

[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.

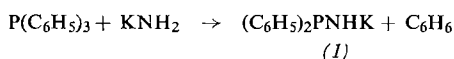
[11] Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von R. Keese.

[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).

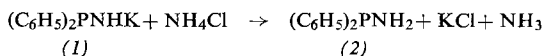
## Synthese und Eigenschaften von Diphenylphosphinamid

Von O. Schmitz-Du Mont, B. Ross und H. Klieber<sup>[\*]</sup>

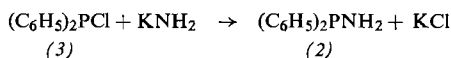
Bei der Ammonolyse der Triphenylverbindungen des Arsens, Antimons und Wismuts in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von KNH<sub>2</sub> werden alle Phenylgruppen als Benzol abgespalten, und es entstehen K[As(NH)<sub>2</sub>], K[Sb(NH)<sub>2</sub>] bzw. BiN<sup>[1]</sup>. Anders verhält sich Triphenylphosphin. Selbst beim Erhitzen auf 130 °C im Autoklaven wird nur eine C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe als Benzol eliminiert, und es resultiert das Kaliumsalz des Diphenylphosphinamids (1):



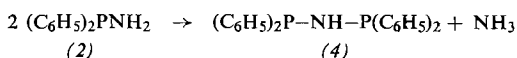
Durch Umsatz von (1) mit NH<sub>4</sub>Cl in flüssigem NH<sub>3</sub> erhält man das freie Amid (2):



Dieses entsteht auch aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl (3) durch Ammonolyse<sup>[2]</sup>. Sehr rein wurde es durch Reaktion von (3) mit einer Lösung von KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> erhalten:



Diphenylphosphinamid (2) ist ein fast farbloses Öl (Fp = -54 °C), das in flüssigem NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> ab unter Bildung von Tetraphenyldiphosphazan (4)<sup>[3]</sup>:



Dieses schmilzt aus Benzol umkristallisiert bei 152 °C und ist in flüssigem NH<sub>3</sub> schwer löslich, leichter bei Zugabe von KNH<sub>2</sub>, so daß eine Salzbildung anzunehmen ist.

Die Hydrolyse von (2) in Gegenwart von HNO<sub>3</sub> liefert Diphenylphosphinsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PO(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<sup>[\*\*]</sup>

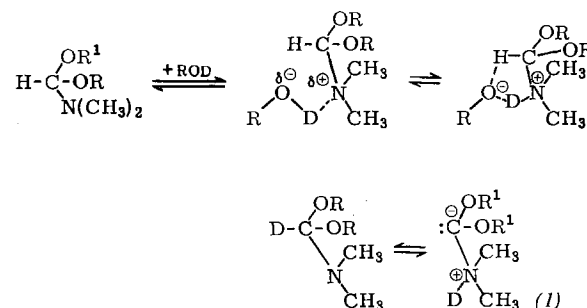
Von G. Simchen, S. Rebsdats und W. Kantlehner<sup>[\*]</sup>

Im Zusammenhang mit elektrophilen Substitutionen am Formylkohlenstoff von Orthoameisensäureamiden<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>, während analoge Versuche an Orthoameisensäureestern negativ verliefen<sup>[3]</sup>. 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.

Bruttogeschwindigkeitskonstanten R<sup>+</sup> (sec<sup>-1</sup>) [4] beim H/D-Austausch an Amidacetalen mit deuterierten Alkoholen.

N,N-Dimethylformamid-	ROD R=	R <sup>+</sup>
dimethylacetal	CH <sub>3</sub>	1,63 × 10 <sup>-2</sup>
diäthylacetal	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,37 × 10 <sup>-2</sup>
di-n-propylacetal	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,10 × 10 <sup>-2</sup>
di-i-propylacetal	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,90 × 10 <sup>-2</sup>
di-n-butylacetal	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,78 × 10 <sup>-2</sup>

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. Rebsdats 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. Rebsdats, 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.