

Kurt Issleib, Rolf Kümmel, Hartmut Oehme und Inge Meißner

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIX¹⁾

Synthese und Reaktionsverhalten der 2-Amino-äthylphosphine

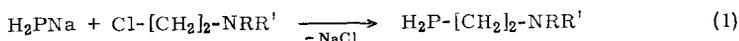
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/S.

(Eingegangen am 13. Mai 1968)

NaPH₂ reagiert in flüss. Ammoniak mit 2-Chlor-äthylaminen zu 2-Amino-äthylphosphinen H₂P-CH₂-CH₂-NRR'(1–3), die als P-H-acide Substanzen nach erneuter Metallierung und Kupplung mit Alkylhalogeniden zu R'P(H)-CH₂-CH₂-NRR' (4–10) und mit Dihalogalkanen zu [CH₂]_n(P(H)-CH₂-CH₂-NR₂)₂ (13–16) führen. Analog lassen sich ausgehend von C₆H₅PH₂ oder 1 und 3 mit 2-Chlor-äthylaminen C₆H₅P(H)-CH₂-CH₂-NRR' und Bis- bzw. Tris-[2-amino-äthyl]-phosphine (17–21) gewinnen. Die Oxydation sek. 2-Amino-äthylphosphine mit Schwefel liefert [2-Amino-äthyl]-alkyl- bzw. -aryldithiophosphinsäuren (22–26) mit Zwitterionenstruktur. Durch gleichzeitige Einwirkung von Diäthylamin und Formaldehyd auf P-H-funktionelle 2-Amino-äthylphosphine entstehen [(C₂H₅)₂NCH₂]_nP-CH₂-CH₂NR₂]_{3-n} (27, 28).

Alkyl- bzw. arylsubstituierte 2-Amino-äthylphosphine werden durch nucleophilen Angriff von Alkali-organophosphiden²⁾ oder Phenylphosphin-Grignardverbindungen³⁾ auf 2-Chlor-äthylamine erhalten. In Fortführung dieser Untersuchungen soll im folgenden zusammenfassend über Darstellung und Reaktionsverhalten sowohl des 2-Amino-äthylphosphins, H₂N-CH₂-CH₂-PH₂, als auch der entsprechenden Substitutionsprodukte berichtet werden.

Läßt man eine frisch bereitete ätherische Lösung von 2-Chlor-äthylamin zu NaPH₂ in fl. NH₃ tropfen, so erfolgt unter NaCl-Abspaltung gemäß Gl. (1) Bildung des 2-Amino-äthylphosphins (1). Nach dem gleichen Syntheseprinzip können die N-alkylierten 2-Amino-äthylphosphine 2 und 3 dargestellt und durch fraktionierte Destillation isoliert werden.



	R	R'
1	H	H
2	H	C ₂ H ₅
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Die Darstellung P-substituierter 2-Amino-äthylphosphine ist nach zwei Verfahren möglich. 1–3 enthalten eine relativ saure P-H-Funktion, deren Metallierung bereits

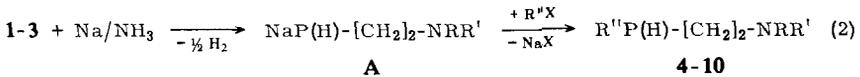
¹⁾ LVIII. Mittel.: K. Issleib, A. Tzschach und H.-U. Block, Chem. Ber. 101, 2931 (1968).

²⁾ K. Issleib und R. Rieschel, Chem. Ber. 98, 2086 (1965); K. Issleib und H. Oehme, ebenda 100, 2685 (1967).

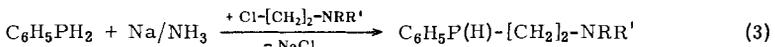
³⁾ F. G. Mann und I. T. Millar, J. chem. Soc. [London] 1952, 3039.

durch Einwirkung von Natrium in fl. NH_3 gelingt. Wegen des Aciditätsgefälles zwischen P–H- und N–H-Bindungen erfolgt die Anionisierung ausschließlich am Phosphoratom⁴⁾. Die hierbei entstehenden reaktiven Natrium-[2-amino-äthyl]-phosphide **A** liefern ohne Isolierung mit Alkylhalogeniden ohne Nebenreaktionen gemäß Gl. (2) die [2-Amino-äthyl]-alkyl-phosphine **4–10**. Stärker acide Phosphine wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ werden vorteilhaft direkt mit der äquivalenten Menge Natrium in fl. NH_3 metalliert und nach Gl. (3) mit 2-Chlor-äthylaminen zu **11** und **12** gekuppelt.

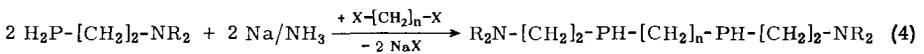
1–12 sind farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten, deren Struktur durch IR- und NMR-Spektren gesichert wird. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum⁵⁾ von **1** ein Triplett mit $\delta = 150.4$ ppm ($J_{\text{P-H}} 194$ Hz). Für die [2-Amino-äthyl]-alkyl-phosphine werden die entsprechend der Formel geforderten Dubletts (**5**: $\delta = 72.5$ ppm; **6**: $\delta = 78.4$ ppm; **7**: $\delta = 37.4$ ppm) beobachtet. Die IR-Spektren der N–H- bzw. P–H-funktionellen Verbindungen zeigen charakteristische Absorptionsbanden bei 3300–3400 bzw. 2270–2320/cm.



	R	R'	R''		R	R'	R''
4	H	H	CH_3	8	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
5	H	H	C_2H_5	9	H	C_2H_5	C_2H_5
6	H	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	10	C_2H_5	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
7	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$				



	R	R'
11	H	C_2H_5
12	C_2H_5	C_2H_5



1, 3

	n	R		n	R
13	3	H	15	3	C_2H_5
14	4	H	16	4	C_2H_5

Als stark basischer Verbindungstyp reagieren **1–12** mit Halogenwasserstoffen zu Ammoniumsalzen. Auf eine Isolierung dieser Salze wurde verzichtet. Statt dessen wurden die der Dissoziation der Aminogruppe entsprechenden $\text{p}K_a$ -Werte durch potentiometrische Titration⁶⁾ in 66.7proz. Äthanol (0.1 *m* LiCl als Neutralelektrolyt,

⁴⁾ K. Issleib und R. Kümmel, J. organomet. Chem. 3, 84 (1965).

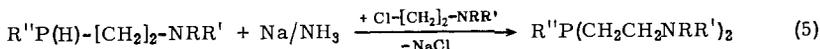
⁵⁾ Prof. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Diskussion der ^{31}P -NMR Spektren.

⁶⁾ Für die Bestimmung der Basizitätskonstanten danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Tanneberg und Herrn Dipl.-Chem. R. Tietze.

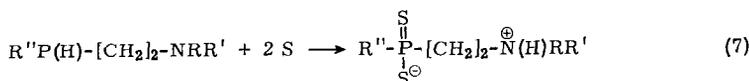
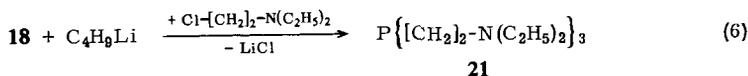
25°) bestimmt (Tab. 1). Infolge der mit der Primärsalzbildung verbundenen Positivierung des β -ständigen Stickstoffatoms wird die Basizität der Phosphinkomponente stark vermindert ($pK_a < 2$) und läßt sich mit der verwendeten Meßanordnung nicht mehr exakt erfassen.

Analog der Bildung von 4–10 lassen sich aus Dihalogenalkanen, $X-[CH_2]_n-X$ ($n > 2$), und A gemäß Gl. (4) auch die Alkylen-bis-[2-amino-äthylphosphine] 13–16 gewinnen.

Durch Metallieren der 2-Amino-äthylphosphine und nachfolgende Umsetzung mit einem zweiten Äquivalent des 2-Chlor-äthylamins gemäß Gl. (5) gelingt es relativ leicht, die Bis-[2-amino-äthyl]-phosphine 17–20 darzustellen. Die weitere Metallierung der P–H-Funktion in 17 und 18 verläuft mit Na/NH₃ für präparative Zwecke zu langsam und erfordert den Einsatz schärferer Metallierungsmittel. So kann 18 mit Butyllithium in THF/Äther in das Lithiumderivat übergeführt werden, das mit Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin nach Gl. (6) das Tris-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (21) liefert.



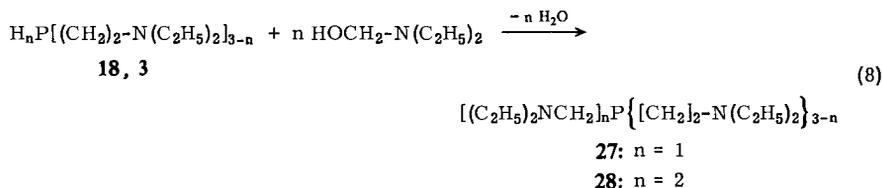
	R	R'	R''
17	H	H	H
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
19	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅



	R	R'	R''
22	H	H	C ₂ H ₅
23	H	H	C ₆ H ₁₃
24	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂
25	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅

Zur weiteren Charakterisierung der 2-Amino-äthylphosphine wurden einige Vertreter, vor allem die mit P–H-Funktion, mit Schwefel nach Gl. (7) zu den [2-Amino-äthyl]-alkyl(phenyl)-dithiophosphinsäuren 22–26 umgesetzt. Chemisches und physikalisches Verhalten von 22–26 weisen auf die Existenz einer Betainstruktur hin, die auch durch potentiometrische pK -Bestimmungen bestätigt wird. Gleich 1–21 betätigen sich auch 22–26 gegenüber Schwermetall-Ionen als Komplexliganden, doch sollen nähere Einzelheiten einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Ein besonderes Interesse galt den Umsetzungen von **1**–**18** mit N–H-funktionellen und Carbonyl-Verbindungen. Während aus **18** oder **3** durch gleichzeitige Einwirkung von Diäthylamin und Formaldehyd⁷⁾ nach Gl. (8) Diäthylaminomethyl-bis-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**27**) bzw. Bis-diäthylaminomethyl-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**28**) zugänglich sind, führt die intramolekulare Kondensation von 2-Amino-

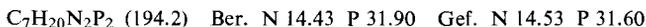


äthylphosphinen, die sowohl P–H- als auch N–H-Funktionen enthalten, mit Aldehyden und Ketonen zu partiell substituierten 1.3-Azaphospholidinen, über die nachstehend⁸⁾ ausführlich berichtet wird.

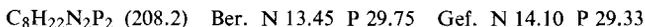
Beschreibung der Versuche⁹⁾

2-Amino-äthylphosphine 1–12: Eine Lösung von *Natrium* in fl. NH_3 wird mit der berechneten Menge des jeweiligen *Phosphins* versetzt und bis zum Farbumschlag nach Gelb gerührt. Zur Beschleunigung der Reaktion ist bei einigen Phosphinen der Zusatz von THF als Lösungsvermittler und einer Spur Fe_2O_3 zu empfehlen. Man tropft unter Rühren die äquiv. Menge des *Alkylhalogenids* bzw. einer äther. Lösung des jeweiligen *2-Chlor-äthylamins* (aus dem Amin-hydrochlorid und 30proz. Natronlauge frisch bereitet) zu, rührt 2–4 Stdn. und destilliert das Ammoniak ab. Der Rückstand wird mit Äther versetzt, NaCl abfiltriert und die Lösung durch Destillation aufgearbeitet. **1–12** sind farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten, die sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln und z. T. auch in Wasser lösen (Einzel-daten siehe Tab. 1).

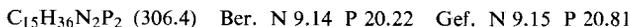
Trimethylen-bis-[2-amino-äthylphosphin] (13): 1.8 g *Natrium* in 200 ccm fl. NH_3 werden mit 6.1 g **1** und 0.1 g Fe_2O_3 bis zum Verschwinden der blauen Farbe gerührt. Man fügt 4.5 g *1.3-Dichlor-propan* zu, rührt 1 Stde. und destilliert das Ammoniak ab. Der Rückstand wird mit 100 ccm Isopropylamin extrahiert. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung wird **13** durch Destillation i. Vak. isoliert. Ausb. 3.1 g (40%); Sdp._{1.5} 159–161°.



Tetramethylen-bis-[2-amino-äthylphosphin] (14): Analog **13** wird die aus 4.9 g **1** und 1.45 g *Natrium* in 300 ccm fl. NH_3 bereitete *Phosphid*-Lösung mit 4.0 g *1.4-Dichlor-butan* umgesetzt. Ausb. 5.0 g (76%); Sdp._{0.1} 145–148°. pK_1 9.14, pK_2 8.17.



Trimethylen-bis-[2-diäthylamino-äthylphosphin] (15): Zu einer aus 5.1 g **3** und 0.9 g *Natrium* in einem Gemisch aus 250 ccm fl. NH_3 und 30 ccm THF bereiteten Lösung werden unter Rühren 2.2 g *1.3-Dichlor-propan* getropft. Übliche Aufarbeitung liefert 4.0 g **15** (68%); Sdp.₆ 205–212°. pK_1 8.58, pK_2 7.90.



⁷⁾ L. Maier, *Helv. chim. Acta* **49**, 842 (1966).

⁸⁾ K. Issleib, H. Oehme, R. Kümmel und E. Leifring, *Chem. Ber.* **101**, 3619 (1968), nachstehend.

⁹⁾ Vgl. frühere Mitteilungen.

Tab. 1. Einzeldaten zur Darstellung der 2-Amino-äthylphosphine 1—12

-phosphin	Phosphin (g)	Ausgangssubstanzen Na Halogenverbindung (g)	NH ₃ (ccm)	Sdp./Torr	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen N P	pK _a
2-Amino-äthyl- (1)	PH ₃ (14.8)	10.0 ClCH ₂ CH ₂ NH ₂ ·HCl (59.0)	500	109.5—110.5°	18.0 (54)	C ₂ H ₈ NP (77.1)	Ber. 18.18 40.20 Gef. 18.70 39.50	8.77
2-Äthylamino-äthyl- (2)	PH ₃ (3.7)	2.5 ClCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₅ ·HCl (15.7)	300	135—136°	6.3 (55)	C ₄ H ₁₂ NP (105.1)	Ber. 13.32 29.46 Gef. 13.10 29.39	8.85
2-Diäthylamino-äthyl- (3)	PH ₃ (8.9)	6.0 ClCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl (45.0)	300	155—156°	24.4 (70)	C ₆ H ₁₈ NP (133.2)	Ber. 10.52 23.26 Gef. 10.85 23.07	8.17
Methyl-[2-amino-äthyl]- (4)	1 (4.6)	1.4 CH ₃ I (8.5)	200	131—132°	3.5 (65)	C ₃ H ₁₀ NP (91.1)	Ber. 15.38 34.00 Gef. 14.88 33.50	8.96
Äthyl-[2-amino-äthyl]- (5)	1 (4.5)	1.35 C ₂ H ₅ Br (6.4)	300	154—155°	3.7 (60)	C ₄ H ₁₂ NP (105.1)	Ber. 13.32 29.46 Gef. 13.68 29.69	8.81
[2-Amino-äthyl]-n-butyl- (6)	1 (3.0)	0.9 n-C ₄ H ₉ Cl (3.6)	100	86—87°/15	3.7 (71)	C ₆ H ₁₄ NP (133.2)	Ber. 10.52 23.26 Gef. 10.05 23.00	8.83
[2-Amino-äthyl]-n-hexyl- (7)	1 (3.7)	1.1 n-C ₆ H ₁₃ Br (7.9)	300	115—116°/10	6.0 (78)	C ₈ H ₂₀ NP (161.2)	Ber. 8.69 19.21 Gef. 8.46 19.05	8.54
[2-Amino-äthyl]-benzyl- (8)	1 (6.1)	1.8 C ₆ H ₅ CH ₂ Cl (10.0)	300	129—131°/3.5	10.0 (76)	C ₈ H ₁₀ NP (167.2)	Ber. 8.38 18.53 Gef. 8.82 18.52	8.58
Äthyl-[2-äthylamino-äthyl]- (9)	2 (11.8)	2.6 C ₂ H ₅ Br (12.2)	250	173—174°	10.1 (68)	C ₆ H ₁₆ NP (133.2)	Ber. 10.52 23.26 Gef. 10.90 22.97	9.08
[2-Diäthylamino-äthyl]-n-butyl- (10)	3 (7.8)	1.35 n-C ₄ H ₉ Cl (5.4)	200	116—117°/18	6.2 (56)	C ₁₀ H ₂₄ NP (189.3)	Ber. 7.40 16.37 Gef. 7.78 16.39	8.23
[2-Äthylamino-äthyl]-phenyl- (11)	C ₆ H ₅ PH ₂ (16.1)	3.4 ClCH ₂ CH ₂ NHC ₂ H ₅ ·HCl (21.3)	350	111—112°/3	16.2 (61)	C ₁₀ H ₁₆ NP (181.2)	Ber. 7.73 17.10 Gef. 7.50 17.40	8.75
[2-Diäthylamino-äthyl]-phenyl- (12)	C ₆ H ₅ PH ₂ (7.7)	1.6 ClCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ ·HCl (14.0)	250	109—110°/2	11.4 (78)	C ₁₂ H ₂₀ NP (209.3)	Ber. 6.69 14.80 Gef. 7.03 14.70	8.18

Tetramethylen-bis-[2-diäthylamino-äthylphosphin] (**16**): Aus 6.1 g **3** werden nach Metallieren mit 1.05 g Natrium in NH_3/THF (250/30 ccm), Zutropfen von 2.9 g *1,4-Dichlor-butan* und destillativer Aufarbeitung 4.2 g (57%) **16** erhalten; Sdp.₆ 215–221°. pK₁ 8.43, pK₂ 8.01.

$C_{16}H_{38}N_2P_2$ (320.5) Ber. N 8.74 P 19.33 Gef. N 8.94 P 19.10

Bis-[2-amino-äthyl]-phosphin (**17**): Eine aus 6.0 g **1** und 1.8 g Natrium in 200 ccm Ammoniak erhaltene Phosphid-Lösung wird unter Rühren bis zur Entfärbung mit einer äther. Lösung von *2-Chlor-äthylamin* versetzt. Nach 2 Stdn. wird das NH_3 abdestilliert und der Rückstand in Isopropylamin aufgenommen. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung destilliert man **17** i. Vak. Ausb. 6.2 g (66%); Sdp._{1.5} 77–78°. pK₁ 9.33, pK₂ 8.22.

$C_4H_{13}N_2P$ (120.1) Ber. N 23.32 P 25.79 Gef. N 22.80 P 25.10

Bis-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**18**): 7.2 g **3** werden in 300 ccm fl. NH_3 und 30 ccm THF mit 1.25 g Natrium metalliert und mit einer äther. Lösung von *Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin* (bereitet aus 9.3 g $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$) umgesetzt. Übliche Aufarbeitung liefert 8.6 g **18** (68%); Sdp.₄ 130–131°. pK₁ 8.68, pK₂ 8.15.

$C_{12}H_{29}N_2P$ (232.4) Ber. N 12.06 P 13.33 Gef. N 12.78 P 13.22

Bis-[2-äthylamino-äthyl]-phenyl-phosphin (**19**): 7.8 g **11** werden in 250 ccm fl. NH_3 mit 1.0 g Natrium und äther. *Äthyl-[2-chlor-äthyl]-amin* (aus 7.5 g $ClCH_2CH_2NHC_2H_5 \cdot HCl$) umgesetzt. Destillation i. Vak. liefert 8.4 g (77%) **19**; Sdp.₃ 160–163°. pK₁ 9.26, pK₂ 8.48.

$C_{14}H_{25}N_2P$ (252.3) Ber. N 11.10 P 12.28 Gef. N 11.34 P 12.24

Bis-[2-diäthylamino-äthyl]-phenyl-phosphin (**20**): Analog **19** werden aus 7.6 g **12**, 0.85 g Na und 7.5 g $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ in 250 ccm fl. NH_3 7.2 g **20** (65%) erhalten; Sdp.₃ 162–164° (Lit.¹⁰); Sdp._{0.03} 135–137°. pK₁ 8.53, pK₂ 7.66.

$C_{18}H_{33}N_2P$ (308.4) Ber. N 9.08 P 10.04 Gef. N 8.98 P 10.04

Tris-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**21**): 11.8 g **18** werden in THF/Äther (100/100 ccm) unter Rühren mit 3.25 g *Butyllithium* in Petroläther versetzt. Man rührt 1 Stde. nach Beendigung der exothermen Reaktion und tropft eine äther. Lösung von *Diäthyl-[2-chlor-äthyl]-amin* (aus 8.75 g des Hydrochlorids) zu. Nach 4stdg. Rühren wird filtriert und die Lösung i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand isoliert man **21** durch Destillation i. Vak. Ausb. 8.6 g (51%); Sdp._{1.5} 147–148°. pK₁ 8.60, pK₂ 8.34, pK₃ 7.29.

$C_{18}H_{42}N_3P$ (331.5) Ber. N 12.69 P 9.36 Gef. N 12.71 P 9.37

2-Amino-äthyl-dithiophosphinsäuren 22–26: Das jeweilige Phosphin wird in Benzol gelöst und mit der ber. Menge Schwefel versetzt. Man erhitzt 1/2 bis 1 Stde. unter Rückfluß, filtriert nach dem Erkalten und kristallisiert das *Betain* aus Äthanol oder Äthanol/Äther um (Einzeldaten siehe Tab. 2).

Diäthylaminomethyl-bis-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**27**): 1.2 g 30proz. *Formaldehyd* und 0.8 g *Diäthylamin* werden mit 2.5 g **18** versetzt. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemp., extrahiert mit 50 ccm Petroläther (30–50°) und trocknet über Natriumsulfat. Destillation der organischen Phase liefert 2.6 g (76%) **27**; Sdp.₂ 152–155°.

$C_{17}H_{40}N_3P$ (317.5) Ber. N 13.24 P 9.76 Gef. N 13.36 P 9.88

Bis-diäthylaminomethyl-[2-diäthylamino-äthyl]-phosphin (**28**): Analog **27** werden 6.6 g *Diäthylamin* und 9.75 g 30proz. *Formaldehyd* mit 6.2 g **3** umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 10.1 g **28** (72%); Sdp.₃ 160–162°. pK₁ 9.09, pK₂ 8.46, pK₃ 7.85.

$C_{16}H_{38}N_3P$ (303.5) Ber. N 13.85 P 10.21 Gef. N 13.57 P 10.36

¹⁰ G. R. Dobson, R. C. Taylor und T. D. Walsh, Chem. Commun. 1966, 281.

Tab. 2. Einzeldaten zur Darstellung der 2-Amino-äthylthiophosphorsäuren **22–26**

-dithiophosphinsäure	Ausgangssubstanzen		Schmp.	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
	Phosphin (g)	S (g)				N	P	S
Äthyl-[2-amino-äthyl]- (22)	5 (0.9)	0.55	248–251°	1.1 (76)	C ₄ H ₁₂ NPS ₂ (169.3)	Ber. 8.28	18.30	37.89
[2-Amino-äthyl]-n-hexyl- (23)	7 (1.9)	0.75	200–201°	2.0 (76)	C ₈ H ₂₀ NPS ₂ (225.4)	Ber. 6.22	13.74	28.46
[2-Amino-äthyl]-benzyl- (24)	8 (2.2)	0.85	253–257°	2.5 (82)	C ₉ H ₁₄ NPS ₂ (231.3)	Ber. 6.06	13.39	27.72
[2-Äthylamino-äthyl]-phenyl- (25)	11 (3.2)	1.15	237–241°	3.3 (76)	C ₁₀ H ₁₆ NPS ₂ (245.4)	Ber. 5.71	12.62	26.14
[2-Diäthylamino-äthyl]-phenyl- (26)	12 (3.2)	1.0	192–194°	3.2 (77)	C ₁₂ H ₂₀ NPS ₂ (273.4)	Ber. 5.12	11.33	23.46
						Gef. 5.30	11.62	23.75

[191/68]