

## Über die Umsetzung von Diphosphanen mit Tetrachlorkohlenstoff und Amin<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Roland Milker

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 23. Dezember 1974

Die Einwirkung von Aminen auf Diphosphane und Tetrachlorkohlenstoff führt zu Diaminophosphoniumsalzen (**2a–u**). Mit sterisch gehinderten Aminen entstehen die (Chlormethyl)phosphoniumsalze **3a, b** und das Bisphosphoniumdichlorid **4**. Bei der Übertragung der Reaktion auf 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan wird das Bisphosphoniumsalz **6** und ein cyclisches, siebengliedriges Bisphosphoniumsalz **7** erhalten. Diphosphanmonoxid(sulfid) wird zu Diaminophosphoniumchlorid und Aminophosphinoxid(sulfid) abgebaut. Alle Phosphoniumchloride werden als Perchlorate isoliert und charakterisiert. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### The Reaction of Diphosphanes with Carbon Tetrachloride and Amines<sup>1)</sup>

The reaction of amines with diphosphanes and carbon tetrachloride yields diaminophosphonium salts (**2a–u**). With sterically hindered amines the (chloromethyl)phosphonium salts **3a, b** and the bisphosphonium dichloride **4** are formed. When 1,2-diphenyl-1,2-diphosphacyclohexane is used in this reaction the bisphosphonium salt **6** and the cyclic seven-membered bisphosphonium salt **7** are obtained. Diphosphane monoxide(sulfide) is degraded to diaminophosphonium chloride and aminophosphin oxide(sulfide). The phosphonium chlorides are isolated and characterized as perchlorates. The mechanism is discussed.

Bei Ausdehnung der seit 1970 von uns wiederholt untersuchten Dreikomponentenreaktion Phosphin/ $\text{CCl}_4$ /Amin<sup>2–7)</sup> auf Diphosphane fanden wir jetzt, daß diese Umsetzung zur Darstellung zahlreicher, noch nicht beschriebener Diaminophosphoniumsalze geeignet ist. So reagieren die Diphosphane **1a–e** mit Tetrachlorkohlenstoff und primären (sekundären) Aminen in Lösungsmitteln wie Benzol, Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan oder 1,2-Dichloräthan zu den Diaminophosphoniumchloriden **2a–u**, die Bruttoumsetzung verläuft dabei überwiegend nach Gl. (1).

Die experimentelle Durchführung geschieht zweckmäßig in der Weise, daß die 3 Komponenten in der Reihenfolge: Diphosphan – Amin –  $\text{CCl}_4$  zum Lösungsmittel gegeben

<sup>1)</sup> 25. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 24. Mitteil.: R. Appel und K. Warning, Chem. Ber. 108, 1437 (1975).

<sup>2)</sup> R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).

<sup>3)</sup> G. Saleh, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1970.

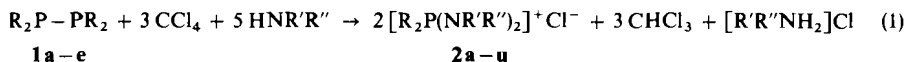
<sup>4)</sup> R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1847 (1971).

<sup>5)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2250 (1971).

<sup>6)</sup> R. Appel und G. Saleh, Chem. Ber. 106, 3455 (1973).

<sup>7)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 105, 2476 (1972).

werden. In einigen Fällen ist es notwendig, die in der Regel unter Eiskühlung durchgeführten Umsetzungen durch mehrstündiges Nachrühren, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen zu vervollständigen. Bei höheren Temperaturen färbt sich die Reaktionsmischung dunkelbraun, die Aufarbeitung ist dann immer sehr verlustreich.



				l	a	b	c	d	e
				R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	R	R'	R''	2	R	R'	R''		
a	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	k	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		
b	CH <sub>3</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	l	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
c	CH <sub>3</sub>	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	m	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
d	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
e	CH <sub>3</sub>	H	H	o	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	p	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	q	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		
h	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	r	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -		
i	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
j	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	t	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		
				u	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		

Wegen der schwierigen Abtrennung der häufig ölig anfallenden Diaminophosphoniumchloride vom jeweils entstandenen Ammoniumchlorid erfolgt die Isolierung des Diaminophosphoniumsalzes aus dem Reaktionsansatz am besten als Perchlorat. Dazu wird das anfallende Substanzgemisch in Wasser oder Alkohol gelöst und mit verd. Perchlorsäure bzw. gesättigter wäßriger Kaliumperchloratlösung versetzt. Diese Methode ist allerdings nur auf Amine anwendbar, die keine schwerlöslichen Perchlorate bilden. So konnten z. B. Bis(benzylamino)- und Bis(butylamino)phosphoniumsalze nicht vollständig nach diesem Verfahren gereinigt werden. Als Nachteil dieses Trennverfahrens muß in Kauf genommen werden, daß ein Teil des Phosphoniumchlorids durch Hydrolyse verloren geht. Auch die wesentlich stabileren Perchlorate werden nach längerer Zeit von Wasser hydrolysiert. Das führte in einigen Fällen soweit, daß nur Phosphinsäuren anstelle von Phosphoniumsalzen isolierbar waren.

Die unterschiedlichen und z. T. erheblich voneinander abweichenden Ausbeuten lassen eine Abhängigkeit von zwei Faktoren klar erkennen.

1. Die Ausbeute an Phosphoniumsalz wird mit zunehmender Nucleophilie des Diphosphan gemäß der Reihe



größer. Dieses Ergebnis läßt sich durch die induktiven Effekte der Alkylgruppen am Phosphor erklären, wie das vergleichsweise auch aus der Acidität verschiedener aliphatischer Carbonsäuren hervorgeht. Mit zunehmender Länge der Alkylreste nimmt hier die Acidität ab<sup>8)</sup>.

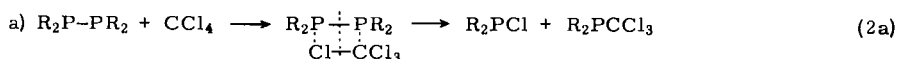
<sup>8)</sup> H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 617, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

2. Die besten Ausbeuten liefern diejenigen Amine, die die günstigste Kombination von Basizität und sterischem Bau besitzen. Das trifft z. B. für Piperidin zu.

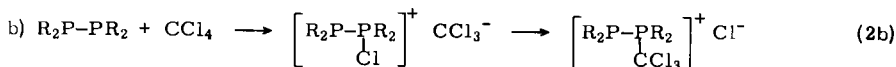
Die besonders niedrigen Ausbeuten bei den Umsetzungen mit Ammoniak können durch Verwendung von Bromtrichlormethan auf 50% gesteigert werden<sup>9)</sup>.

Nach der vorausgegangenen Untersuchung über das Zweikomponentensystem Diphosphan/CCl<sub>4</sub><sup>10)</sup> halten wir bei dieser Umsetzung die nachstehenden Reaktionsschritte für wahrscheinlich, die – so weit das möglich war – experimentell überprüft wurden.

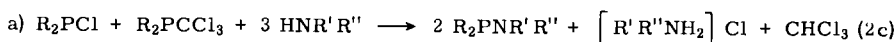
1. Schritt<sup>10)</sup>



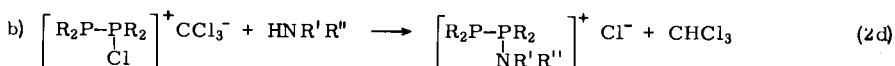
oder



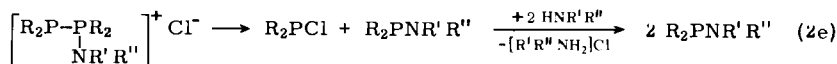
2. Schritt<sup>11)</sup>



oder

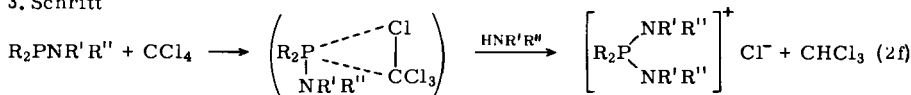


Versuche zur Darstellung von Aminophosphoniumsalzen, wie sie in Gl. (2d) formuliert sind, waren erfolglos, da die Substanzen aus noch ungeklärten Gründen überaus instabil sind<sup>12)</sup>. Dennoch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie bei dieser Reaktion primär gebildet werden; sie könnten leicht im Sinne von Gl. (2e) weiterreagieren.



Das im zweiten Reaktionsschritt gebildete Aminophosphin läßt sich, bedingt durch seine hohe Reaktivität, nicht als Zwischenprodukt isolieren. Die Reaktion verläuft immer bis zum Phosphoniumsalz. Verschiedene Molverhältnisse der Ausgangskomponenten hatten keine Auswirkung auf Reaktionsgeschwindigkeit und Art des Produktes.

3. Schritt



Die beschriebene Reaktion der Diphosphate mit CCl<sub>4</sub> und Aminen ähnelt der von Sisler et al.<sup>13)</sup> eingehend studierten Umsetzung von Chloramin mit Diphosphanen; sie verläuft unter P-P-Spaltung und führt ebenfalls zu Diaminophosphoniumsalzen.

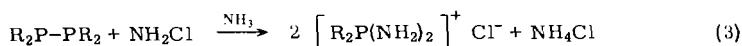
<sup>9)</sup> G. Saleh, Dissertation, Univ. Bonn 1973.

<sup>10)</sup> R. Appel und R. Milker, Chem. Ber. **108**, 1783 (1975).

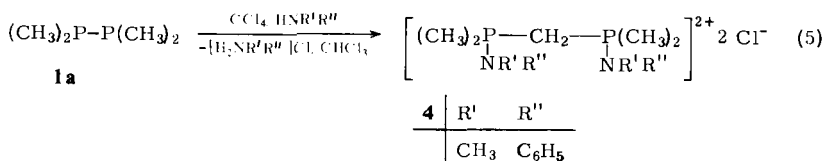
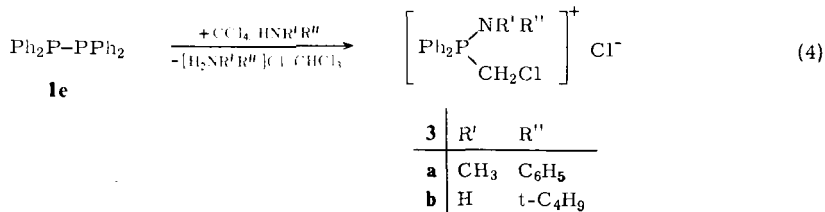
<sup>11)</sup> R. Milker, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

<sup>12)</sup> E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 4, S. 325, Interscience, New York 1965.

<sup>13)</sup> S. E. Frazier und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **5**, 925 (1966).



Einen von Gl. (1) abweichenden Verlauf nehmen die Umsetzungen von Tetraphenylidiphosphan (**1e**) mit  $CCl_4$  und sterisch gehinderten Aminen. Hierbei entstehen ausschließlich die Amino(chlormethyl)phosphoniumsalze **3a, b**, deren Ausbeuten mit abnehmender Basizität des eingesetzten Amins ansteigen. Einige weitere Vertreter dieses Typs konnten zwar dargestellt und spektroskopisch identifiziert werden, waren aber wegen schlechter Kristallisationseigenschaften nicht rein genug erhältlich. Überraschenderweise ließ sich im Falle der Umsetzung von **1a** mit Methylanilin als einziges Produkt in 27proz. Ausbeute das P-C-P-verbrückte Phosphoniumsalz **4** als Perchlorat isolieren.

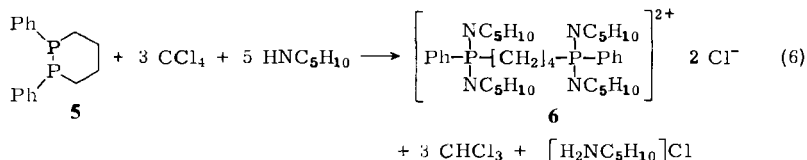


Auf die Formulierung stöchiometrischer Gl. (4) und (5) wurde verzichtet, da der Reaktionsablauf bei diesen Umsetzungen sehr komplex<sup>14)</sup> ist und daneben noch andere, nicht identifizierte Produkte entstehen.

Auch bei den Umsetzungen nach Gl. (1) fallen (Chlormethyl)phosphoniumsalze (**3**) als ständiges Nebenprodukt in Ausbeuten bis zu 10% an. Sie sind wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften nur schwer abzutrennen. Ihre Bildung wird durch höhere Reaktions-temperaturen begünstigt.

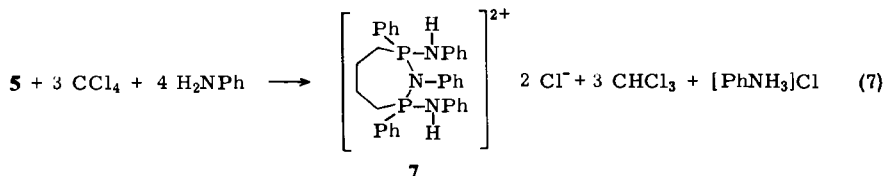
Bei der Darstellung von **4** bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des (Chlormethyl)phosphoniumchlorids stehen; vielmehr wird das Chloratom der  $CH_2Cl$ -Gruppe durch den besonders nucleophilen Aminodimethylphosphin-Rest – bei **1e** wird eine derartige Reaktion schon nicht mehr beobachtet – unter P-C-P-Knüpfung substituiert.

Das Reaktionsprinzip der Gl. (1) läßt sich auch auf cyclische Diphosphane und Diphosphanmonoxide(sulfide) übertragen. So erhält man aus 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan (**5**),  $CCl_4$  und Piperidin in Benzol in guter Ausbeute das offenkettige Bisphosphoniumsalz **6**.



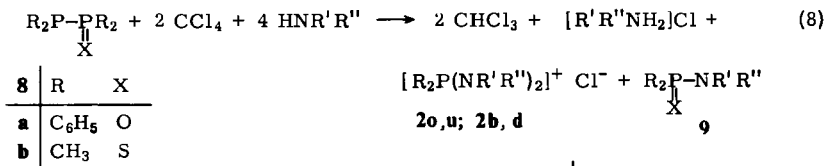
<sup>14)</sup> W. Michel, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

Anilin reagiert dagegen als bifunktionelle Aminkomponente, was bei der Umsetzung mit **5** zur Bildung des cyclischen, siebengliedrigen Bisphosphoniumsalzes **7** führt.



Die Strukturen von **6** und **7** sind durch Elementaranalyse und die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen Flächenverhältnisse belegt.

Bei gleichzeitiger Einwirkung von  $\text{CCl}_4$  und Amin auf Tetraphenyldiphosphan-monoxid (**8a**) bzw. Tetramethyldiphosphan-monosulfid (**8b**) entstehen in glatter Reaktion die Aminophosphinoxide **9a, b** bzw. Aminophosphinsulfide **9c, d**. Die Abtrennung von den gleichfalls gebildeten Phosphoniumsalzen bereitet wegen der unterschiedlichen Lösungseigenschaften keine Schwierigkeiten.



<b>9</b>	R	R'	R''	X
<b>a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	O
<b>b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	O
<b>c</b>	$\text{CH}_3$		$\text{C}_5\text{H}_{10}$	S
<b>d</b>	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	S

**9a, b** wurden bereits früher durch Aminolyse von Diphenylphosphinsäurechlorid erhalten<sup>15)</sup>, während **9c, d** noch nicht literaturbekannt sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führte das Laboratorium I. Beetz in Kronach durch. Da die Perchlorate beim Erhitzen stark verpuffen, mußten kleinere Einwaagen genommen werden; dadurch erhöhte sich die Fehlergrenze. — Die nicht korre Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt. — Die IR- und MS-Daten sind beim Autor auf Anfrage erhältlich. IR: Spektrometer Typ 325 (Fa. Perkin-Elmer). Aufnahmeverfahren: Preßlinge in vorgetrocknetem Kaliumbromid als Einbettungsmaterial. Die IR-Spektren der Phosphoniumperchlorate zeigen zwei ausgeprägte Perchlorat-Banden: eine sehr breite bei ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  (sst) und eine scharfe Bande bei ca.  $628 \text{ cm}^{-1}$  (st). MS: Kombinierte GC-MS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Typ 9000 S; die Massenspektren der Phosphinsulfide wurden im geheizten Direkteinlaßverfahren nach der Elektronenstoßmethode bei

<sup>15)</sup> V. Gutmann, G. Mörtl und K. Utvary, *Monatsh. Chem.* **93**, 1114 (1962).

70 eV und 270°C Ionenquellentemp. registriert. Es werden nur die charakteristischen Fragment-Ionen mit einer relativen Intensität  $\geq 5\%$ , bezogen auf den Basispeak gleich 100%, erfaßt, Isotopensignale sind nicht angegeben. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 56/60, bei Feldsweep und externem Protonen-Lock;  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Jeol, Typ C 60/HL, mit Synchron-Sweep-Protonen-Entkopplungseinrichtung und ebenfalls Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock. Referenzsubstanzen: intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Positive Vorzeichen gelten allgemein für Verschiebungen zu höheren Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Die extrem sauerstoffempfindlichen Diphosphane bedingen die Verwendung feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glas. Diese werden vor Beginn der Umsetzungen mehrfach im Ölpumpenvakuum mit leuchtender Flamme ausgeheizt und jeweils mit nachgetrocknetem Argon belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert. Die Lösungsmittel, einschließlich der zu spektroskopischen Untersuchungen verwendeten, werden nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert.

*Ausgangsmaterialien:* Die Diphosphane Tetraphenyl-<sup>16)</sup>, Tetraalkyldiphosphan<sup>17)</sup> und Tetraphenyldiphosphanmonoxid<sup>18)</sup>, Tetramethyldiphosphanmonosulfid<sup>19)</sup> sowie 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan<sup>20)</sup> wurden nach bekannten Synthesevorschriften bereit. Alle übrigen Chemikalien sind Handelsware.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diaminophosphonium-perchlorate:* In einem Kölbchen (50 ml) mit seitlichem Ansatz und aufgesetztem Rückflußkühler werden 10 mmol Diphosphan in 20 ml absol. Benzol gelöst. Dann werden unter Magnetrühren bei Raumtemp. (**1e**) bzw. bei 0°C (**1a–d**) 50 mmol Amin und dann 30 mmol  $\text{CCl}_4$ , verdünnt mit 5 ml Benzol, hinzugegeben. Da sich die Phosphoniumchloride nicht in Benzol lösen, läßt sich der Fortgang der Reaktion an der Bildung von zwei Phasen beobachten. Im Falle von **1e** erwärmt man nach Zugabe der Komponenten ca. 2 h auf 40–50°C. Bei **1a–d** entfernt man nach etwa 15 min das Eisbad und rührt je nach Reaktivität des verwendetenamins noch 1–2 h eventuell unter leichter Erwärmung weiter. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der zähe, ölige Rückstand in Äthanol gelöst. Nach Hinzufügen von etwa der berechneten Menge an verd. Perchlorsäure oder gesättigter Kaliumperchloratlösung wird mit Wasser das Phosphonium-perchlorat ausgefällt und umkristallisiert.

Chloroform wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch qualitativ nachgewiesen. Die Amin-hydrochloride identifizierten wir durch Vergleich mit authent. Proben. NMR-Spektroskopische und analytische Daten sowie Ausbeuten sind Tab. 1 und 2 zu entnehmen.

(*Chlormethyl*)(*N-methylanilino*)diphenylphosphonium-perchlorat (**3a**): Eine Lösung von 10 mmol **1e**, 50 mmol *N*-Methylanilin und 30 mmol  $\text{CCl}_4$  in 20 ml Benzol wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird, wie bei **4** beschrieben, aufgearbeitet. Umkristallisation aus Methylenchlorid/Äther und Methanol/Wasser. Ausb. 3 g (20.7%), farblose Nadeln. Schmp. 178°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.2\text{--}9.8$  ppm (m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ), 8.75 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ ), 5.98 (d,  $\text{ClCH}_2\text{P}$ ,  $J = 5.5$  Hz), 4.1 (d,  $\text{CH}_3\text{NP}$ ,  $J = 9.5$  Hz). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$ ):  $\delta = -44.2$  ppm.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClNP}]\text{ClO}_4$  (440.2) Ber. C 54.56 H 4.56 Cl 16.15 N 3.18

Gef. C 54.65 H 4.65 Cl 16.24 N 3.67.

<sup>16)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

<sup>17)</sup> H. Niebergall und B. Langenfeld, Chem. Ber. **95**, 64 (1962).

<sup>18)</sup> E. Fluck und H. Binder, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 307 (1967).

<sup>19)</sup> L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 275 (1962).

<sup>20)</sup> K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. **99**, 1310 (1966).

Tab. 1. Analytische Daten der Diaminophosphonium-perchlorate(chloride)

-phosphonium- perchlorat(chlorid)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	Cl	N
Dimethylbis(dipropylamino)- (2a)	96 Wasser	47.6	$[\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (360.9)	Ber. 46.61 Gef. 46.10	9.49 9.25	9.82 10.44	7.76 7.73
Dimethylpiperidino- (2b)	220 Wasser	82	$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (328.8)	Ber. 43.84 Gef. 43.82	7.97 7.95	10.78 10.93	8.52 8.58
Bis( <i>tert</i> -butylamino)dimethyl- (2c)	216–218 Wasser	24.3	$[\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (304.7)	Ber. 39.41 Gef. 39.68	8.59 8.37	11.63 12.21	9.19 8.95
Diaminodimethyl- (2d)	169 Äthanol/Äther	54.2	$[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (344.7)	Ber. 48.71 Gef. 48.40	5.26 5.23	10.28 10.23	8.12 8.35
Diaminodimethyl- (2e)	189 (Lit. <sup>13</sup> ) Äthanol/Aceton	14	$[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ (128.5)				
Diäthylpiperidino- (2f)	188 Wasser	61	$[\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (356.8)	Ber. 47.12 Gef. 47.10	8.47 8.20	9.93 10.50	7.82 7.91
Diäthylbis(methylaminilo)- (2g)	154 Äthanol	22.3	$[\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (400.8)	Ber. 53.94 Gef. 54.05	6.53 6.68	8.84 9.03	6.98 6.88
Diäthylbis( <i>tert</i> -butylamino)- (2h)	211 Äthanol/Äther	21.4	$[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (332.8)	Ber. 43.31 Gef. 43.26	9.09 9.03	10.65 10.91	8.42 8.25
Diaminodiäthyl- (2i)	167 Äthanol	48.6	$[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (372.8)	Ber. 51.55 Gef. 51.51	5.95 5.98	9.51 9.23	7.51 7.16
Diaminodiäthyl- (2j)	105 (Lit. <sup>13</sup> ) Äthanol/Aceton	11.4	$[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ (156.6)				
Dipiperidinodipropyl- (2k)	169 Wasser	45	$[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}]\text{ClO}_4$ (384.9)	Ber. 49.93 Gef. 49.84	8.90 8.66	9.21 9.20	7.27 7.45

Tab. 1 (Fortsetzung)

-phosphonium- perchlorat(chlorid)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	Cl	N	Analyse
Dianilindipropyl- (2l)	89 Äthanol/Äther	38	$[C_{18}H_{26}N_2P]ClO_4$ (400.8)	Ber. 53.93 Gef. 53.88	6.53 7.07	8.84 9.06	6.98 6.74	
Dianilindibutyl- (2m)	117 Äthanol/Wasser	38.8	$[C_{20}H_{30}N_2P]ClO_4$ (428.9)	Ber. 56.01 Gef. 56.03	7.05 7.22	8.27 8.40	6.53 6.59	
Bis(dimethylamino)diphenyl- (2n)	162 Methanol/Wasser	51.2	$[C_{26}H_{32}N_2P]ClO_4$ (372.7)	Ber. 51.55 Gef. 50.68	5.90 5.60	9.51 9.76	7.58 7.28	
Bis(diäthylamino)diphenyl- (2o)	151 Methylenchlorid/Äther	57.0	$[C_{20}H_{30}N_2P]ClO_4$ (428.9)	Ber. 56.21 Gef. 56.17	7.05 7.15	8.27 7.69	6.55 6.49	
Diphenyldipiperidino- (2p)	208 Äthanol	49.2	$[C_{22}H_{32}N_2P]ClO_4$ (454.9)	Ber. 58.01 Gef. 58.65	7.08 7.02	7.81 8.44	6.18 6.82	
Diphenyldipyrrolidino- (2q)	173 Methylenchlorid/Äther	39.5	$[C_{20}H_{26}N_2P]ClO_4$ (424.5)	Ber. 56.58 Gef. 56.21	6.12 5.98	8.35 8.92	6.59 6.37	
Dimorpholinodiphenyl- (2r)	244 (Zers.) Äthanol	44.5	$[C_{20}H_{26}N_2O_2P]ClO_4$ (456.8)	Ber. 52.60 Gef. 52.58	5.71 5.87	7.76 7.99	6.12 5.89	
Bis(äthylamino)diphenyl- (2s)	123 Methanol/Wasser	41.4	$[C_{16}H_{22}N_2P]ClO_4$ (372.8)	Ber. 51.52 Gef. 52.32	5.93 6.02	9.51 9.23	7.52 7.46	
Bis(isopropylamino)diphenyl- (2t)	193 Methanol/Wasser	31.4	$[C_{18}H_{26}N_2P]ClO_4$ (400.8)	Ber. 54.00 Gef. 54.58	6.48 6.69	8.81 8.51	6.98 7.04	
Dianilindiphenyl- (2u)	221 Äthanol/Wasser	26.4	$[C_{24}H_{32}N_2P]ClO_4$ (468.8)	Ber. 61.50 Gef. 61.45	4.71 4.65	7.56 7.57	5.99 6.16	



Tab. 2. NMR-Spektroskopische Daten der Diaminophosphonium-perchlorate

	$^1\text{H-NMR}$ $\delta$ (ppm)		Solvens	$^{31}\text{P-NMR}$ $\delta$ (ppm)	Solvens
<b>2a</b>	0.9	(t, $\text{CH}_3\text{CCNP}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$	-61.3	$\text{CHCl}_3$
	1.3–1.85	(m, $\text{CH}_2\text{CNP}$ )			
	2.03	(d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J = 13.5$ Hz)			
	2.75–3.2	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ )			
<b>2b</b>	1.5–1.8	(m, $\text{CH}_2\text{CNP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-58.4	$\text{CHCl}_3$
	1.98	(d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J = 13.5$ Hz)			
	2.9–3.4	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ )			
<b>2c</b>	1.4	(s, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NP}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$	-33.8	$\text{CHCl}_3$ DMSO
	1.98	(d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J = 14.3$ Hz)			
<b>2d</b>	2.26	(d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J = 14.4$ Hz)	$\text{CD}_3\text{OD}$	-40.9	$\text{CHCl}_3$ DMSO
	7.0–7.5	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ )			
<b>2e<sup>al</sup></b>	1.84	(d, $\text{CH}_3\text{P}$ , $J = 15.3$ Hz <sup>13)</sup> )	$\text{CD}_3\text{OD}$	-42.3 <sup>13)</sup>	DMSO
<b>2f</b>	0.9–1.4	(m, $\text{CH}_3\text{CP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-66.1	$\text{CHCl}_3$
	1.54–1.8	(m, $\text{CH}_2\text{CNP}$ )			
	2.1–2.6	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ , $J = 19.5$ Hz)	$\text{CD}_3\text{OD}$		
	3.0–3.4	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ )			
<b>2g</b>	0.9–1.63	(m, $\text{CH}_3\text{CP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-65.4	$\text{CHCl}_3$
	1.9–2.6	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ , $J = 20.5$ Hz)			
	3.3	(d, $\text{CH}_3\text{NP}$ , $J = 9$ Hz)			
	7.03–7.6	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ )			
<b>2h</b>	0.85–1.5	(m, $\text{CH}_3\text{CP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-47.0	$\text{CHCl}_3$
	1.4	(s, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NP}$ )			
	1.9–2.6	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ , $J = 20.5$ Hz)			
	3.93	(d, $\text{HNPP}$ , $J = 13$ Hz)			
<b>2i</b>	0.85–1.53	(m, $\text{CH}_3\text{CP}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$	-50.5	$\text{CHCl}_3$ DMSO
	2.2–2.89	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ , $J = 21$ Hz)			
	7.0–7.4	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ )	$\text{CDCl}_3$		
<b>2j<sup>al</sup></b>	0.8–1.56	(m, $\text{CH}_3\text{CP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-41.5	$\text{CHCl}_3$ DMSO
	1.8–2.3	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ )			
<b>2k</b>	1.1–1.3	(m, $\text{CH}_3\text{CCP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-61.5	$\text{CHCl}_3$
	1.5–1.79	(m, $\text{CH}_2\text{CNP}$ )			
	1.98–2.5	(m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$		
	2.95–3.3	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ )			
<b>2l</b>	0.8–2.4	(m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CP}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$	-56.5	$\text{CHCl}_3$
	3.9–4.2	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ )			
	7.05–7.6	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ )			
<b>2m</b>	0.65–1.0	(m, $\text{CH}_3\text{CCCP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-48.5	$\text{CHCl}_3$
	1.1–1.8	(m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CP}$ )			
	2.25–2.82	(m, $\text{CH}_2\text{P}$ )	$\text{CD}_3\text{OD}$		
	7.0–7.4	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ )			
<b>2n</b>	2.9	(d, $\text{CH}_3\text{NP}$ , $J = 10.4$ Hz)	$\text{CDCl}_3$	-53.5	$\text{CHCl}_3$
	7.6–7.92	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )			
<b>2o</b>	1.0–1.35	(t, $\text{CH}_3\text{CNP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-52.6	$\text{CHCl}_3$
	3.0–3.6	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ , $J = 11$ Hz)			
	7.6–8.0	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )			
<b>2p</b>	1.53–1.8	(m, $\text{CH}_2\text{CNP}$ )	$\text{CDCl}_3$	-48.9	$\text{CHCl}_3$
	3.08–3.42	(m, $\text{CH}_2\text{NP}$ )			
	7.59–7.93	(m, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ )			

Tab. 2 (Fortsetzung)

	<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm)	Solvens	<sup>31</sup> P-NMR δ (ppm)	Solvens
<b>2q</b>	1.9–2.2 (m, CH <sub>2</sub> CNP) 3.2–3.55 (m, CH <sub>2</sub> NP) 7.68–8.2 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P)	CDCl <sub>3</sub>	–39.2	CHCl <sub>3</sub>
<b>2r</b>	3.1–3.5 (m, CH <sub>2</sub> CNP) 3.6–3.9 (m, CH <sub>2</sub> NP) 7.7–8.1 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P)	[D <sub>6</sub> ]DMSO	–48.0	CHCl <sub>3</sub> DMSO
<b>2s</b>	1.0–1.4 (t, CH <sub>3</sub> CNP) 2.7–3.5 (m, CH <sub>2</sub> NP) 4.7–5.35 (m, HNP) 7.3–8.2 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P)	CDCl <sub>3</sub>	–36.2	CHCl <sub>3</sub>
<b>2t</b>	1.1–1.3 (m, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CNP) 3.3–3.8 (m, CHNP) 7.6–8.1 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P)	CD <sub>3</sub> OD	–32.2	CHCl <sub>3</sub> DMSO
<b>2u</b>	7.12–7.34 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NP) 7.6–8.2 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P)	CD <sub>3</sub> OD	–18.0	CHCl <sub>3</sub> DMSO

<sup>a)</sup> Die IR-Spektren sind mit den von Sisler et al.<sup>13)</sup> aufgezeichneten identisch.

(*tert*-Butylamino)(*chlormethyl*)diphenylphosphonium-perchlorat (**3b**): Entsprechend der Darstellung von **3a** gewinnt man nach Umkristallisation aus Äthanol/Äther 1.7 g (14.4%) **3b**. Schmp. 183°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.1–9.8 ppm (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P), 5.9 (d, ClCH<sub>2</sub>P, *J* = 5.8 Hz), 1.63 (s, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NP), 4.9 (d, HNP, *J* = 12 Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = –41.3 ppm.

[C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ClNP]ClO<sub>4</sub> (406.0) Ber. C 50.28 H 5.49 Cl 17.46 N 3.44  
Gef. C 50.62 H 5.71 Cl 18.12 N 3.68

Bis[*dimethyl*(*N*-methylanilino)phosphonio]methan-diperchlorat (**4**): 10 mmol **1a**, 30 mmol CCl<sub>4</sub> und 50 mmol *N*-Methylanilin werden in 20 ml Benzol gelöst und mehrere h auf 40°C gehalten. Nach Abziehen des Benzols wird der Rückstand mit Wasser extrahiert. Dann trennt man das Öl/Wasser-Gemisch im Scheidetrichter und versetzt die wäßrige Phase mit verd. Perchlorsäure. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Öl verfestigt sich beim Verreiben mit Äthanol. Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.46 g (26.7%), Nadeln vom Schmp. 264°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO): δ = 2.28 ppm (d, CH<sub>3</sub>P, *J* = 13.6 Hz), 3.21 (d, CH<sub>3</sub>NP, *J* = 11 Hz), 4.12 (Pseudo-Triplett, PCH<sub>2</sub>P, *J* = 18 Hz), 7.5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NP). – <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>, DMSO): δ = –55.4 ppm.

[C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> (547.3) Ber. C 41.69 H 5.52 Cl 12.9 N 5.11  
Gef. C 41.72 H 5.18 Cl 12.5 N 4.76

1,4-Bis(phenyldipiperidinophosphonio)butan-diperchlorat (**6**): Man löst zunächst 5 mmol 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclohexan (**5**) in 30 ml siedendem Benzol, läßt auf 60°C abkühlen und gibt 25 mmol Piperidin und 15 mmol CCl<sub>4</sub> hinzu. Die nach 20 h bei dieser Temp. dunkelbraun gewordene Reaktionslösung wird mit einem Überschuß an Äther versetzt. Sobald sich der ölige Niederschlag abgesetzt hat, wird die darüberstehende Lösung abgehebert. Das Phosphoniumchlorid wird mit heißem Äthanol aufgenommen und zum Perchlorat umgesetzt. Das nach Einfließen von Wasser anfallende **6** wird mehrmals aus Äthanol/Äther umgefällt. Die Kristalle bleiben noch leicht gelblich gefärbt. Ausb. 2.5 g (42.2%). Nadeln vom Schmp. 239°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65\text{--}8.1$  ppm (m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ),  $4.2\text{--}4.6$  (m,  $\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}$ ),  $3.0\text{--}3.5$  (m,  $\text{CH}_2\text{NP}$ ),  $1.5\text{--}2.0$  (m,  $\text{CH}_2\text{CNP}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = -54.5$  ppm.

$[\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2]2\text{ClO}_4$  (807.7) Ber. C 53.53 H 7.23 Cl 8.78 N 6.93  
Gef. C 53.08 H 7.12 Cl 9.41 N 6.66

*2,7-Dianilino-1,2,7-triphenyl-1-aza-2,7-diphosphoniacycloheptan-diperchlorat (7)*: Zur Lösung von 2.8 mmol **5** in 20 ml Benzol gibt man 8.4 mmol  $\text{CCl}_4$  und 11.2 mmol Anilin und rührt 15 h bei  $50^\circ\text{C}$ . Dann wird das Benzol abgezogen und der Rückstand mit Äther versetzt. Die resultierende farblose Masse ist so hart, daß sie im Mörser zerkleinert werden muß. Das Phosphoniumchlorid – ein weißes Pulver, das beim Versetzen mit Wasser zusammenklumpt – löst sich wenig in heißem Wasser, gut dagegen in Dimethylsulfoxid, Methanol und heißem Äthanol, in dem es mit verd. Perchlorsäure zum Perchlorat umgesetzt wird. Ausb. 0.9 g (42%). Feines Kristallpulver, Schmp.  $102^\circ\text{C}$  (aus Methylenechlorid/Äther).

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO):  $\delta = 7.4\text{--}7.85$  ppm (m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ ),  $6.95\text{--}7.4$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ ),  $4.1\text{--}4.4$  (m,  $\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (DMSO):  $\delta = -28.3$  ppm.

$[\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{P}_2]2\text{ClO}_4$  (746.5) Ber. C 54.70 H 4.73 Cl 9.50 N 5.63  
Gef. C 54.10 H 5.20 Cl 9.56 N 5.54

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Aminophosphinoxide(sulfide) 9a–d*: 14 mmol Tetraphenyldiphosphanmonoxid (**8a**) werden in 50 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 28 mmol  $\text{CCl}_4$  und 56 mmol Anilin bzw. Diäthylamin 10 h auf  $50^\circ\text{C}$  gehalten. Ganz entsprechend werden 32.5 mmol Tetramethyldiphosphanmonosulfid (**8b**) mit 65 mmol  $\text{CCl}_4$  und 130 mmol Anilin bzw. Piperidin umgesetzt. Nach beendeter Reaktion frittet man das ausgefallene Phosphonium-/Ammoniumchlorid-Gemisch aus der noch heißen benzolischen Lösung ab und trocknet es i. Wasserstrahlvak. Die daraus als Perchlorate isolierten Phosphoniumsalze sind nach ihren physikalischen Daten identisch mit **2a, u** und **2b, d**, die bei Einsatz der freien Diphosphane gewonnen wurden. Das Benzol-Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingengt und das verbleibende zum Teil noch ölige Aminophosphinoxid(sulfid) umkristallisiert.

*(Diäthylamino)diphenylphosphinoxid (9a)*: Ausb. 2.5 g (71%). Feine Kristalle, Schmp.  $138^\circ\text{C}$  (aus Äthanol bei  $-10^\circ\text{C}$ ) (Lit. <sup>15</sup>  $141^\circ\text{C}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (DMSO):  $\delta = -27$  ppm.

*Anilinodiphenylphosphinoxid (9b)*: Ausb. 2.9 g (76%). Nadeln, Schmp.  $240^\circ\text{C}$  (Acetonitril) (Lit. <sup>15</sup>  $242^\circ\text{C}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (DMSO):  $\delta = -15.7$  ppm (Lit. <sup>21</sup>  $-17$  ppm).

*Dimethylpiperidinophosphinsulfid (9c)*: Ausb. 3 g (52%). Leicht bräunlich verfärbte Nadeln, Schmp.  $61^\circ\text{C}$  (aus Benzol/Petroläther ( $40\text{--}60^\circ\text{C}$ )). Gut löslich in Methanol; löslich in Benzol, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Äther und Aceton; unlöslich in Petroläther und Wasser.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.7$  ppm (d,  $\text{CH}_3\text{P}$ ,  $J = 13$  Hz),  $1.4\text{--}1.69$  und  $2.81\text{--}3.19$  (m,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NP}$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -65.6$  ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NPS}$  (177.2) Ber. C 47.43 H 9.10 N 7.90 P 17.47 S 18.09  
Gef. C 47.24 H 9.16 N 7.79 P 17.29 S 17.84  
Mol.-Masse 177 (MS)

<sup>21</sup> M. L. Nielsen, J. V. Pustinger und J. Strobel, J. Chem. Eng. Data **9**, 167 (1964).

*Anilinodimethylphosphinsulfid (9d)*: Ausb. 2.6 g (43.5%). Farblose, stark verfilzte Nadeln, Schmp. 117°C (aus Benzol/Petroläther (Sdp. 40–60°C)). Gut löslich in Tetrahydrofuran, Methanol, Aceton und Äther; mäßig löslich in Acetonitril und Benzol; unlöslich in Petroläther.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 6.79\text{--}7.43$  ppm (m,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NP}$ ), 1.9 (d,  $\text{CH}_3\text{P}$ ,  $J = 13.5$  Hz). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -54.3$  ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NPS}$  (185.2) Ber. C 51.87 H 6.53 N 7.56 P 16.72 S 17.31

Gef. C 51.67 H 6.46 N 7.58 P 16.54 S 17.15

Mol.-Masse 185 (MS)

[518/74]