

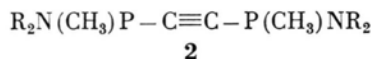
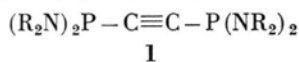
## Darstellung und Reaktionen von Bis-(dialkylaminophosphor)-acetylenen

W. KUCHEN und K. KOCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 25 b, 1189 [1970]; eingegangen am 30. Juli 1970)

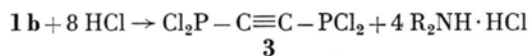
Wir erhielten die bisher noch unbekanntenen Acetylen-bis[phosphonigsäure-bis-(dialkylamide)] (**1**) und das Acetylen-bis-[methyl-phosphinigsäure-diäthylamid] (**2**)

**1 a:** R = CH<sub>3</sub>; Sdp.<sub>0,3</sub> 98–100°, Schmp. 36° (18%).**1 b:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Sdp.<sub>0,1</sub> 143–144° (71%).**2:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; Sdp.<sub>0,2</sub> 85–87° (51%).

durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von

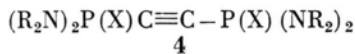
mit (R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl bzw. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NP(CH<sub>3</sub>)Cl in Äther als farblose gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff einigermaßen beständige Verbindungen.

**1 b** reagiert mit überschüssigem CH<sub>3</sub>J zum Phosphoniumsalz [(R<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)C≡C–P(CH<sub>3</sub>)(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 2 J<sup>−</sup> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), farblose Nadeln, Schmp. 144° (39%); λ<sub>c</sub> = 229 [Ω<sup>−1</sup> cm<sup>2</sup> Mol<sup>−1</sup>], für eine 10<sup>−3</sup>-M Lösung in H<sub>2</sub>O bei 25°.

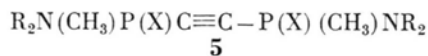
Durch Umsetzung von **1 b** mit gasförmigem Chlorwasserstoff nach

wurde das Acetylen-bis-[phosphonigsäure-dichlorid] (**3**), Sdp.<sub>0,01</sub> 46–48°, (48%), erhalten. **3** ist eine extrem oxidations- und feuchtigkeitsempfindliche farblose Flüssigkeit, die sich bereits nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur dunkel verfärbt und im Bereich des Siedepunktes zu explosionsartiger Zersetzung neigt.

**1 a–b** und **2** geben bei Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. Umsetzung mit Schwefel oder Selen die entsprechenden Phosphonsäure- bzw. Phosphinsäure-Derivate **4** und **5**.



- 4 a:** R = CH<sub>3</sub>; X = S  
**4 b:** R = CH<sub>3</sub>; X = Se  
**4 c:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = O  
**4 d:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = S  
**4 e:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Se



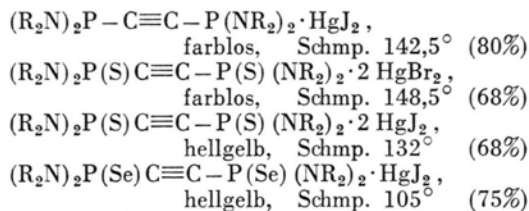
- 5 a:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = O  
**5 b:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = S  
**5 c:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Se

	Schmp. [°C]	Ausb. [%]
<b>(4 a)</b> Acetylen-bis-[thiophosphonsäure-bis-(dimethylamid)]	93	81
<b>(4 b)</b> Acetylen-bis-[selenophosphonsäure-bis-(dimethylamid)]	102	94
<b>(4 c)</b> Acetylen-bis-[phosphonsäure-bis-(diäthylamid)]	18–20	88
<b>(4 d)</b> Acetylen-bis-[thiophosphonsäure-bis-(diäthylamid)]	56	86
<b>(4 e)</b> Acetylen-bis-[selenophosphonsäure-bis-(diäthylamid)]	60	87
<b>(5 a)</b> Acetylen-bis-[methyl-phosphinsäure-diäthylamid]	<−40	80
<b>(5 b)</b> Acetylen-bis-[methyl-thiophosphinsäure-diäthylamid]	60–63 bzw. 112–113	zusammen 69
<b>(5 c)</b> Acetylen-bis-[methyl-selenophosphinsäure-diäthylamid]	125–127	72

**5 b** konnte an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Fa. Woelm) mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in zwei Formen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt aufgetrennt werden, deren <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren identisch sind und bei denen es sich höchstwahrscheinlich um das Racemat und die Mesoform handelt.

Die Struktur sämtlicher Verbindungen wurde durch Analyse, Molgewicht, IR-, NMR- und z. Tl. durch Raman- und Massenspektren gesichert.

**1 b** und **4 d–e** bilden mit Quecksilberhalogeniden, je nach dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionspartner, Komplexe folgender Zusammensetzung:



Die Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsbeständig und nur mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. KUCHEN, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127–129.