

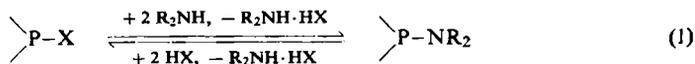
HEINRICH NÖTH und HANS-JOACHIM VETTER ¹⁾Dialkylamino-phosphane, II²⁾**Darstellung und Reaktionen von
Dimethylamino-halogen-phosphanen, (Me₂N)_{3-n}PX_n³⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

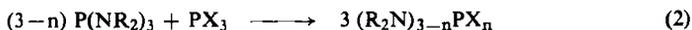
(Eingegangen am 29. Oktober 1962)

Dimethylamino-halogen-phosphane sind durch Dimethylaminolyse von Phosphorhalogeniden und durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen oder Phosphorhalogeniden auf P(NMe₂)₃, die Phenyl-dimethylamino-phosphane PhP(NMe₂)Cl, PhP(NMe₂)₂ und Ph₂PNMe₂ durch Dimethylaminolyse von PhPCl₂ bzw. Ph₂PCl leicht zugänglich. — Die Substitution der Cl-Atome in den Dimethylamino-chlor-phosphanen mit LiBu führt zu Dimethylamino-butylphosphanen, während mit AgCN die Dimethylamino-cyan-phosphane, (Me₂N)₂PCN und Me₂NP(CN)₂, entstehen. (Me₂N)_{3-n}PBr_n addiert Brom zu (Me₂N)_{3-n}PBr_n·Br₂. Die Addukte besitzen wahrscheinlich Phosphoniumsalzstruktur. Methyljodid reagiert nur mit (Me₂N)₂PCl, nicht mehr jedoch mit Me₂NPCl₂ zu einem 1 : 1-Addukt.

In jüngster Zeit haben Amino-halogen-phosphane, (R₂N)_{3-n}PX_n, für die Darstellung von Amino-organyl-phosphanen⁴⁾ präparative Bedeutung erlangt. Sie sind durch Aminolyse der entsprechenden Halogenphosphane leicht darzustellen⁵⁾:



Durch Einwirkung von Halogenwasserstoff, HX, läßt sich der Aminolyseprozeß rückgängig machen. Neben diesen bekannten Synthesemöglichkeiten erscheint für die Darstellung von Amino-halogen-phosphanen auch eine Komproportionierung gemäß



denkbar, denn Triorganyloxo-phosphane, P(OR)₃, der aliphatischen Reihe reagieren mit PCl₃ bereits bei 50°, die der aromatischen Reihe erst bei 150° unter Ligandenaustausch zu Organyloxo-chlor-phosphanen, (RO)_{3-n}PCl_n⁶⁾. Aus den bekannten experimentellen Ergebnissen kann man schließen, daß die Tendenz zum Liganden-

¹⁾ Teil der Dissertat. von H. J. VETTER, Univ. München 1962.

²⁾ I. Mitteil.: H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. **94**, 1505 [1961].

³⁾ Abkürzungen: Me = CH₃, Bu = n-C₄H₉, Ph = C₆H₅, Ät = C₂H₅, Py = C₅H₅N.

⁴⁾ A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 [1958]; K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2683 [1959].

⁵⁾ H. H. SISLER und N. S. SMITH, J. org. Chemistry **1961**, 5145.

⁶⁾ L. ANSCHÜTZ und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 218 [1943]; J. B. CONANT, V. H. WELLINGFORD und S. S. GANDHEKER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 762 [1923].

austausch mit der Labilität der am dreibindigen Phosphoratom gebundenen Liganden zunimmt. So sind die Chlor-phosphane stabiler als die Jod-phosphane, wobei naturgemäß auch die übrigen Liganden die Stabilität entscheidend beeinflussen.

DARSTELLUNG VON DIMETHYLAMINO-HALOGEN-PHOSPHANEN

Die Halogenatome in den Phosphorhalogeniden PCl_3 und PBr_3 sowie wahrscheinlich auch PF_3 und PJ_3 sind bei der Solvolyse mit Dimethylamin ganz oder teilweise durch Dimethylaminogruppen zu ersetzen:



Die Verwendung eines inerten Lösungsmittels, insbesondere von Äther, erleichtert die experimentelle Durchführung der Reaktion. Beim Einsatz stöchiometrischer Dimethylamin-Mengen sind die Dimethylamino-halogen-phosphane Me_2NPCI_2 , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$, Me_2NPBr_2 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$ in guten Ausbeuten zugänglich.

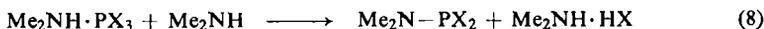
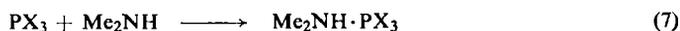
Die Dimethylaminolyse von Organo-halogen-phosphanen führt zu Organo-dimethylamino-phosphanen, z. B.



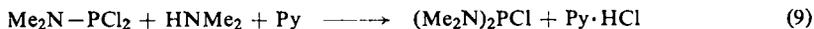
wobei auch hier wieder die Halogenatome schrittweise gegen Me_2N -Gruppen ersetzt werden können:



Da zur Substitution eines Halogenatoms durch eine Dimethylaminogruppe in einem Halogen-phosphan 2 Mol Dimethylamin erforderlich sind, kann man folgenden Reaktionsverlauf diskutieren:



Zunächst addiert sich also an die Lewis-Säure PX_3 ein Me_2NH -Molekül. Das zweite vermag dann HX aus dem gebildeten Addukt zu eliminieren. Danach wäre zu erwarten, daß das zweite Molekül Dimethylamin durch eine andere Base zu ersetzen ist. Dimethylaminolysen von PhPCL_2 und Me_2NPCI_2 in Gegenwart von Pyridin und Dimethylanilin zeigen jedoch, daß die Basizität dieser Amine nicht ausreicht, um HCl abzuspalten. An Stelle einer Umsetzung nach



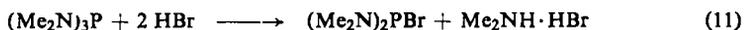
beobachtet man nur eine Reaktion gemäß



d. h. die normal verlaufende Dimethylaminolyse nach Gl. (3). In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen erhielt G. HASSEL⁷⁾ bei der Einwirkung von 2 Mol $\text{Ät}_2\text{NH}$ und 2 Mol Pyridin auf 1 Mol PhPCL_2 kein $\text{PhP(NÄt}_2\text{)}_2$, sondern $\text{PhP(NÄt}_2\text{)Cl}$. Es wirkt also auch hier nur $\text{Ät}_2\text{NH}$ als HCl -Acceptor. Das im Vergleich zu Pyridin stärker basische Triäthylamin dürfte jedoch in der Lage sein, HCl zu eliminieren.

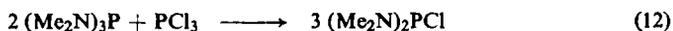
⁷⁾ Dissertat. Univ. Mainz 1959.

Ebenso leicht wie sich die P—N-Bindung bildet, läßt sie sich durch Halogenwasserstoff auch wieder spalten. Es entsteht z. B. das Bis(dimethylamino)-brom-phosphan bei der Einwirkung von HBr auf P(NMe₂)₃ in Ätherlösung nach



Diese P—N-Spaltung ist insbesondere für die Darstellung von Aryl- und Alkylhalogen-phosphanen aus den Organyl-dialkylamino-phosphanen von Bedeutung⁴⁾.

Die Beständigkeit der Dimethylamino-halogen-phosphane legt nahe, daß diese Verbindungen auch durch Ligandenaustausch, d. h. durch Komproportionierung von Phosphorhalogeniden mit P(NMe₂)₃ zugänglich sind. In der Tat vereinigen sich PCl₃ und P(NMe₂)₃ je nach der Stöchiometrie der Umsetzung zu (Me₂N)₂PCl oder zu Me₂NPCl₂:



Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht der Komproportionierungsreaktion auf der Seite der gemischten Verbindungen. Eine statistische Verteilung der Liganden auf alle möglichen Teilnehmer am Gleichgewicht, wie es bei vielen gemischten dreibindigen Phosphorverbindungen der Fall ist⁸⁾, konnte hier nicht beobachtet werden. Allerdings kann beim Erhitzen der reinen Verbindungen eine Umordnung der Liganden, d. h. eine Disproportionierung einsetzen. So läßt sich das Dimethylamino-dibrom-phosphan bereits nicht mehr im Wasserstrahlpumpenvakuum unzersetzt destillieren, da es sich nach



disproportioniert. Die Einstellung dieser Gleichgewichte, die mit Hilfe kernmagnetischer Resonanzmessungen leicht zu bestimmen sind, haben wir im Rahmen unserer präparativen Untersuchungen nicht weiter studiert.

SUBSTITUTION VON HALOGENATOMEN IN DIMETHYLAMINO-HALOGEN-PHOSPHANEN

Die große Reaktionsfähigkeit der P—N-Bindung in Dimethylaminophosphanen ist für zahlreiche Synthesen von präparativer Bedeutung⁴⁾. Im Vergleich zur P—N-Bindung ist jedoch die P—Halogen-Bindung noch reaktionsfähiger²⁾. So erhielten BURG und SLOTA-JR.⁴⁾ Me₂N—PMe₂ bei der Umsetzung von Methylmagnesiumhalogenid mit Me₂N—PCl₂, einer Reaktion, die von ISSLEIB und SEIDEL⁴⁾ zur Synthese einer größeren Zahl von Dialkyl-diäthylamino-phosphanen, Ät₂N—PR₂, herangezogen wurde. Dabei hat sich gezeigt, daß neben der P—Cl- auch die P—N-Bindung der Dialkylamino-dichlor-phosphane durch Grignard-Reagenzien angegriffen wird.

Lithiumorganische Verbindungen entsprechen in ihrer Reaktionsweise in den meisten Fällen den Grignard-Reagenzien⁹⁾, zeichnen sich jedoch durch eine erhöhte Reak-

⁸⁾ E. FLUCK und J. R. VAN WAZER, Z. anorg. allg. Chem. 307, 113 [1961].

⁹⁾ H. GILMAN und C. G. STUCKMISCH, J. Amer. chem. Soc. 63, 2844 [1941].

tivität aus. Alkylierungen von Dimethylamino-chlor-phosphanen mit Lithiumbutyl in Ätherlösung bei -78° verlaufen entsprechend der LiCl-Ausbeute quantitativ:



Dibutyl-dimethylamino- und Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan¹⁰⁾ wurden auf diese Weise in über 80-proz. Ausbeute isoliert. Bei der Alkylierung mit Grignard-Reagenzien entstehen die Dialkyl-diäthylamino-phosphate nur in 50–70-proz. Ausbeute.

Die Substitution von Chlor- oder Bromatomen in den Dimethylamino-halogen-phosphanen gegen andere Liganden gelingt sehr leicht. So führt z. B. die Umsetzung von Me_2NPCl_2 mit ZnF_2 zum Dimethylamino-difluor-phosphan, Me_2NPF_2 , ein für Koordinationsverbindungen interessantes Phosphan¹¹⁾.

Die Einwirkung von Silbercyanid auf Me_2NPCl_2 bei 90° lieferte in Analogie zur Darstellung von $\text{P}(\text{CN})_3$ aus PCl_3 und AgCN ¹²⁾ ein flüssiges, hydrolyseempfindliches Dimethylamino-dicyan-phosphan:

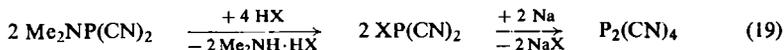


Ebenso läßt sich das Cl-Atom in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ gegen die Cyan-Gruppe substituieren:



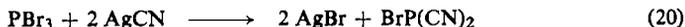
In beiden Fällen dürfte der Substitution eine Komplexbildung vorgelagert sein, da das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$ mit AgCl eine thermisch allerdings nur wenig stabile Komplexverbindung eingeht.

Die Dimethylamino-cyan-phosphate sollten als Ausgangsmaterial für die Synthese eines Tetracyan-diphosphans, $\text{P}_2(\text{CN})_4$, dienen. Folgender Reaktionsweg war geplant:



Überraschenderweise wird aber die Dimethylamino-Gruppe vom $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$ durch HCl nicht abgespalten, vielmehr werden 2 Mol HCl zu einem kristallinen Produkt angelagert. Über diese Reaktion und die Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf die Verbindungen $\text{P}(\text{CN})_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCN}$ berichten wir an anderer Stelle.

Halogen-pseudohalogen-phosphate, wie Br_2PSCN u. a., sind seit längerer Zeit bekannt. Hingegen finden sich über Halogen-cyan-phosphate in der Literatur keine Hinweise, und selbst über das $\text{P}(\text{CN})_3$ wurde noch recht wenig berichtet^{12,13)}. Da die Darstellung von $\text{ClP}(\text{CN})_2$ über das $\text{Me}_2\text{NP}(\text{CN})_2$ scheiterte, wurde versucht, ein $\text{BrP}(\text{CN})_2$ gemäß



¹⁰⁾ A. B. BURG und R. I. WAGNER erwähnen diese Verbindung im Amer. Pat. 2934564, C. A. 54, 18437^b [1960].

¹¹⁾ H. NÖTH und H. J. VETTER, vgl. die nachfolgende Mittel.

¹²⁾ H. GALL und I. SCHUPPEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 64 B, 842 [1930].

¹³⁾ J. GOUBEAU und H. HAEBERLE, Z. anorg. allg. Chem. 311, 110 [1961].

zu gewinnen. Als Reaktionsprodukte wurden AgBr , unumgesetztes PBr_3 sowie $\text{P}(\text{CN})_3$ isoliert. Danach reagiert AgCN mit $\text{BrP}(\text{CN})_2$ entweder rascher als mit PBr_3 oder es disproportioniert sich das gebildete $\text{BrP}(\text{CN})_2$ in PBr_3 und $\text{P}(\text{CN})_3$, was wahrscheinlicher ist.

Dieses Ergebnis spricht auch dafür, daß ein Br_2PCN wenig stabil ist. Es ist allerdings möglich, daß sowohl das $\text{BrP}(\text{CN})_2$ als auch das Br_2PCN in einem Gemisch von PBr_3 und $\text{P}(\text{CN})_3$ enthalten sind, die wegen eines rasch erfolgenden Ligandenaustausches bei der destillativen Aufarbeitung und der dabei auftretenden Gleichgewichtsverschiebungen nicht isolierbar sind. Der skizzierte Weg zur Darstellung eines Tetracyan-diphosphans ist also versperrt.

ADDITIONSREAKTIONEN DER DIMETHYLAMINO-HALOGEN-PHOSPHANE

Die Basizität des Phosphoratoms in Verbindungen PX_3 ist stark von der Natur der Liganden X abhängig. So addiert sich BH_3 an das $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ zu der sehr stabilen Verbindung $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ¹⁴⁾, während es sich an PCl_3 oder PBr_3 im Gegensatz zum PF_3 ¹⁵⁾ nicht mehr anlagert. Bei einem Ersatz von Me_2N -Gruppen gegen Halogenatome im $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ist daher eine Abnahme der Basizität zu erwarten, die durch den induktiven Effekt der Halogenatome auf das Phosphoratom hervorgerufen wird.

Bei der Addition von Halogenen an Dimethylamino-halogen-phosphate sollte dieser Effekt jedoch noch nicht zur Geltung kommen, da auch die Phosphortrihalogenide leicht ein Mol Halogen zum Pentahalogenid addieren¹⁶⁾.

Zur Charakterisierung und Identifizierung der bei der Bromierung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan²⁾ anfallenden Spaltprodukte war die Kenntnis der Reaktionsprodukte von Brom mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}_2$ und Me_2NPBr_2 unumgänglich, weshalb wir die Einwirkung von Brom auf diese Verbindungen studierten.

In Gegenwart eines inerten Lösungsmittels (Petroläther) vereinigt sich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$ mit Brom unter spontaner Entfärbung. Es entsteht unlösliches, leicht gelb gefärbtes $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}_3$. Da es sich nur in polaren Lösungsmitteln löst, einen hohen Zersetzungspunkt aufweist und in seinem chemischen Verhalten den Phosphoniumsalzen $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PBr}]\text{Br}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PCl}]\text{Cl}$ gleicht, dürfte dem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}_3$ ebenfalls Phosphoniumsalz-Charakter zukommen:



Ebenso wie $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$ vereinigt sich auch Me_2NPBr_2 spontan mit Brom. Hierbei wird leicht über das Verhältnis



weiteres Brom aufgenommen. Das gelb bis hellorange gefärbte Me_2NPBr_4 färbt sich dabei intensiv orangerot. In dieser Hinsicht ähnelt das Me_2NPBr_4 dem PBr_5 , das ebenfalls in exothermer Reaktion Brom zu addieren vermag¹⁷⁾.

14) TH. REETZ und B. KATLAFSKY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5036 [1960].

15) R. W. PARRY und T. C. BISSOT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1524 [1956].

16) R. N. MAXON, Inorg. Syntheses **I**, 99 [1939].

17) J. H. KÄSTLE und L. O. BEATTY, J. Amer. chem. Soc. **23**, 505 [1900].

Eine Abstufung der Basizität des Phosphoratoms in den Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PCl}_n$ findet man in ihrem Verhalten gegenüber Methyljodid. $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ vereinigt sich mit Methyljodid in stark exothermer Reaktion zu dem Phosphoniumsalz $[\text{MeP}(\text{NMe}_2)_3]\text{J}$, während PCl_3 bei Raumtemperatur nicht reagiert. Erst bei 200° setzt eine unübersichtlich verlaufende Reaktion ein, die zur Alkylierung des Phosphoratoms führt¹⁸⁾.

Versetzt man $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ mit Methyljodid, so tritt zunächst keine erkennbare Reaktion ein. Erst nach längerer Zeit scheiden sich rötlichbraune Kristalle ab. Innerhalb von 4 Tagen vereinigen sich die Komponenten in etwa 80-proz. Ausbeute gemäß der Gleichung



Die Löslichkeitsverhältnisse und der hohe Zersetzungspunkt des Produktes sprechen für das Vorliegen eines Phosphoniumsalzes. Auf Grund der bisherigen experimentellen Ergebnisse kann jedoch noch nicht entschieden werden, ob dem trotz wiederholter Reinigungsversuche nicht analysenrein erhältlichen Salz die Struktur $[\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}]\text{J}$ oder $[\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2\text{J}]\text{Cl}$ zukommt. Möglicherweise erfolgt sogar



eine Umlagerung nach Gl. (24). Auf Grund der Eigenschaften des Reaktionsproduktes ist das Vorliegen eines Gemisches nicht auszuschließen.

Der beachtliche Abfall der Reaktivität vom $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ zum $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ gegenüber Methyljodid läßt ein weiteres Absinken beim Übergang zum Me_2NPCl_2 erwarten. In der Tat fanden sich keine Anzeichen einer Umsetzung bei Raumtemperatur. Die Basizität der Dimethylamino-chlor-phosphate nimmt also gegenüber der „Säure“ MeJ erwartungsgemäß mit steigendem Chlorgehalt ab.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, dem Direktor des Institutes, danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch die großzügige Unterstützung durch Institutsmittel. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK schulden wir herzlichen Dank für zahlreiche Spenden von Chemikalien.

¹⁸⁾ V. AUGER, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 139, 671 [1904].

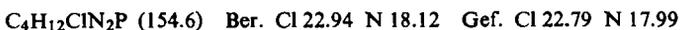
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Mikroskop bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol.

Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan (I)

a) Aus PCl_3 und Me_2NH : In einem Dreihalskolben wird 1 Mol PCl_3 (137.3 g) in 1 l Äther gelöst. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren leitet man 4 Mol Me_2NH (180.3 g) innerhalb von 2–3 Stdn. in die PCl_3 -Lösung ein. Das in exothermer Reaktion entstehende $Me_2NH \cdot HCl$ frittet man nach Beendigung der Reaktion ab, wäscht mehrere Male mit Äther nach, destilliert den Äther des Filtrates ab und isoliert das $(Me_2N)_2PCl$ durch fraktionierte Destillation über eine 30-cm-Kolonne. Ausb. 105 g I (67.3% d. Th.), Sdp.₁ 29°, Sdp.₇₂₆ 184° (Zers.), Schmp. –33°, n_D^{20} 1.5004, d_4^{20} 1.060.

b) Aus PCl_3 und $P(NMe_2)_3$: 10 g $P(NMe_2)_3$ (61.3 Mol) werden unter Rühren portionsweise mit 4.2 g PCl_3 (30.6 mMol) versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man 20 Min. auf 100° und destilliert das gebildete I über eine Kolonne ab. Ausb. 13 g (91.5% d. Th.), Sdp.₁₀ 64°, n_D^{20} 1.5005.



Das sehr luftempfindliche I kann sich nach längerer Berührung mit Luft von selbst entzünden. Direkter Kontakt mit Wasser bewirkt eine unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung ablaufende, explosionsartige Hydrolyse.

Bis(dimethylamino)-brom-phosphan

a) Aus PBr_3 und Me_2NH : In Analogie zur Darstellung von I nach a) setzt man 1 Mol PBr_3 (270.7 g) mit 4 Mol Me_2NH (180.3 g) um. Ausb. 103 g $(Me_2N)_2PBr$ (51.7% d. Th.), Sdp._{0.9} 29°, Sdp.₇₁₂ 214° (unter starker Zers.).

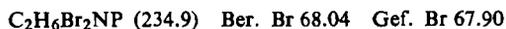
b) Aus Me_2NPBr_2 und Me_2NH : In gleicher Weise wie unter a) erhält man $(Me_2N)_2PBr$ aus 58 g Me_2NPBr_2 (24.7 mMol) und 22.3 g Me_2NH (49.5 mMol). Ausb. 40 g (81.4% d. Th.), Sdp._{0.9} 29°, Schmp. –13°, n_D^{20} 1.5513, d_4^{20} 1.372.



c) Aus $P(NMe_2)_3$ und HBr : 7.5 g $P(NMe_2)_3$ (45.9 mMol) werden in 200 ccm Äther gelöst und die Lösung mit Trockeneis gekühlt. Unter Rühren werden 7.5 g HBr ¹⁹⁾ (92.7 mMol) eingeleitet. Der gebildete gelbliche Niederschlag von $Me_2NH \cdot HBr$ wird nach dem Auftauen auf Raumtemp. abgefrittet und mit Äther gewaschen. Die Ausb. an $Me_2NH \cdot HBr$ betrug 5.8 g (100% d. Th.). Aus dem Filtrat wurden 8 g $(Me_2N)_2PBr$ (87.5% d. Th.) isoliert, Sdp._{0.9} 29°, n_D^{20} 1.5518.

Dimethylamino-dibrom-phosphan: In Analogie zur Darstellung von I nach a) wurde 1 Mol PBr_3 mit 2 Mol Me_2NH (90.2 g) in Gegenwart von Äther (1 l) umgesetzt. Ausb. 140 g Me_2NPBr_2 (59.6% d. Th.), Sdp._{0.7} 26°, Schmp. –29°, n_D^{20} 1.6012, d_4^{20} 1.964.

Mit Wasser versetzt, scheidet sich die Verbindung zunächst als schwerere Schicht ab; die Hydrolyse beginnt aber dann unter steigender Selbsterwärmung in immer heftiger werdender Reaktion.



Disproportionierung: Bei Versuchen, Me_2NPBr_2 i. Wasserstrahlvak. zu destillieren, wurde kein scharfer Sdp. beobachtet. Die einzelnen Fraktionen besaßen einen umso größeren

¹⁹⁾ Dargestellt aus Tetralin und Brom.

Br-Gehalt, je höher die Siedestrecke der Fraktion lag, was auf eine Disproportionierung hinweist. — Beim 6stdg. Erhitzen von 25 g Me_2NPBr_2 auf 150° unter N_2 färbte sich der Kolbeninhalt schwarz. Bei der Destillation über 30-cm-Silbermantelkolonne wurde eine Fraktion vom Sdp.₁₀ $64-70^\circ$, n_D^{20} 1.6052, gef. Br 76.20, und eine zweite vom Sdp.₁₀ $70-77^\circ$, n_D^{20} 1.5980, gef. Br 62.14, abgenommen. Danach enthält die erste Fraktion neben Me_2NPBr_2 noch PBr_3 , die 2. neben Me_2NPBr_2 noch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBr}$.

Phenyl-dimethylamino-chlor-phosphan: Entsprechend der Darstellung von I nach a) wird 1 Mol PhPCl_2 (179 g) in 800 ccm Äther gelöst und mit 2 Mol Me_2NH (90.2 g) umgesetzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung kocht man die entstandene Suspension 20 Min. unter Rückfluß und arbeitet dann auf. Ausb. 140 g $\text{PhP}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (74.6% d. Th.), Sdp._{2.5} 79° , n_D^{20} 1.5749, d_4^{19} 1.135. Die farblose Flüssigkeit ist äußerst übelriechend.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClNP}$ (187.6) Ber. C 51.21 H 5.91 Cl 18.90

Gef. C 51.45 H 5.91 Cl 18.70 Mol.-Gew. 186.0, 189.5

Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan: Wie vorstehend wurden 10 g $\text{PhP}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (53 mMol) mit 5 g Me_2NH (111 mMol) in Äther umgesetzt. Ausb. 5.4 g $\text{PhP}(\text{NMe}_2)_2$ (51.9% d. Th.), Sdp.₃ 80° , n_D^{20} 1.5479, d_4^{21} 1.001. Dieses Amino-phosphan hydrolysiert wesentlich langsamer als $\text{PhP}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (195.2) Ber. C 61.52 H 8.78

Gef. C 61.34 H 8.96 Mol.-Gew. 191.5, 196.2

Diphenyl-dimethylamino-phosphan: Ph_2PNMe_2 wird wie I aus 10 g Ph_2PCl (45.3 mMol) und 4.1 g Me_2NH (90.9 mMol) gewonnen. Ausb. 6.7 g (64.5% d. Th.), Sdp.₂ 112° , Schmp. 34° , n_D^{20} 1.6112²⁰⁾, d_4^{10} 1.055²⁰⁾. Die Verbindung löst sich gut in Benzol, Petroläther, Äther und Acetonitril; von Wasser wird sie bei Raumtemperatur nur langsam hydrolysiert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NP}$ (229.3) Ber. C 73.34 H 7.04

Gef. C 73.20 H 7.14 Mol.-Gew. 223.8, 226.5

Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan: 15 g I (97 mMol) werden in 70 ccm Äther gelöst und auf -78° gekühlt. Unter kräftigem Rühren tropft man 105 ccm einer 0.94 m äther. *LiBu*-Lösung (98.7 mMol) langsam zu. Die Hauptmenge des LiCl scheidet sich erst beim Auftauen auf Raumtemperatur ab. Vom LiCl wird abgefrittet, der Äther des Filtrates i. Vak. abgezogen und das $\text{BuP}(\text{NMe}_2)_2$ über eine kleine Vigreux-Kolonne rektifiziert. Ausb. an LiCl 4.0 g (97.2% d. Th.), an $\text{BuP}(\text{NMe}_2)_2$ 14.2 g (83.0% d. Th.), Sdp.₁₁ 75° , Sdp.₇₂₂ 190° , n_D^{20} 1.4600, d_4^{20} 0.867.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (176.2) Ber. N 15.90 P 17.58

Gef. N 15.77 P 17.21 Mol.-Gew. 174.7

Dibutyl-dimethylamino-phosphan: Wie vorstehend werden 14.6 g Me_2NPCl_2 (100 mMol) in 50 ccm Äther mit 160 ccm einer 1.27 m äther. *Butyllithium*-Lösung (203 mMol) umgesetzt. Ausb. an LiCl 8.3 g (97.9% d. Th.), an Bu_2PNMe_2 15.2 g (80.3% d. Th.), Sdp._{1.5} 51.5° , Sdp._{720.5} 214° , n_D^{20} 1.4592, d_4^{20} 0.835.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NP}$ (189.3) Ber. C 63.44 H 12.78 P 16.37

Gef. C 63.19 H 12.53 P 16.49 Mol.-Gew. 187.2, 186.9

Dimethylamino-dicyan-phosphan: In einem Einschlußrohr werden 35 g $\text{AgCN}^{21)}$ (261.4 mMol) mit 18.4 g Me_2NPCl_2 (126.7 mMol) gut gemischt und unter Vak. abgeschmolzen.

²⁰⁾ Gemessen an der unterkühlten Flüssigkeit.

²¹⁾ Nur rein weißes AgCN darf zur Umsetzung verwendet werden. Braune oder angefärbte Produkte können zu heftigen, explosionsartig verlaufenden Reaktionen führen.

Nach 20stdg. Erhitzen auf 90° wird das Rohr geöffnet und der Inhalt viermal mit 50–70 ccm Äther extrahiert. Das Lösungsmittel des Extraktes wird i. Vak. verjagt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 11 g $Me_2NP(CN)_2$ (68.3% d. Th., bez. auf Me_2NPCl_2), Sdp.₂ 59°, Schmp. 11°, n_D^{20} 1.4780, d_4^{21} 1.077.

Die Verbindung hydrolysiert leicht unter Bildung von HCN und gelbbraunen Festkörpern. Eine ätherische Diboranlösung reagiert mit dieser Dicyanverbindung zu rotbraunen, uneinheitlichen Produkten.

$C_4H_6N_3P$ (127.7) Ber. C 37.80 H 4.76 N 33.07

Gef. C 37.08 H 4.81 N 32.85 Mol.-Gew. 128.6, 129.3

Bis(dimethylamino)-cyan-phosphan: Zu 9.0 g $AgCN^{21)}$ (67.2 mMol) werden 10.1 g *I* (65.4 mMol) unter Trockeneiskühlung zupipettiert. Man vermischt die Komponenten, evakuiert den Reaktionskolben bei -185° und erhitzt 12 Stdn. auf 80°. Die Reaktion verläuft exotherm. Die flüssige Phase des Reaktionsgutes wird i. Hochvak. herausdestilliert, bis die Ölbadtemperatur 170° erreicht. Das zurückbleibende Festprodukt wog 10.1 g ($AgCl + AgCN$). Ausb. an redestilliertem $(Me_2N)_2PCN$ 8.7 g (91.8% d. Th.), Sdp.₁ 41°, Schmp. 21–23°, n_D^{21} 1.4716, d_4^{21} 0.974.

$(Me_2N)_2PCN$ bildet mit $AgCl$ einen Komplex, der in warmem Benzol etwas löslich ist. Aus diesem scheidet sich auf Zusatz von H_2O sofort ein schwarzes Produkt, wahrscheinlich elementares Silber oder Silberphosphid, aus. Die Hydrolyse erfolgt recht langsam zu einer basisch reagierenden Lösung. $(Me_2N)_2PCN$ ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft kaum raucht.

$C_5H_{12}N_3P$ (145.1) Ber. C 41.37 H 8.33 N 28.95

Gef. C 41.25 H 8.30 N 28.81 Mol.-Gew. 147.4, 147.8

Versuch zur Darstellung von $BrP(CN)_2$: Im Einschlußrohr werden 28.0 g $AgCN$ (209 mMol) mit 28.3 g PBr_3 (104.5 mMol) unter Eiskühlung gut vermischt. Nach dem Evakuieren wird das Rohr abgeschmolzen und 4 Stdn. auf 65° erwärmt. Der Rohrinhalt wird dann mit Äther herausgespült, das Festprodukt abgefrittet, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 40.0 g $AgBr$ (102% d. Th.). Der Äther des Filtrats wird verjagt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Das bei 35° übergehende PBr_3 wird bei -78° auskondensiert. Ausb. 8.6 g (31.8 mMol), n_D^{25} 1.687 (Ausgangs- PBr_3 : n_D^{25} 1.687). Der zurückbleibende feste Rückstand sublimiert bei 110° i. Hochvak. (Lit.¹²⁾: Subl. bei 190° im zugeschmolzenen Rohr). Ausb. 6.4 g $P(CN)_3$ (84.2%, bez. auf eingesetztes $AgCN$).

C_3N_3P (109.0) Ber. C 33.05 H 0.00 Gef. C 32.63 H 0.13

Bis(dimethylamino)-phosphortribromid: 4.6 g $(Me_2N)_2PBr$ (23.1 mMol) werden in 50 ccm Petroläther gelöst. In die mit Trockeneis gekühlte, kräftig gerührte Lösung tropft man 3.7 g Br_2 (23.1 mMol), gelöst in 40 ccm Petroläther. Es bildet sich ein leicht gelb gefärbter Niederschlag, der abgefrittet wird. Ausb. 6.3 g $(Me_2N)_2PBr_3$ (76.0% d. Th.), Schmp. 207° (Zers.), Kristalle aus Acetonitril/Äther.

Die Verbindung löst sich gut in $CHCl_3$, CH_3CN und Nitrobenzol, schlecht in CCl_4 und Aceton. In Äther und Benzol ist sie unlöslich. Sie wird außerordentlich leicht hydrolysiert und von Alkohol solvolysiert. Durch Sublimation läßt sie sich nicht reinigen, da sie sich dabei bereits zersetzt (115°-Badtemperatur, Hochvak.). Löslichkeit und chemisches Verhalten lassen darauf schließen, daß der Verbindung die Struktur eines Phosphoniumsalzes zukommt.

$C_4H_{12}Br_3N_2P$ (358.9) Ber. Br 66.81 N 7.81 Gef. Br 66.97 N 7.60

Dimethylamino-phosphortetrabromid: Zu 7 g Me_2NPBr_2 (29.8 mMol) in 50 ccm Petroläther tropft man unter Rühren eine Lösung von 4.8 g Br_2 (30.0 mMol), gelöst in 40 ccm

Petroläther. Es bildet sich ein voluminöser, gelblicher Niederschlag in exothermer Reaktion. Ausb. 9.5 g Me_2NPBr_4 (80.8% d. Th.). Die Reinigung erfolgt entweder durch Umkristallisieren aus Äthylbromid (hellgelbe Kristalle) oder durch Sublimation i. Hochvak. bei 60–70°, Schmp. 114–116° (Zers.).

Me_2NPBr_4 raucht an der Luft. Es löst sich schlecht in Benzol, $CHCl_3$, CCl_4 , Äthyl- und Butylbromid, Äther und CS_2 . Beim Erhitzen der Verbindung in Benzol tritt die Farbe des Broms auf, die beim Abkühlen wieder weitgehend verschwindet. In Gegenwart von Benzol lagert Me_2NPBr_2 über die Stufe des Me_2NPBr_4 hinaus weiteres Brom an, wobei die Löslichkeit des Produktes in Benzol abnimmt.

$C_2H_6Br_4NP$ (394.7) Ber. Br 80.98 Gef. Br 80.93

MeJ-Addition an $(Me_2N)_2PCl$: 5.0 g I (32.3 mMol) werden mit einem Überschuß an *MeJ* (10 ccm) versetzt. Der nach viertägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur entstehende rötlich-braune Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 7.7 g (80.3% d. Th.). Mehrmaliges Umkristallisieren aus $CHCl_3$ /Äther oder Acetonitril/Äther führte zu einem weißen, an der Luft gelb werdenden, hygroskopischen Pulver. Im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen wird die Substanz bei 120–130° intensiv gelb, bei 210–220° völlig schwarz.

$C_5H_{15}ClIN_2P$ (296.5) Ber. Cl 11.96 J 42.80 N 9.45 Gef. Cl 11.08 J 41.78 N 9.90
