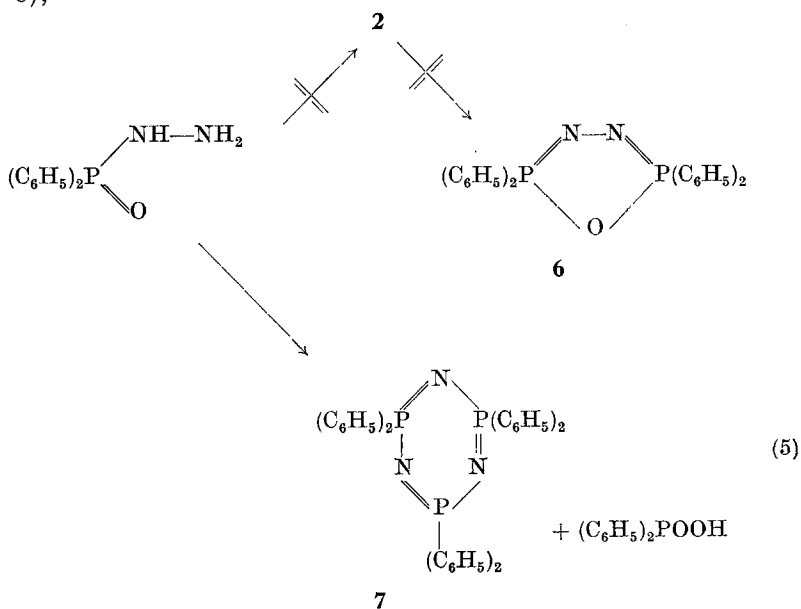
Bis(phosphinyl)hydrazine

Bis(diphenyl-phosphinyl)hydrazin (2; R=R'=C₆H₅) wollten wir zunächst aus 2 Mol Phosphinsäurechlorid und 3 Mol Hydrazin in Äther herstellen.



Hierbei wurde — wohl wegen der Unlöslichkeit des Phosphinsäure-hydrazides — nur *ein* Stickstoff des Hydrazins substituiert und es entstand

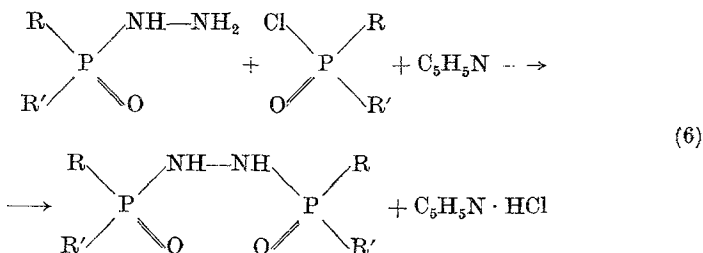
das Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid in 53% Ausbeute. Auch der Versuch, thermisch aus dem Phosphinsäure-hydrazid das Bis(phosphinyl)-hydrazin zu erhalten, war erfolglos. Bei 270° C wurde fast die theoretische Menge Hydrazin abgespalten — bei tieferer Temperatur war keine Reaktion zu erkennen —, aber aus dem Rückstand wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Toluol nur wenig einer einheitlichen Verbindung gewonnen. Diese war weder die gewünschte Verbindung (2) noch das in Analogie zum Bis(benzoyl)hydrazin unter weiterer Abspaltung von Wasser zu erwartende 2,2,5,5-Tetraphenyl-1,3,4,2,5-oxadiazaphosphol (6), sondern überraschenderweise das trimere Diphenylphosphinsäurenitril (7), (C₃₆H₃₀N₃P₃. Ber. C 72,23, H 5,02, N 7,03, P 15,55. Gef. C 72,32, H 5,09, N 6,73, P 15,38; Schmp. und Mischschmp. mit authent. Präparat 226—229° C);



daneben wurde Diphenyl-phosphinsäure erhalten (5). Der Verlauf der Reaktion ist ungeklärt, aber es ist bemerkenswert, daß eine P=O-Bindung eindeutig zur Bildung des resonanzstabilisierten Ringes gespalten wurde. Es ist uns kein analoger Fall aus der Literatur bekannt. Das Bis(phosphinyl)hydrazid (2; R=R'=C₆H₅) wurde dann in guter Ausbeute durch Umsetzung des Phosphinsäurehydrazids mit Phosphinsäure-chlorid in Chloroform in Gegenwart von Pyridin erhalten (Gl. 6).

Völlig analog wurde das N-Diphenylphosphinyl-N'-diphenylthiophosphinylhydrazin (3; R=R'=C₆H₅) aus Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid und Diphenyl-thiophosphinsäure-chlorid gewonnen.

Das Bis(methyl-phenyl-phosphinyl)hydrazin (**2**; $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) wurde, im Gegensatz zum Bis(diphenyl-phosphinyl)hydrazin, aus dem Säurechlorid und Hydrazin in Äther erhalten.



N-Phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin

N-Diphenyl-phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin (**4**; $R=R'=C_6H_5$) wurde sowohl aus dem Phosphinsäure-chlorid und Benzoessäure-hydrazid als auch aus dem Phosphinsäure-hydrazid und Benzoessäure-chlorid in Chloroform in Gegenwart von Pyridin erhalten. N-Methyl-phenyl-phosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin (**4**; $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) konnte weder aus dem Phosphinsäurechlorid oder -methylester und Benzoessäure-hydrazid noch aus dem Phosphinsäurehydrazid und Benzoessäurechlorid, -methylester oder -hydrazid in reiner Form gewonnen werden. Glatt verlief hingegen die Umsetzung sowohl von Diphenyl- als auch von Dimethylthiophosphinsäure-chlorid mit Benzoessäure-hydrazid zu den entsprechenden N-Thiophosphinyl-N'-benzoyl-hydrazinen (**5**).

Ergebnis

Bemerkenswert sind das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Phosphinsäure-hydrazide und die dadurch bedingten verschiedenen Synthesemöglichkeiten. Diphenyl-phosphinsäure-hydrazid ist in Wasser unlöslich, so daß das bei der Darstellung aus dem Säurechlorid gebildete Hydrazinhydrochlorid mit Wasser gut ausgewaschen werden kann. Das Methyl-phenyl-phosphinsäurehydrazid ist in Wasser gut löslich und stark hygroskopisch; es konnte vom Hydrazinhydrochlorid nicht getrennt werden, Dimethyl-phosphinsäurehydrazid ist in Äthanol so gut löslich, daß das Hydrazinhydrochlorid daraus auskristallisiert und das Hydrazid nach Zugabe von Petroläther zur Mutterlauge rein erhalten werden kann.

Eigentümlich ist, daß das Methyl-phenyl-phosphinsäurehydrazid durch Hydrazinolyse des Methylesters gut zugänglich ist, wogegen die Hydrazide der Diphenyl- und Dimethyl-phosphinsäure aus deren Äthylestern auf diesem Wege nicht erhalten wurden.

Ohne Schwierigkeiten verläuft die Synthese der Bis(phosphinyl)-hydrazine und der N-Phosphinyl-N'-benzoylhydrazine aus einem Säurehydrazid und einem Säurechlorid.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages für Armstrong Cork Comp., Lancaster (Pa.), USA, durchgeführt. Wir danken dieser Firma für die Erlaubnis zur Publikation. An der experimentellen Durchführung waren die Herren *M. Schmidt*, *K. Melcher* und *H. Schomann* maßgeblich beteiligt.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen

Diphenyl-phosphinsäurechlorid: Aus Benzol und P_2S_5 wurde Diphenyl-dithiophosphinsäure hergestellt, diese mit Chlor zum Phosphinsäure-trichlorid umgesetzt und daraus mittels P_2O_5 das Säurechlorid erhalten⁸; Ausb. 56%. *Diphenyl-thiophosphinsäurechlorid* wurde aus der Dithiophosphinsäure durch Umsetzung mit HCl nahezu quantit. gewonnen⁸. *Methyl-phenyl-phosphinsäure-methylester*: Phenyl-dichlorphosphin wurde in üblicher Weise mit Methanol in Gegenwart von Pyridin zu Phenyl-phosphonigsäure-dimethylester (Ausb. 80%) umgesetzt, und dieser bei 150° C mit 1 Gew.% CH_3J nach *Arbusow* isomerisiert⁹ (Ausb. 92%). Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die Reaktion mit nur 10 g Phosphonit zu starten und den Rest so zuzutropfen, daß die Temp. langsam bis auf 200° C steigt, da sonst die Reaktion zu Explosionen führen kann. Der Ester wurde in das *Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid* durch Umsetzung mit PCl_5 in Benzol in 83% Ausb. umgewandelt. *Dimethyl-phosphinsäurechlorid*: Aus Phosphorthiochlorid und CH_3MgCl wurde Tetramethyl-biphosphin-disulfid in 80% Ausb. gewonnen¹⁰, welches mit SO_2Cl_2 das Phosphinsäure-chlorid in 92% Ausb. ergab¹¹. Mit weniger Sulfurylchlorid wurde das *Dimethyl-thiophosphinsäure-chlorid* in 88% Ausb. erhalten¹².

Diphenyl-phosphinsäurehydrazid

47,3 g (0,2 Mol) Diphenyl-phosphinsäurechlorid wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 26,0 g (0,44 Mol) 85proz. $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ in 100 ml Äthanol getropft. Bei der stark exothermen Reaktion fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach 1 Stde. Rühren bei Raumtemp. abgesaugt und zur Entfernung des Hydrazinhydrochlorides mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Das Produkt wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 210—212° C, Ausb. 39,5 g (85% d. Th.).

$C_{12}H_{13}N_2OP$. Ber. N 12,06, P 13,34. Gef. N 12,10, P 13,27.

⁸ *W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1864 (1955).

⁹ *H. J. Harwood und D. W. Grisley jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 423 (1960).

¹⁰ *H. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle*, Chem. Ber. **90**, 1656 (1957).

¹¹ Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: *R. G. Cöllin und R. Schrader*, D. B. Pat. 1056606 (1958), Chem. Abstr. **56**, 11621 g (1962).

¹² Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: *R. G. Cöllin und R. Schrader*, D. B. Pat. 1054453 (1958), Chem. Abstr. **55**, 6375 b (1961).

Methyl-phenyl-phosphinsäurehydrazid

16 g (0,5 Mol) wasserfr. Hydrazin wurden zu 34 g (0,2 Mol) Methyl-phenyl-phosphinsäuremethylester in 100 ml absol. Methanol getropft. Die Temp. stieg von 20 auf 30° C. Nach 2 Stdn. am Rückfluß wurde im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol—CHCl₃ (1:5) umkristallisiert; Schmp. 128—132° C, Ausb. 21,2 g (62% d. Th.).

C₇H₁₁N₂OP. Ber. N 16,47, P 18,20. Gef. N 16,41, P 17,83.

Dimethyl-phosphinsäurehydrazid

22,5 g (0,2 Mol) Dimethyl-phosphinsäurechlorid, suspendiert in 300 ml Äther, wurden unter Kühlung auf ca. 10° C zu 16 g (0,5 Mol) Hydrazin in 100 ml Äther getropft. Nach 2 Stdn. Rühren wurde der Äther abgegossen und der klebrige Rückstand in heißem Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgefallenen Hydrazin-hydrochlorid abfiltriert, die Lösung eingengt und der Rückstand aus Petroläther—Äthanol (4:1) umkristallisiert; Schmp. 158—161° C, Ausb. 3,7 g (17% d. Th.).

C₂H₉N₂OP. Ber. N 25,92, P 28,66. Gef. N 25,73, P 29,01.

Bis(diphenyl-phosphinyl)hydrazin

47,3 g (0,2 Mol) Diphenyl-phosphinsäurechlorid wurden mit 46,4 g (0,2 Mol) Diphenyl-phosphinsäurehydrazid und 23,7 g (0,3 Mol) Pyridin in 200 ml CHCl₃ 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. HCl ausgewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 248—253° C (u. Zers.), Ausb. 56,2 g (65% d. Th.).

C₂₄H₂₂N₂O₂P₂. Ber. N 6,48, P 14,33. Gef. N 6,52, P 14,23.

N-Diphenylphosphinyl-N'-diphenylthiophosphinyl-hydrazin

Analog dem Bis[diphenyl-phosphinyl]hydrazin aus 50,5 g (0,2 Mol) Diphenyl-thiophosphinsäurechlorid und 46,4 g (0,2 Mol) Diphenyl-phosphinsäurehydrazid; Schmp. 206—212° C, Ausb. 57,2 g (64% d. Th.).

C₂₄H₂₂N₂OP₂S. Ber. N 6,25, P 13,82, S 7,13.
Gef. N 6,07, P 13,75, S 7,35.

Bis(methyl-phenyl-phosphinyl)hydrazin

9,6 g (0,3 Mol) Hydrazin wurden unter Eiskühlung zu 34,9 g (0,2 Mol) Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid in 200 ml Äther getropft und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 250 ml Äthanol wurde vom gebildeten Hydrazin-hydrochlorid abgesaugt. Die Lösung wurde eingengt und die gebildeten Kristalle zweimal aus Essigester—Äthanol (5:1) umkristallisiert; Schmp. 198—204° C, Ausb. 6,6 g (21,5% d. Th.).

C₁₄H₁₈N₂O₂P₂. Ber. N 9,09, P 20,10. Gef. N 9,15, P 19,7.

N-Diphenylphosphinyl-N'-benzoylhydrazin

a) 23,7 g (0,1 Mol) Diphenyl-phosphinsäurechlorid, gelöst in 100 ml CHCl₃, wurden in 13,6 g (0,1 Mol) Benzoesäurehydrazid in 200 ml CHCl₃ und 14,8 g (0,2 Mol) Pyridin getropft. Nach 4 Stdn. unter Rückfluß wurde mit

Wasser ausgewaschen, bis zur Kristallisation eingeengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 192—195° C, Ausb. 13,1 g (39% d. Th.).

$C_{19}H_{17}N_2O_2P$. Ber. N 8,28, P 9,16. Gef. N 8,33, P 9,31.

b) Analog aus 14,1 g (0,1 Mol) Benzoylchlorid und 23,2 g (0,1 Mol) Diphenylphosphinsäurehydrazid; Ausb. 18,8 g (56% d. Th.).

N-Diphenyl-thiophosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin

Analog aus 25,3 g (0,1 Mol) Diphenyl-thiophosphinsäurechlorid und 13,6 g (0,1 Mol) Benzoessäurehydrazid; Schmp. 152—153° C, Ausb. 17,9 g (50% d. Th.).

$C_{19}H_{17}N_2OPS$. Ber. N 7,81, P 8,75, S 9,04. Gef. N 7,58, P 8,64, S 9,12.

N-Dimethyl-thiophosphinyl-N'-benzoyl-hydrazin

Analog aus 12,8 g (0,1 Mol) Dimethyl-thiophosphinsäurechlorid und 13,6 g (0,1 Mol) Benzoessäurehydrazid; Schmp. 182° C, Ausb. 11,6 g (51% d. Th.).

$C_9H_{13}N_2OPS$. Ber. N 12,28, P 13,58, S 14,02. Gef. N 12,32, P 13,47, S 14,21.