

Kurt Issleib, Rolf Kümmel, Hartmut Oehme und Inge Meißner

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LIX<sup>1)</sup>

## Synthese und Reaktionsverhalten der 2-Amino-äthylphosphine

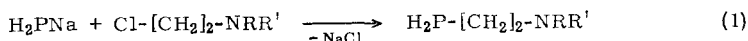
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/S.

(Eingegangen am 13. Mai 1968)

NaPH<sub>2</sub> reagiert in flüss. Ammoniak mit 2-Chlor-äthylaminen zu 2-Amino-äthylphosphinen H<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NRR'(1–3), die als P-H-acide Substanzen nach erneuter Metallierung und Kupplung mit Alkylhalogeniden zu R'P(H)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NRR' (4–10) und mit Dihalogalkanen zu [CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(P(H)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (13–16) führen. Analog lassen sich ausgehend von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub> oder 1 und 3 mit 2-Chlor-äthylaminen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(H)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-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 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>]<sub>3-n</sub> (27, 28).

Alkyl- bzw. arylsubstituierte 2-Amino-äthylphosphine werden durch nucleophilen Angriff von Alkali-organophosphiden<sup>2)</sup> oder Phenylphosphin-Grignardverbindungen<sup>3)</sup> auf 2-Chlor-äthylamine erhalten. In Fortführung dieser Untersuchungen soll im folgenden zusammenfassend über Darstellung und Reaktionsverhalten sowohl des 2-Amino-äthylphosphins, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-PH<sub>2</sub>, als auch der entsprechenden Substitutionsprodukte berichtet werden.

Läßt man eine frisch bereitete ätherische Lösung von 2-Chlor-äthylamin zu NaPH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

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

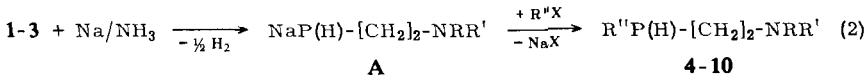
<sup>1)</sup> LVIII. Mittel.: K. Issleib, A. Tzschach und H.-U. Block, Chem. Ber. 101, 2931 (1968).

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

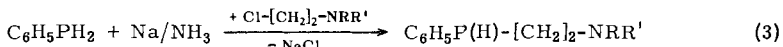
<sup>3)</sup> F. G. Mann und I. T. Millar, J. chem. Soc. [London] 1952, 3039.

durch Einwirkung von Natrium in fl.  $\text{NH}_3$  gelingt. Wegen des Aciditätsgefälles zwischen P–H- und N–H-Bindungen erfolgt die Anionisierung ausschließlich am Phosphoratom<sup>4)</sup>. 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.  $\text{NH}_3$  metalliert und nach Gl. (3) mit 2-Chlor-äthylaminen zu **11** und **12** gekuppelt.

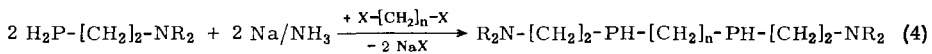
**1–12** sind farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten, deren Struktur durch IR- und NMR-Spektren gesichert wird. So zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum<sup>5)</sup> von **1** ein Triplett mit  $\delta = 150.4$  ppm ( $J_{\text{P-H}} 194$  Hz). Für die [2-Amino-äthyl]-alkyl-phosphine werden die 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''
<b>4</b>	H	H	$\text{CH}_3$	<b>8</b>	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
<b>5</b>	H	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	<b>9</b>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>6</b>	H	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	<b>10</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
<b>7</b>	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$				



	R	R'
<b>11</b>	H	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>12</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$



**1, 3**

	n	R		n	R
<b>13</b>	3	H	<b>15</b>	3	$\text{C}_2\text{H}_5$
<b>14</b>	4	H	<b>16</b>	4	$\text{C}_2\text{H}_5$

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 Titration<sup>6)</sup> in 66.7proz. Äthanol (0.1 *m* LiCl als Neutralelektrolyt,

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

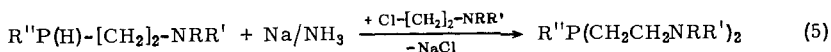
<sup>5)</sup> Prof. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für Aufnahme und Diskussion der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren.

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

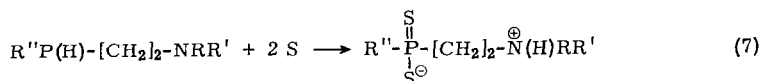
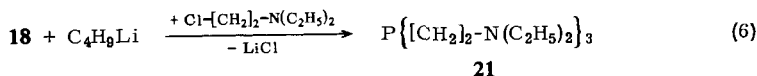
25°) bestimmt (Tab. 1). Infolge der mit der Primärsalzbildung verbundenen Positivierung des  $\beta$ -ständigen Stickstoffatoms wird die Basizität der Phosphinkomponente stark vermindert ( $pK_a < 2$ ) und läßt sich mit der verwendeten Meßanordnung nicht mehr exakt erfassen.

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/NH<sub>3</sub> 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.



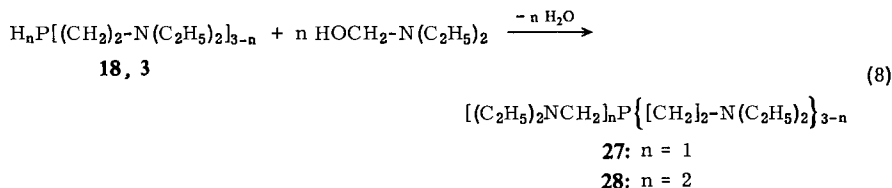
	R	R'	R''
<b>17</b>	H	H	H
<b>18</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>19</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>20</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



	R	R'	R''
<b>22</b>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>23</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
<b>24</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
<b>25</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>26</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

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 Komplexligenanden, 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 Formaldehyd<sup>7)</sup> 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-

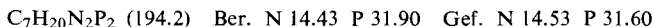


äthylphosphinen, die sowohl P–H- als auch N–H-Funktionen enthalten, mit Aldehyden und Ketonen zu partiell substituierten 1.3-Azaphospholidinen, über die nachstehend<sup>8)</sup> ausführlich berichtet wird.

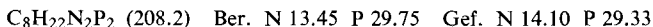
### Beschreibung der Versuche<sup>9)</sup>

**2-Amino-äthylphosphine 1–12:** Eine Lösung von *Natrium* in fl.  $\text{NH}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 Std. 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).

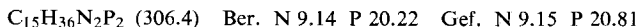
*Trimethylen-bis-[2-amino-äthylphosphin]* (**13**): 1.8 g *Natrium* in 200 ccm fl.  $\text{NH}_3$  werden mit 6.1 g **1** und 0.1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bis zum Verschwinden der blauen Farbe gerührt. Man fügt 4.5 g *1.3-Dichlor-propan* zu, rührt 1 Stde. und destilliert das Ammoniak ab. Der Rückstand 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.<sub>1.5</sub> 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.  $\text{NH}_3$  bereitete *Phosphid*-Lösung mit 4.0 g *1.4-Dichlor-butan* umgesetzt. Ausb. 5.0 g (76%); Sdp.<sub>0.1</sub> 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.  $\text{NH}_3$  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.<sub>6</sub> 205–212°.  $pK_1$  8.58,  $pK_2$  7.90.



<sup>7)</sup> L. Maier, *Helv. chim. Acta* **49**, 842 (1966).

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

<sup>9)</sup> Vgl. frühere Mitteilungen.

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

-phosphin	Phosphin (g)	Ausgangssubstanzen Na Halogenverbindung (g)	NH <sub>3</sub> (ccm)	Sdp./Torr	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen N P	pK <sub>a</sub>
2-Amino-äthyl- (1)	PH <sub>3</sub> (14.8)	10.0 ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl (59.0)	500	109.5—110.5°	18.0 (54)	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NP (77.1)	Ber. 18.18 40.20 Gef. 18.70 39.50	8.77
2-Äthylamino-äthyl- (2)	PH <sub>3</sub> (3.7)	2.5 ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·HCl (15.7)	300	135—136°	6.3 (55)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NP (105.1)	Ber. 13.32 29.46 Gef. 13.10 29.39	8.85
2-Diäthylamino-äthyl- (3)	PH <sub>3</sub> (8.9)	6.0 ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl (45.0)	300	155—156°	24.4 (70)	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> 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 <sub>3</sub> I (8.5)	200	131—132°	3.5 (65)	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> 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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (6.4)	300	154—155°	3.7 (60)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> 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 <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (3.6)	100	86—87°/15	3.7 (71)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> 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 <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br (7.9)	300	115—116°/10	6.0 (78)	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl (10.0)	300	129—131°/3.5	10.0 (76)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> 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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br (12.2)	250	173—174°	10.1 (68)	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> 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 <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl (5.4)	200	116—117°/18	6.2 (56)	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> NP (189.3)	Ber. 7.40 16.37 Gef. 7.78 16.39	8.23
[2-Äthylamino-äthyl]-phenyl- (11)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub> (16.1)	3.4 ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·HCl (21.3)	350	111—112°/3	16.2 (61)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NP (181.2)	Ber. 7.73 17.10 Gef. 7.50 17.40	8.75
[2-Diäthylamino-äthyl]-phenyl- (12)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub> (7.7)	1.6 ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl (14.0)	250	109—110°/2	11.4 (78)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> 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.<sub>6</sub> 215–221°.  $pK_1$  8.43,  $pK_2$  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.<sub>1.5</sub> 77–78°.  $pK_1$  9.33,  $pK_2$  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.<sub>4</sub> 130–131°.  $pK_1$  8.68,  $pK_2$  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.<sub>3</sub> 160–163°.  $pK_1$  9.26,  $pK_2$  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.<sub>3</sub> 162–164° (Lit.<sup>10</sup>); Sdp.<sub>0.03</sub> 135–137°.  $pK_1$  8.53,  $pK_2$  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.<sub>1.5</sub> 147–148°.  $pK_1$  8.60,  $pK_2$  8.34,  $pK_3$  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.<sub>2</sub> 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.<sub>3</sub> 160–162°.  $pK_1$  9.09,  $pK_2$  8.46,  $pK_3$  7.85.

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

<sup>10</sup> 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]- <b>(22)</b>	5 (0.9)	0.55	248–251°	1.1 (76)	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> NPS <sub>2</sub> (169.3)	Ber. 8.28	18.30	37.89
[2-Amino-äthyl]-n-hexyl- <b>(23)</b>	7 (1.9)	0.75	200–201°	2.0 (76)	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> NPS <sub>2</sub> (225.4)	Ber. 6.22	13.74	28.46
[2-Amino-äthyl]-benzyl- <b>(24)</b>	8 (2.2)	0.85	253–257°	2.5 (82)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NPS <sub>2</sub> (231.3)	Ber. 6.06	13.39	27.72
[2-Äthylamino-äthyl]-phenyl- <b>(25)</b>	11 (3.2)	1.15	237–241°	3.3 (76)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NPS <sub>2</sub> (245.4)	Ber. 5.71	12.62	26.14
[2-Diäthylamino-äthyl]-phenyl- <b>(26)</b>	12 (3.2)	1.0	192–194°	3.2 (77)	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NPS <sub>2</sub> (273.4)	Ber. 5.12	11.33	23.46
						Gef. 5.30	11.62	23.75

[191/68]