

KURT ISSLEIB und RALF RIESCHEL<sup>1)</sup>Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XXXV<sup>2)</sup>**[2-Amino-äthyl]-phosphine, R'<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PR<sub>2</sub>**

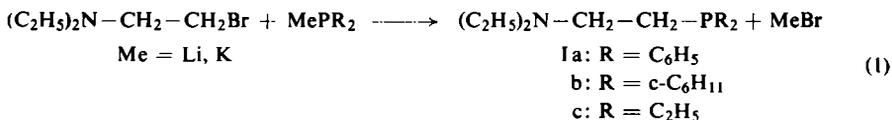
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 9. Januar 1965)

[2-Diäthylamino-äthyl]-phosphine, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PR<sub>2</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), bilden sich entweder aus MePR<sub>2</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br oder durch Zersetzung der aus R<sub>2</sub>PH und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Br · HBr erhaltlichen Phosphoniumsalze [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HN-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PHR<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit Natrium. Während die Umsetzung zwischen 2-Diäthylamino-äthylbromid und KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> eindeutig im Sinne einer Kupplung verläuft, wird unter Verwendung von LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> bzw. LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ein teilweiser Metall-Halogen-Austausch beobachtet. Die Quartärsalzbildung von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PR<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J erfolgt nur am Phosphor, wie aus IR- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren hervorgeht.

Über Darstellung und Reaktionsverhalten der Aminophosphine R'<sub>2</sub>N-PR<sub>2</sub> wurde wiederholt berichtet<sup>3,4)</sup>. Mit Ausnahme der 1,4-disubstituierten 1-Aza-4-phosphacyclohexane<sup>5)</sup> sind [ω-Amino-alkyl]-phosphine des Typs R'<sub>2</sub>N-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-PR<sub>2</sub> (n = 1, 2, 3 . . .) unseres Wissens nicht bekannt. Sie sind nicht nur hinsichtlich ihres komplexchemischen Verhaltens, sondern auch auf Grund der unterschiedlichen Basizität der Amino- und Phosphingruppe für Quartärisierungsreaktionen von Interesse. Es ist naheliegend, diesen Verbindungstyp aus Alkaliphosphiden MePR<sub>2</sub> und ω-Amino-alkylhalogeniden, wobei im folgenden zunächst 2-Diäthylamino-äthylbromid verwendet werden soll, darzustellen.

Aus den Komponenten entstehen in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Äther entsprechend Gl. 1 die [2-Diäthylamino-äthyl]-phosphine Ia-c.



Während die Umsetzung mit KP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · 2 Dioxan im Sinne einer Kupplung zu Ia führt, sind die Reaktionen unter Verwendung von LiP(c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> und LiP(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> durch einen teilweisen Metall-Halogen-Austausch gekennzeichnet<sup>6)</sup>. Die hierbei

<sup>1)</sup> Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1964.

<sup>2)</sup> XXXIV. Mitteil.: K. ISSLEIB, R. KÜMMEL und H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.* **77**, 172 [1965].

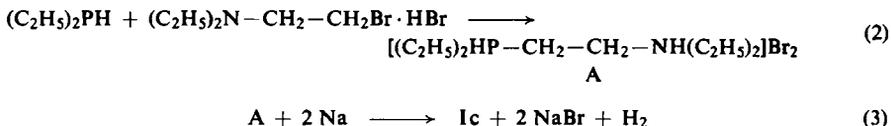
<sup>3)</sup> A. B. BURG und J. SLOTA, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1107 [1958].

<sup>4)</sup> K. ISSLEIB und W. SEIDEL, *Chem. Ber.* **92**, 2681 [1959]; H. NÖTH und H. J. VETTER, ebenda **96**, 1109 [1963].

<sup>5)</sup> I. G. MANN und J. T. MILLAR, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 3039.

<sup>6)</sup> Ursachen der Austauschreaktion, vgl. K. ISSLEIB, *Pure appl. Chem.* **9**, 205 [1964].

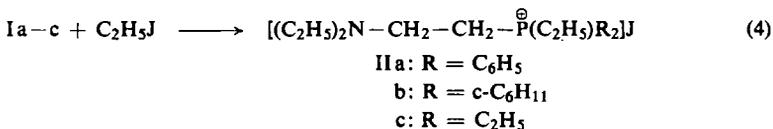
auftretenden Nebenprodukte, wie  $R_2P-PR_2$  ( $R = c-C_6H_{11}$  bzw.  $C_2H_5$ ) und  $(C_2H_5)_2N-[CH_2]_4-N(C_2H_5)_2$ , lassen sich nur im Falle des Tetracyclohexyl-biphosphins eindeutig isolieren<sup>7)</sup>. Eine destillative Trennung von Tetraäthyl-biphosphin und Ic ist infolge ihrer geringen Siedepunktunterschiede nicht möglich. Auch Versuche, aus diesem Reaktionsgemisch nach Zugabe von Schwefel die entsprechenden Sulfide darzustellen, scheiterten, da sich das ölige Reaktionsprodukt Kristallisationsversuchen hartnäckig widersetzt. Um dennoch reines Ic zu gewinnen, wird das aus Diäthylphosphin und 2-Diäthylamino-äthylbromid-hydrobromid in Chlorbenzol gemäß Gl. 2



gebildete Phosphoniumsalz A nach Filtrieren in Äther mit Natriumdispersion entsprechend Gl. 3 zersetzt.

Die Ausbeute an Ic von etwa 40% läßt auf eine nur unvollständige Umsetzung nach Gl. 2 schließen. Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus A mit Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat ist infolge schlechter Ausbeute und häufig eintretender Zersetzung bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ungünstig<sup>8)</sup>. Die Darstellung von Ib aus  $(c-C_6H_{11})_2PH$  analog Gl. 2 und 3 führt bei alkalischer Zersetzung des Phosphoniumsalzes zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten.

Ia-c lassen sich aus den Reaktionsansätzen durch Destillation i. Vak. gewinnen. Ihre IR-Spektren zeigen die charakteristischen Valenzschwingungsbanden des Triäthylamins bei  $9.3 \mu$  ( $1078/cm$ ) und  $8.28 \mu$  ( $1208/cm$ )<sup>9)</sup>. Die gleichen Banden sind auch in den IR-Spektren der aus Ia-c und überschüss. Äthyljodid gemäß



gebildeten Phosphoniumsalze IIa-c vorhanden. Dies beweist die nur einseitige Quartärisierung am Phosphor und läßt die gegenüber Phosphor geringere Donatoreigenschaft sowie schwächere Basizität des Stickstoffs erkennen. Daß die Quartärsalzbildung am Phosphor erfolgt, ist auch aus den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von Ic und IIc zu schließen, wobei die chemische Verschiebung von reinem Ic +20.4 ppm und die von IIc in Chloroform -30.2 ppm beträgt<sup>10)</sup>. Die Basizitätsuntersuchung am

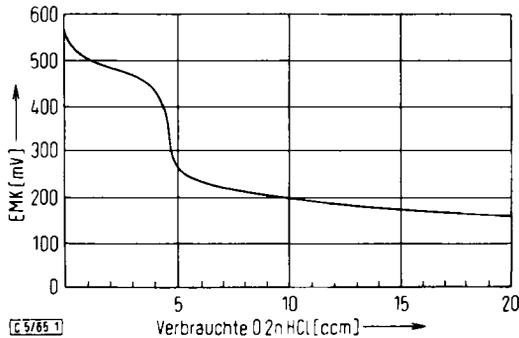
<sup>7)</sup> Auf eine nähere Identifizierung des 1.4-Bis-diäthylamino-butans wurde verzichtet.

<sup>8)</sup> Die Zersetzung von A mit  $C_2H_5ONa$  ist schwierig reproduzierbar. Nach teilweiseem Abdestillieren von Ic i. Vak. tritt oft spontane Zersetzung ein, die vermutlich durch alkalisches Milieu verursacht wird und aus Ic polymeres  $(C_2H_5)_2P-CH=CH_2$  sowie  $(C_2H_5)_2NH$  liefert.

<sup>9)</sup> Dr. A. KOLBE danken wir für die Durchführung der Messungen. Die IR-Spektren von Ia-c bzw. IIc werden kapillar und die von IIa-c in Nujol aufgenommen.

<sup>10)</sup> Doz. Dr. E. FLUCK, Univ. Heidelberg, danken wir für die Durchführung der Messungen (Standard 85-proz.  $H_3PO_4$ ).

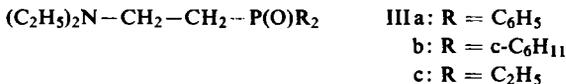
Beispiel von Ic durch potentiometrische Titration mit 0.2*n* HCl zeigt nur einen größeren Potentialsprung (vgl. Abbild.<sup>11)</sup>). Der  $pK'$ -Mittelwert von 7.93 liegt zwischen dem des Triäthylphosphins ( $pK' = 6.68$ ) und dem des Triäthylamins ( $pK' = 9.71$ )<sup>11)</sup>. Im Vergleich zu Aminophosphinen (mit P–N-Bindung), bei denen die Phosphoniumsalzbildung mit Alkylhalogeniden durch eine einseitig gerichtete Einbeziehung des Stickstoffelektronenpaares zum Phosphor hin gedeutet wird<sup>3)</sup>, war



Titrationkurve von Ic mit 0.2*n* HCl

eine unmittelbare Beeinflussung von Phosphor und Stickstoff in Ia–c bei der Quartärsalzbildung nicht zu erwarten. In welchem Umfang auch Stickstoff in den [ $\omega$ -Aminoalkyl]-phosphinen der Quartärsalzbildung unterliegt, ist späteren Untersuchungen vorbehalten. Gleiches trifft für die Komplexbildungstendenz von Ia–c sowie anderen Liganden dieser Art zu. Nach orientierenden Versuchen reagieren Ia–c mit  $\text{CoBr}_2$  bzw.  $\text{NiBr}_2$  zu hellblauen, grünen oder roten Komplexen, die nicht näher untersucht wurden.

Als tert. Phosphine sind Ia–c weiteren Additionsreaktionen des dreibindigen Phosphors zugänglich. Mit Schwefel erfolgt wohl unter Erwärmung der Benzollösungen eine Umsetzung, aber die Sulfide von Ia–c sind nur als Öle erhältlich. Auch die Reaktion von Ib bzw. Ic mit Schwefelkohlenstoff liefert in Äther rote, nicht kristallisierende Öle. Die Oxydation von Ia–c mit Wasserstoffperoxyd führt in Äther bei Anwesenheit von wenig Kaliumjodid, um überschüss.  $\text{H}_2\text{O}_2$  anzuzeigen<sup>12)</sup>, zu den entsprechenden Phosphinoxyden (IIIa–c). Während IIIa und IIIb nach Aufarbeiten der Reaktionslösungen ölig anfallen, sich nicht kristallisieren lassen und



sich bei Versuchen der destillativen Reinigung i. Vak. zersetzen, ist IIIc auf diese Weise rein darzustellen. Das IR-Spektrum von IIIc enthält die Banden des Triäthylamins<sup>9)</sup>.

<sup>11)</sup> Zur Messung vgl. K. ISSLEIB und H. BRUCHLOS, Z. anorg. allg. Chem. 316, 1 [1962]; daselbst weitere Lit.-Zit. über dieses Gebiet.

<sup>12)</sup> FR. HEIN und H. HECKER, Chem. Ber. 93, 1339 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>13)</sup>

Das verwendete 2-Diäthylamino-äthylbromid<sup>14)</sup> wird aus 2-Diäthylamino-äthylbromid-hydrobromid<sup>15)</sup> mit 50-proz. Kaliumhydroxyd jeweils frisch hergestellt und durch Destillation i. Vak. gereinigt.

[2-Diäthylamino-äthyl]-diphenyl-phosphin (Ia): In einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 40.0 g  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$  in 150 ccm THF gelöst. Hierzu läßt man im Verlauf von 1 Stde. unter Rühren 18.0 g  $Br-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$  in 50 ccm THF tropfen, wobei sich die dunkelrote Lösung entfärbt. Das Reaktionsgemisch wird nach 1 stdg. Kochen unter Rückfluß über eine mit Kieselerde bedeckte G4-Fritte filtriert. Aus der Lösung erhält man Ia durch fraktionierte Destillation i. Vak.; Ausb. 18.6 g (65%); Sdp.<sub>3</sub> 185°. Ia ist ein farbloses Öl, das sich gut in Äther, THF, Dioxan, Benzol und Aceton aber nicht in Wasser löst.

$C_{18}H_{24}NP$  (285.3) Ber. P 10.86 Gef. P 11.38

Äthyl-[2-diäthylamino-äthyl]-diphenyl-phosphoniumjodid (IIa): Zu einer Lösung von 4 g Ia in 50 ccm Äther gibt man 5 g  $C_2H_5J$  und kocht kurze Zeit unter Rückfluß. Nach längerem Stehenlassen bilden sich nadelförmige Kristalle von IIa, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. Ausb. 5 g (81%); Zers.-P. 139°. IIa ist luftbeständig und löst sich gut in Wasser und Äthanol und schwer in Äther.

$C_{20}H_{29}NPJ$  (441.3) Ber. J 28.76 P 7.04 Gef. J 29.09 P 7.22

[2-Diäthylamino-äthyl]-dicyclohexyl-phosphin (Ib): Analog Ia werden 10.2 g  $LiP(c-C_6H_{11})_2$  mit 9.0 g  $Br-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$  in 70 ccm THF umgesetzt. Das Reaktionsgemisch läßt man über Nacht stehen und filtriert Tetracyclohexyl-biphosphin ab. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand mit Äther und sauerstofffreiem Wasser versetzt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 30 ccm Äther durchgeschüttelt. Aus der Ätherlösung erhält man nach Einengen und Zugabe von 20–30 ccm Methanol weiteres Tetracyclohexyl-biphosphin. Ausb. 3.8 g (39%); Schmp. 171°.

Ib wird aus Methanol durch Destillation i. Vak. isoliert. Ausb. 6.2 g (42%); Sdp.<sub>3</sub> 159°. Ib besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie Ia.

$C_{18}H_{36}NP$  (297.5) Ber. P 10.41 Gef. P 10.18

Äthyl-[2-diäthylamino-äthyl]-dicyclohexyl-phosphoniumjodid (IIb): Entsprechend IIa entstehen aus 3.0 g Ib und 4.5 g  $C_2H_5J$  in 30 ccm Äther nach üblicher Aufarbeitung 3.4 g IIb (74%); Zers.-P. 83°. IIb ist hygroskopisch und gleicht in seinen Löslichkeitseigenschaften IIa.

$C_{20}H_{41}NPJ$  (453.4) Ber. J 27.99 P 6.83 Gef. J 28.00 P 6.70

## Diäthyl-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (Ic)

a) aus  $LiP(C_2H_5)_2$ : Analog Ia werden 9.6 g  $LiP(C_2H_5)_2$  in 50 ccm Äther mit 18.0 g  $Br-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$  in 50 ccm Äther umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus Äther eine farblose Flüssigkeit, die bei 94–103°/10 Torr siedet und aus Ic und Tetraäthyl-biphosphin besteht (Gef. P 20.6 Ber. P 16.36 für Ic).

b) aus  $(C_2H_5)_2PH$ : 22.5 g  $(C_2H_5)_2PH$  und 65.0 g  $Br-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$  werden in 100 ccm Chlorbenzol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von Chlorbenzol und nicht umgesetztem  $(C_2H_5)_2PH$  i. Vak. bleibt eine farblose Kristallmasse zurück, die ohne Isolierung im gleichen Gefäß zu Ic aufgearbeitet wird. Der Rückstand wird

<sup>13)</sup> Vgl. frühere Mitteil.

<sup>14)</sup> K. H. MEYER und H. HOPFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2279 [1921].

<sup>15)</sup> F. CORTESI, Org. Syntheses 18, 13 [1938].

in 100 ccm Äther aufgeschlämmt und unter Rühren mit 77 g einer 15-proz. Natrium-Dispersion in Toluol versetzt. Das graubraune Reaktionsgemisch kocht man bis zur Entfärbung unter Rückfluß. Nach Filtrieren über eine mit Kieselgur bedeckte G4-Fritte wird die Lösung eingengt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 7.5 g (40%); Sdp.<sub>8</sub> 86°. *Ic* ist luftempfindlich und besitzt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie Ia.

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NP (189.3) Ber. P 16.36 Gef. P 16.41

*Triäthyl-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphoniumjodid (IIc)*: Aus 3.8 g *Ic* und 15.6 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J erhält man in 30 ccm Äther analog IIa nach üblicher Aufarbeitung 6 g *IIc* (87%); Zers.-P. 86°. Die Löslichkeit von *IIc* gleicht der von IIa.

C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>NPJ (345.2) Ber. J 36.76 P 8.97 Gef. J 36.60 P 9.11

*Diäthyl-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphinoxid (IIIc)*: Zu einer Lösung von 5 g *Ic* in 20 ccm Äther und wenig Kaliumjodid läßt man unter Kühlung und kräftigem Rühren solange eine 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung tropfen bis eine bleibende Jodausscheidung erfolgt. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Natriumhydroxyd versetzt, wobei sich *IIIc* als Öl abscheidet. Es wird abgetrennt und i. Vak. destilliert. Ausb. 3 g (55%); Sdp.<sub>5</sub> 135°. Die Löslichkeitseigenschaften von *IIIc* entsprechen denen von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PO.

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>NOP (205.3) Ber. P 15.09 Gef. P 14.25

*Bestimmung des scheinbaren pK'-Wertes von Ic*: In einem Titrationsgefäß<sup>16)</sup>, versehen mit Magnetrührer, Bürette, Gaseinleitungsrohr und Ag/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Bezugselektrode, wird eine Lösung von 176.5 mg *Ic* in 100 ccm Äthanol/Wasser (2:1) bei 25° mit 0.2*n* HCl titriert<sup>11)</sup>. Das Potential wird jeweils nach Zugabe von anfangs 0.1 ccm und später von 1 ccm 0.2*n* HCl ermittelt. Die gemessenen EMK-Werte enthält die Abbild. Vor Beginn der Titration wird die Meßkette mit frisch hergestellten Pufferlösungen geeicht. Aus den scheinbaren pH-Werten werden die pK'-Werte nach der Hendersen-Hasselbach-Gleichung berechnet. Die Titrationskurve wird nur bei einem Verbrauch von 2.0, 2.3 und 3.0 ccm 0.2*n* HCl ausgewertet. Es resultiert für *Ic* ein pK'-Mittelwert von 7.93.

<sup>16)</sup> G. THOMAS, Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur **85**, 563 [1961].