

[10] Der Komplex (9) liegt in Trifluoressigsäure in der protonierten Form (6) vor. Die Signale der Methylengruppen der Ringe B und C koinzidieren in Deuteriochloroform (vgl. [1b], Fig. 5), jedoch nicht in Trifluoressigsäure.

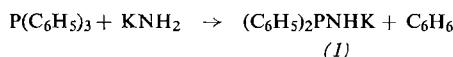
[11] Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von R. Keese.

[12] R. Bonnett, I. R. Cannon, V. M. Clark, A. W. Johnson, L. F. Parker, E. Lester Smith u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1957, 1158; vgl. R. Bonnett, Chem. Rev. 63, 573 (1963); F. Wagner, Ann. Rev. Biochem. 35, 405 (1966).

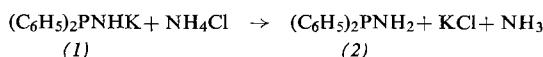
Synthese und Eigenschaften von Diphenylphosphinamid

Von O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber^[*]

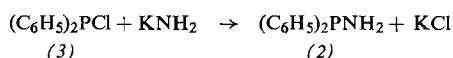
Bei der Ammonolyse der Triphenylverbindungen des Arsen, Antimons und Wismuts in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von KNH_2 werden alle Phenylgruppen als Benzol abgespalten, und es entstehen $\text{K}[\text{As}(\text{NH})_2]$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{NH})_2]$ bzw. BiN ^[1]. Anders verhält sich Triphenylphosphin. Selbst beim Erhitzen auf 130°C im Autoklaven wird nur eine C_6H_5 -Gruppe als Benzol eliminiert, und es resultiert das Kaliumsalz des Diphenylphosphinamids (1):



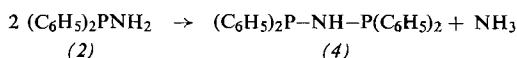
Durch Umsatz von (1) mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 erhält man das freie Amid (2):



Dieses entsteht auch aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ (3) durch Ammonolyse^[2]. Sehr rein wurde es durch Reaktion von (3) mit einer Lösung von KNH_2 in flüssigem NH_3 erhalten:



Diphenylphosphinamid (2) ist ein fast farbloses Öl ($\text{Fp} = -54^\circ\text{C}$), das in flüssigem NH_3 leicht löslich ist und beim Abkühlen auf -76°C in großen Nadeln kristallisiert. Beim Erwärmen spaltet es bereits unterhalb 100°C und bei 150°C innerhalb von 24 Std. 0,5 mol NH_3 ab unter Bildung von Tetraphenyldiphosphazan (4)^[3]:



Dieses schmilzt aus Benzol umkristallisiert bei 152°C und ist in flüssigem NH_3 schwer löslich, leichter bei Zugabe von KNH_2 , so daß eine Salzbildung anzunehmen ist.

Die Hydrolyse von (2) in Gegenwart von HNO_3 liefert Diphenylphosphinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH})$.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 575]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont, Dr. B. Ross und Dipl.-Chem. H. Klieber
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] O. Schmitz-Du Mont u. B. Ross, Z. anorg. allg. Chem. 349, 328 (1967).

[2] Vgl. die Reaktion von Diphenylphosphinchlorid mit primären und sekundären Aminen: G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie u. D. S. Payne, J. chem. Soc. (London) 1964, 1543; G. Ewart, D. S. Payne, A. L. Porter u. A. P. Lane, ibid. 1962, 3984; H. H. Sisler u. N. L. Smith, J. org. Chemistry 26, 611 (1961).

[3] Tetraphenyldiphosphazan wurde von H. Nöth u. L. Meinel durch Reaktion von Hexamethyldisilazan mit Diphenylphosphinchlorid erhalten: Z. anorg. allg. Chem. 349, 226 (1967).

H/D-Austauschreaktionen an *N,N*-Dimethylformamidacetalen und Orthoameisensäureestern^[**]

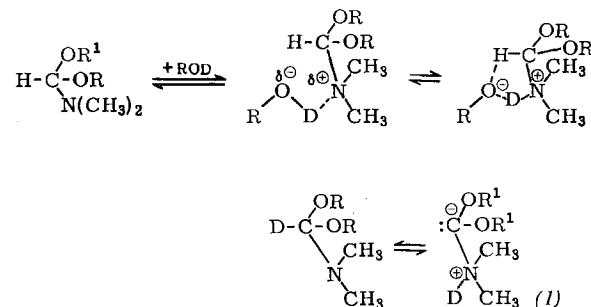
Von G. Simchen, S. Rebsdat und W. Kantlehner^[*]

Im Zusammenhang mit elektrophilen Substitutionen am Formylkohlenstoff von Orthoameisensäureamiden^[1] untersuchten wir die kinetische Acidität des Formylwasserstoffatoms durch H/D-Austauschreaktionen. Es ist bekannt, daß das H-Atom des Chloroforms in Gegenwart von Basen innerhalb einiger Stunden gegen Deuterium ausgetauscht werden kann^[2], während analoge Versuche an Orthoameisensäureestern negativ verliefen^[3]. Um so überraschender war es daher, daß *N,N*-Dialkylformamid-acetale — gelöst in Deuterioalkoholen — meist innerhalb weniger Minuten das Formylproton gegen Deuterium austauschen. Die Austauschgeschwindigkeit hängt von der Acidität des verwendeten Alkohols ab.

Brutto Geschwindigkeitskonstanten R^+ (sec^{-1}) [4] beim H/D-Austausch an Amidacetalen mit deuterierten Alkoholen.

| <i>N,N</i> -Dimethylformamid- | ROD R = | R^+ |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| dimethylacetal | CH_3 | $1,63 \times 10^{-2}$ |
| diethylacetal | C_2H_5 | $1,37 \times 10^{-2}$ |
| di-n-propylacetal | $\text{n-C}_3\text{H}_7$ | $1,10 \times 10^{-2}$ |
| di-i-propylacetal | $\text{i-C}_3\text{H}_7$ | $0,90 \times 10^{-2}$ |
| di-n-butylacetal | $\text{n-C}_4\text{H}_9$ | $0,78 \times 10^{-2}$ |

Die Austauschreaktion ließ sich NMR-spektroskopisch an Hand des verschwindenden CH -Protonen-Signals oder der Zunahme der Intensität des OH -Protonen-Signals des gebildeten Alkohols verfolgen. Wir nehmen an, daß die Austauschreaktion über ein Ylid (1) verläuft.



Wir fanden, daß auch Orthoameisensäure-trimethylester den Formylwasserstoff gegen Deuterium austauscht, wenn man Deuteriomethanol in Gegenwart deuterierter Schwefelsäure auf den Ester einwirken läßt.

Eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 573]

[*] Dr. G. Simchen, Dr. S. Rebsdat und Dipl.-Chem. W. Kantlehner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14–16

[**] Zur kinetischen Acidität von Orthoameisensäure-Derivaten.

[1] H. Bredereck, G. Simchen u. E. Göckel, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964); H. Bredereck, G. Simchen u. S. Rebsdat, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965); H. Bredereck, G. Simchen u. H. Porkert, Angew. Chem. 78, 826 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).

[2] R. H. Sherman u. R. B. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 1376 (1951); J. Hine, R. G. Peck jr. u. D. B. Oakes, ibid. 76, 827 (1954).

[3] S. Oae, W. Tagaki u. A. Ohno, J. Amer. chem. Soc. 83, 5063 (1961).

[4] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 179.