telbar in eine andere polytype Kaolinform über, bei der es sich wahrscheinlich um eine trigonale Dreischichtform handelt. In der stark a- und b-Achsen-fehlgeordneten Probe Frantex B wird schon durch Drucke über 20 kbar die dreidimensionale Ordnung verbessert.

Die druckinduzierten Gitterstörungen im Kaolin Georgia well bewirken eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Schichteinlagerungs-Verbindungen mit Hydrazin, Harnstoff usw. Die Reaktion läuft wie bei der Ausgangsprobe quantitativ ab. Das bestätigt den Schluß, daß die in vielen natürlichen fehlgeordneten Kaolinen beobachtete unvollständige Reaktion mit Hydrazin, Harnstoff usw. nicht auf

dem Vorhandensein von Translations-Fehlorderungen beruht^{7,8}. Der im Originalzustand nur unvollständig mit Hydrazin reagierende Kaolin Georgia poor konnte durch Drucke über 5 kbar sogar zur vollständigen Umsetzung mit Hydrazin gebracht werden. Auf die Reaktionsfähigkeit des ebenfalls nur unvollständig reagierenden Kaolins Frantex B war eine Druckbehandlung dagegen ohne Einfluß. Die Prüfung des Reaktionsverhaltens unvollständig zu Schichteinlagerungs-Verbindungen reagierender Kaoline nach der Druckbehandlung erlaubt es also, diese Kaoline weiter zu klassifizieren⁸.

⁷ A. WEISS, W. THIELEPAPE, W. RITTER, H. SCHÄFER u. G. GÖRING, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 183 [1963].

⁸ A. WEISS, K.-J. RANGE, H. LECHNER u. W. THIELEPAPE, Proc. Int. Clay Conf., Jerusalem, Israel, 1966, Vol. II, S. 8.

Sekundäre Carbonsäurephosphide R-CO-PH-R'

KURT ISSLEIB und ROLF KÜMMEL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Halle

(Z. Naturforschg. **22 b**, 784—785 [1967]; eingegangen am 17. April 1967)

Im Zusammenhang über Bildung und Reaktionsverhalten tertiärer Carbonsäurephosphide R-CO-PR'₂¹ interessierten auch entsprechende Untersuchungen über sekundäre Säurephosphide R-CO-PHR', zumal Verbindungen mit einer CO-PH-Gruppierung unseres Wissens bisher nicht bekannt sind. Letztere aus Carbonsäurechloriden und Alkaliphosphiden MPHR zu synthetisieren, ist wegen der Möglichkeit eines Metall-Wasserstoff-Austausches mit nachfolgender Bildung von Diacylphosphinen² unwahrscheinlich.

Die sekundären Carbonsäurephosphide I—VIII bilden sich aber relativ leicht aus Säurechloriden und primären Phosphinen in Gegenwart wasserfreier Alkalicarbonat gemäß Gl. (1) (vgl. Tab. 1).

Um die gleichzeitige Bildung von Diacylphosphinen zurückzudrängen, ist stets ein Phosphinüberschuß erforderlich. Triäthylamin als Halogenwasserstoff-Akzeptor scheint weniger vorteilhaft zu sein, da das primäre Acylierungsprodukt R'P(H)-COR infolge der gegenüber RPH₂ größeren PH-Acidität rascher zu Diacylphosphinen führt. Zur Darstellung des P,P-Diacetylphosphinoessigsäure-methylesters (IX) aus H₂PCH₂·COOCH₃ und überschüssigem CH₃COCl oder anderer Vertreter dieses Verbindungstyps ist aber der Einsatz von Triäthylamin vorteilhaft.

Die Struktur von I—VIII wird durch Bestimmung des aciden Wasserstoffs und IR-spektroskopischen Nachweis der P—H-Funktion gesichert. Im ³¹P-NMR-Spektrum³ von I—VIII werden infolge Spin-Spin-Wechselwirkung der Phosphor- und Wasserstoffkerne Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 29,1 ppm (III, Kopplungskonstante J_{P-H} = 231 Hz) bzw. 39,2 ppm (VI, J_{P-H} = 218 Hz) beobachtet.

In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften entsprechen I—VIII den an anderer Stelle beschriebenen tertiären Säurephosphiden¹. Die Benzoesäure-Derivate V und VIII zeichnen sich durch intensiv gelbe Farbe aus, weil die relativ geringe Elektronegativität der Phosphinogruppe eine bathochrome Verschiebung der Carbonylvorbande im UV-Spektrum bewirkt.

	R	R'	Siedepunkt [°C/mm]	Ausbeute [%]	Analysendaten	
					Ber. P	Gef. P
I	CH ₃	C ₆ H ₅	71—72/1	60	20,36	20,70
II	CH ₃	n-C ₄ H ₉	64—65/14	65	23,44	22,98
III	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	89—91/1,5	67	18,64	18,82
IV	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₆ H ₅	95—96/0,4	66	15,95	16,08
V	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	99—101/0,2	72	15,95	15,97
VI	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	55—56/0,5	64	19,33	19,15
VII	CH ₃	CH ₂ COOCH ₃	58—60/0,1	54	20,91	20,87
VIII	C ₆ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	113—14/0,05	52	14,74	14,80

Tab. 1. Sekundäre Carbonsäurephosphide R-CO-PH-R' (I—VIII).

¹ K. ISSLEIB u. E. PRIEBE, Chem. Ber. **92**, 3183 [1959]; K. ISSLEIB u. O. LÖW, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 241 [1966].

² K. ISSLEIB u. H. WEICHMANN, Chem. Ber. **97**, 721 [1964].

³ Doz. Dr. E. FLUCK, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren.

I–IX sind gegenüber Wasser relativ beständig, werden aber von 1-n. HCl langsam, von 1-n. NaOH augenblicklich mit den freien Säuren und Phosphinen hydrolysiert. Mit Phenylhydrazin reagieren I–VIII entsprechend Gl. (2) zu Carbonsäure-phenylhydraziden und primären Phosphinen.

Versuche, sekundäre Säurephosphide auch durch „Phosphinolyse“ der aus Carbonsäuren mit Chlorameisensäurealkylester, Dicyclohexylcarbodiimid bzw. Phosphorsäure-diphenylester-chlorid erhältlichen aktivierten Säurederivate darzustellen, waren nicht erfolgreich. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Befunden überein, nach denen Säurephosphide – offenbar wegen ihrer weit geringeren Mesomeriestabilisierung – im Vergleich zu Amidinen wesentlich schärfere Syntheseverfahren erfordern.

V Versuchsergebnisse ⁴

Allgemeine Darstellungsvorschrift für sekundäre Säurephosphide: Zu dem siedenden Reaktionsgemisch von 0,12–0,15 Mol des primären Phosphins, 30 g feingepulverten Na_2CO_3 – K_2CO_3 in 200 ml Benzol tropft man unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 Stdn.

0,1 Mol des Säurechlorids in 50 ml Benzol und erhitzt 4–6 Stdn. unter Rückfluß. Nach Filtration wird das Benzol abdestilliert. Aus dem öligen Rückstand erhält man die Phosphide durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Form farbloser bzw. gelber Öle. Einzeldaten vgl. Tab. 1. I–VIII sind gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

P,P-Diacetylphosphinoessigsäure-methylester (IX): 4,2 g $\text{H}_2\text{PCH}_2\text{COOCH}_3$ werden mit 8 g CH_3COCl und 8,1 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 250 ml Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert und fraktioniert die benzolische Lösung im Vakuum, IX siedet bei $76-78^\circ/0,05$ mm als farbloses, angenehm riechendes Öl. Ausbeute 4,9 g (65% der Theorie).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$ (190,2) Ber. P 16,29 Gef. P 16,11. Hydrolyse:

a) 0,5 g V werden mit 10 ml 1-n. HCl geschüttelt. Die gelbe Farbe des Phosphids verschwindet nur langsam. Nach 48 Stdn. haben sich farblose Nadeln von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ausgeschieden.

b) 1 g VIII wird mit 20 ml 1-n. NaOH versetzt. Es tritt augenblicklich Entfärbung ein. Man filtriert und säuert mit HCl an, wobei Benzoesäure vom Schmp. 122° ausfällt.

Umsetzung mit Phenylhydrazin: 2 g V und 2 ml Phenylhydrazin in 20 ml Alkohol werden 15 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen erhält man Benzoesäurephenylhydrazid vom Schmp. $167-168^\circ$.

Darstellung von Difluorphosphoryl-trimethylsilyl-carbodiimid

EDGAR NIECKE und JÜRGEN STENZEL

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **22 b**, 785–786 [1967]; eingegangen am 11. Mai 1967)

OPF_3 reagiert mit $\text{R}_3\text{SiNCNSiR}_3$ unter Bildung von $\text{R}_3\text{SiNCNPOF}_2$, dessen Synthese, Eigenschaften, IR- und NMR-Spektren beschrieben werden.

Es ist allgemein bekannt, daß die Si–N-Bindung leicht von Lewis-aciden Nichtmetallfluoriden gespalten wird ^{1,2}, wobei der Reaktionsablauf von der ausgesprochenen Bildungstendenz der Si–F-Bindung geprägt wird. So reagiert aus Phosphoroxitrifluorid schon oberhalb Raumtemperatur mit Bis-trimethyltrisilyl-carbodiimid gemäß:

Difluorphosphoryl-trimethylsilyl-carbodiimid besitzt einen Schmelzpunkt von -70° . Der Siedepunkt wurde zu $83,5^\circ$ (16 Torr) ermittelt. Die wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit wird hydrolytisch unter Bildung von Hexamethyldisiloxan, Cyanamid, Phosphorsäure und Fluorwasserstoff gespalten. Oberhalb 150° tritt Polymerisation ein, die zu kautschukartigen Produkten führt.

Versuche, durch Umsetzung mit überschüssigem Phosphoroxitrifluorid aus Difluorphosphoryl-trimethylsilyl-carbodiimid unter schärferen Bedingungen ($>100^\circ$) eine weitere Trimethylsilylgruppe abzuspalten, waren ohne Erfolg. Dagegen bildet sich in glatter Reaktion der in der Literatur schon beschriebene Trimethylsilyl-difluorphosphoryl-äther ³.

IR-Spektrum

Das im NaCl-Bereich aufgenommene IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt folgende Absorptionen:

2950 (m); 2890 (s); 2240 (sst); 1455 (m); 1320 (st); 1255 (st); 908 (sst); 855 (S st); 845 (sst); 806 (m); 768 (m) ⁴.

¹ Priv. Mitteilung, R. SCHMUTZLER über Fluorphosphorane.

² Vgl. hierzu auch O. GLEMSER, U. BIERMANN u. M. FILD, Nachr. Chem. Techn. **14**, 461 [1966]; Chem. Ber. **100**, 1082 [1967].

³ A. P. KRESHKOV, V. A. DROZDOV u. I. YU. ORLOVA, Byul. Izobret. i Tovarnykh Znakov **15**, 31 [1965]; C. A. **65**, 735 h [1966].

⁴ sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, S = Schülter.