

- [11] J. SLAVÍK & L. SLAVÍKOVÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. *28*, 1727 (1963).
 [12] A. R. BATTERSBY & T. H. BROWN, Proc. chem. Soc. *1964*, 85.
 [13] K. BERNAUER, Experientia *20*, 380 (1964).
 [14] K. BERNAUER, Chimia *17*, 392 (1963).
 [15] R. BARNER, J. BORGULYA, G. PROCTOR & H. SCHMID, Chimia *15*, 492 (1961).
 [16] D. Y. CURTIN & R. J. CRAWFORD, J. Amer. chem. Soc. *79*, 3156 (1957); D. Y. CURTIN, R. J. CRAWFORD & M. WILHELM, *ibid.* *80*, 1391 (1958).
 [17] E. L. ELIEL, Stereochemistry of Carbon Compounds, New York 1962, S. 243–244.

238. Organische Phosphorverbindungen XV.

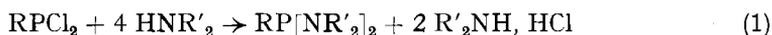
Eine neue Methode zur Darstellung von Aminophosphinen und einige ihrer Reaktionen [1]¹⁾

von Ludwig Maler

(6. X. 64)

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Einwirkung von aluminiumorganischen Verbindungen auf Verbindungen des fünfwertigen Phosphors, vor allem auf Phosphorthiohalogen-Verbindungen [2]. Es wurde dabei beobachtet, dass die Amidbindung in Thiophosphorsäureamiden kaum angegriffen wurde. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob sich diese Methode auch auf Verbindungen des dreiwertigen Phosphors ausdehnen lässt und es auf diese Weise möglich ist, Aminophosphine aus Aminochlorphosphinen und aluminiumorganischen Verbindungen darzustellen. Da Aminophosphine wichtige Ausgangsprodukte für die Darstellung von unsymmetrischen tertiären Phosphinoxiden sind, von denen einige als Waschmittelzusätze technische Bedeutung erlangt haben [3], wäre dieses Verfahren technisch interessant.

A. *Darstellung von Aminophosphinen.* Die Darstellung von Aminophosphinen wurde schon des öfters beschrieben. Sie wurden entweder durch Aminolyse der Alkylchlorphosphine [4] [5] [6] nach Gl. 1:



oder durch Umsetzung von Aminochlorphosphinen mit GRIGNARD [7] [8] oder lithiumorganischen [9] [10] [11] Verbindungen (Gl. 2) hergestellt.



Während bei der GRIGNARD-Methode neben der P-Cl-Bindung auch die P-N-Bindung etwas angegriffen wird und deshalb die Ausbeuten an Aminoalkylphosphinen nur in der Grössenordnung von 50–60% liegen [7] [8], scheint dies mit organischen Lithiumverbindungen nicht der Fall zu sein. Hier wurden Ausbeuten von 70–80% erhalten [9] [10] [11].

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 2136.

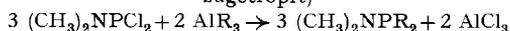
Für unsere Untersuchungen mit organischen Aluminiumverbindungen benützten wir zunächst dimethylamino- und diäthylamino-substituierte Chlorphosphine (Gl. 3 und 4).



Zur Bestimmung der günstigsten Reaktionsbedingungen untersuchten wir die Reaktion des Dimethylamino-dichlorphosphins mit Triäthylaluminium. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen (Tabelle 1) konnte Dimethylamino-diäthylphosphin höchstens in 50% Ausbeute erhalten werden, und zwar dann, wenn $(CH_3)_2NPCI_2$ und $AlEt_3$ im Verhältnis 3:2 für 90 Min. auf 80° erwärmt wurden, und wenn das Dimethylamino-diäthylphosphin mit KCl aus dem Komplex mit $AlCl_3$ freigesetzt wurde. Bei Verwendung von Pyridin als Komplexbildner war die Ausbeute wesentlich niedriger. Während Diäthylaluminiumchlorid grundsätzlich gleich wie Triäthylaluminium reagierte, konnte mit Äthylaluminiumdichlorid kein alkyliertes Aminophosphin erhalten werden. In allen Versuchen wurde neben dem alkylierten Aminophosphin auch immer etwas Triäthylphosphin durch kernmagnetische Resonanzmessungen nachgewiesen. Offensichtlich wird also nicht nur die P-Cl-Bindung, sondern zum Teil auch die P-N-Bindung in Verbindungen des dreiwertigen Phosphors durch aluminiumorganische Verbindungen alkyliert.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Ausbeute an Dimethylamino-diäthylphosphin von den Reaktionsbedingungen*

(Lösungsmittel Hexan, Phosphorverbindung vorgelegt, aluminiumorganische Verbindung zugetropft)



Al-Verbindung	Verhältnis P:Al	Reaktionszeit in Std. bei 80°	Ausbeute an $(CH_3)_2NPEt_2$ in %
$AlEt_3$	3:2	0,5 ^{a)}	25,3 ^{b)}
$AlEt_3$	3:2	1,5	45,6
$AlEt_3$	3:2	3,0 ^{c)}	31,3
$AlEt_3$	3:2	10,0	25
$AlEt_3$	3:2	1,5	15,8 ^{d)}
$AlEt_3$	1:1	1,5	40,1
$AlEt_3$	1:2	2,0	23 ^{e)}
Et_2AlCl	1:1	1,5	25,4
$EtAlCl_2$	1:2	2,0	kein Produkt

a) bei 70° .

b) Wenn nicht anders vermerkt, wurde das Aminophosphin mit KCl aus dem Aminophosphin- $AlCl_3$ -Komplex freigesetzt.

c) bei 125° .

d) Aluminiumverbindung vorgelegt, Dimethylamino-dichlorphosphin zugetropft.

e) Pyridin als Komplexbildner verwendet.

Letztere Reaktion sollte durch sperrige Aminogruppen verhinderbar sein. Tatsächlich zeigte sich, dass bei Verwendung von Phenylmethylamino-dichlorphosphin als Ausgangsprodukt Phenylmethylamino-dimethyl- und -diäthylphosphin in 70–80-proz. Ausbeute erhalten werden konnten. Die charakteristischen Absorptionsfrequen-

Tabelle 2. Charakteristische Absorptionsbanden der Aminophosphine im Infrarot-Spektrum [in cm⁻¹]^a

Verbindung (Bereich)	Zuordnung					Skelett-Schwingung P-N und P-C 770-670
	C-H-Schwingung in der NR ₂ -Gruppe	CH ₃ -Deformationsschwingung	N ^C C	Skelett-Schwingung	(CH ₃) ₂ N-P- Schwingung 970-950	
I. (CH ₃) ₂ PN(CH ₃) ₂	2780 st	1455 m, 1428 st	1290 st	1190 st, 1142 m	1058 m	735 m, 680 st
II. (C ₂ H ₅) ₂ PN(CH ₃) ₂	2785 st	1455 st, 1422 m	1266 st	1193 sst, 1137 s	1060 m	760 st, 736 m, 690 st, 678 m, 665 m
III. C ₂ H ₅ P[N(CH ₃) ₂] ₂	2785 st	1465 st, 1450 st	1263 st	1190 sst, 1157 s	1060 st	756 st, 690 st 672 st, 653 st
IV. (i-C ₄ H ₉) ₂ PN(CH ₃) ₂	2790 st	1465 st, 1455 st	1330 m, 1277 m	1195 st, 1185 st	1060 m	780 m, 743 st, 690 m
V. (i-C ₄ H ₉)P[N(CH ₃) ₂] ₂	2795 st	1470 sst, 1458 sst	1285 st, 1267 sst	1190 sst, 1168 m	1060 st	975 sst, 955 m 800 st, 744 st, 675 m, 655 st
VI. (C ₂ H ₅) ₂ PN(C ₂ H ₅) ₂	2760-2740 m (breit)	1465 st, 1458 sst	1378 st, 1295 m	1188 sst, 1165 st	1055 s, 1025 sst	788 m, 760 st, 738 s, 687 st
VII. (CH ₃) ₂ PN $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	2805 m	1455 m, 1426 st	1320 st, 1285 st	1180 st, 1155 m	1084 st 1070 st	750 sst, 693 sst
VIII. (C ₂ H ₅) ₂ PN $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	2812 m	1465 m, 1458 m	1323 st, 1267 st	1180 st, 1153 st	1074 m	780 s, 750 st, 694 sst

^a) s = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark; b) (C₂H₅)₂N-P-Schwingung; c) (C₆H₅)(CH₃)N-P-Schwingung.

zen der Aminophosphine im Infrarot sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Absorptionen, die durch die C–H-Schwingung resultieren [12], sind nicht aufgenommen.

Mit Ausnahme von Et_2NPEt_2 zeigen die dargestellten Aminophosphine im Bereich von $2815\text{--}2780\text{ cm}^{-1}$ eine scharfe Bande. Diese Bande wurde der C–H-Valenzschwingung in der Dimethylaminogruppe zugeschrieben [13]. Diese Bande tritt auch dann auf, wenn nur eine Methylgruppe direkt an Stickstoff gebunden vorliegt, wie in den methylphenylamino-substituierten Aminophosphinen (bei 2805 und 2812 cm^{-1}). Allerdings ist dann, wie zu erwarten, die Intensität geringer, und die Absorption ist etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben, möglicherweise verursacht durch die direkt an den Stickstoff gebundene Phenylgruppe. Et_2PNEt_2 zeigt eine breite Absorptionsbande von mittlerer Intensität bei $2760\text{--}2740\text{ cm}^{-1}$, die vielleicht von der Et_2N -Gruppe herrührt. Banden bei $1470\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ und bei $1320\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ können der Deformationsschwingung der Methylgruppe zugeordnet werden [13]. Et_2PNEt_2 zeigt zusätzlich eine starke Bande bei 1378 cm^{-1} , die durch die Absorption der Diäthylaminogruppe hervorgerufen wird [13]. Starke scharfe Absorptionsbanden zwischen $1195\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ und $1075\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$, die bei allen Aminophosphinen vorhanden sind, wurden der Dialkylamino-Skelettschwingung ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$) zugeordnet [13]. Aminophosphine mit einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe zeigen starke Absorption bei $975\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ (Lit. [9]: $980\text{--}950\text{ cm}^{-1}$), während bei der Anwesenheit von zwei $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen zwei Banden bei 970 cm^{-1} und 950 cm^{-1} auftreten (Lit. [9]: 970 ± 10 und $955 \pm 5\text{ cm}^{-1}$). Diese Banden sind charakteristisch für die dimethylamino-substituierten Aminophosphine und treten bei diäthylamino- und methylphenylamino-substituierten Phosphinen nicht auf. Sie können daher der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -P-Gruppe zugeordnet werden. Die Et_2N -P-Gruppe absorbiert offensichtlich im längerwelligen Bereich; so zeigt Et_2NPEt_2 starke Absorption bei 920 cm^{-1} , die möglicherweise der Et_2N -P-Gruppe zu-

Tabelle 3. *Physikalische Eigenschaften der dargestellten Dialkylamino-alkylphosphine* [$\text{RP}(\text{NR}_2)_2$ und R_2PNR_2]

Aminophosphin	R	NR_2	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	^{31}P chem. Versch. in ppm (85-proz. H_3PO_4 als Ref.)
$\text{RP}[\text{NR}_2]_2$	C_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	153–158/720 ^{a)}	1,4632	–99,9
	<i>i</i> - C_4H_9	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	185–191/720	1,4615	–92,4
R_2PNR_2	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	96–100/720 ^{b)}		–38,2 ^{c)}
	CH_3	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	75–78/2		–29,8
	C_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{d)}$	141–143/715	1,4550	–63,4 ^{e)}
	C_2H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	178–183/723 ^{f)}	1,4678	–61,6
	C_2H_5	$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	67–73/0,01	1,5542	–52,1
	<i>i</i> - C_4H_9	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	79–83/10,0	1,4559	–49,9
		$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		102–110/0,2 ^{g)}	
			a) Lit. [6]: $45^\circ/14$ Torr	d) $d_4^{20} = 0,8277$	
			b) Lit. [7]: $99,4^\circ$	e) Kopplungskonst. $\text{P}_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$ 8 cps	
			c) Lit. [14]: -39 ± 1 ppm	f) Lit. [8]: $181^\circ/720$ Torr	
				g) Smp. $70\text{--}74^\circ$	

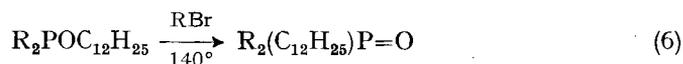
zuordnen ist. Die beiden mit einer Phenylmethylaminogruppe substituierten Aminophosphine zeigen zwei Banden bei 990 und 940 cm^{-1} , die vielleicht von der $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{P} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ -Schwingung herrühren. Und schliesslich erscheinen im Bereich von 770 bis 650 cm^{-1} die Skelettschwingungen (P-N und P-C). Andere physikalische Eigenschaften der dargestellten Aminophosphine sind in Tabelle 3 angegeben.

B. *Alkoholyse der Aminophosphine*. Wie bereits kurz berichtet [6] [15], lässt sich die Dialkylaminogruppe durch eine Alkoxygruppe in einfacher Weise dadurch ersetzen, dass man die Dialkylamino-alkylphosphine mit Alkoholen auf 70–150° erwärmt. Diese Reaktion verläuft besonders glatt mit einem langkettigen Alkohol (Gl. 5). So wurden O-Dodecyl-dimethyl- und -diäthyl-phosphinit

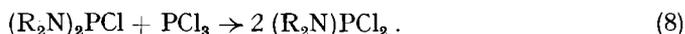
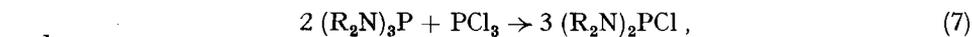


in 99- bzw. 95-proz. Ausbeute erhalten. Das IR.-Spektrum dieser Phosphinite zeigt, wie zu erwarten, starke Absorption bei etwa 1030 cm^{-1} , die charakteristisch für die POC-Bindung ist [12].

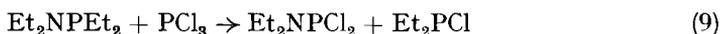
Durch ARBUZOW-Umlagerung dieser Phosphinite (Gl. 6) erhält man in Gegenwart katalytischer Mengen Dodecylbromid durch 1-stdg. Erwärmen auf 130–140° in praktisch quantitativer Ausbeute Dodecyldimethylphosphinoxid und Dodecyldiäthylphosphinoxid. Das IR.-Spektrum zeigt eine starke breite Bande für P=O bei 1180 cm^{-1} (in CCl_4) oder 1160 cm^{-1} (in KBr), die in den Phosphiniten nicht anwesend ist.



C. *Reaktionen von Aminophosphinen mit PCl_3* . Das Gleichgewicht der Komproportionierungsreaktion von PCl_3 mit Aminophosphinen liegt vollständig auf der Seite der gemischten Aminochlorphosphine [11] [16] (Gl. 7 und 8).



Wir haben nun gefunden, dass man aus Diäthylamino-diäthylphosphin und PCl_3 Diäthylchlorphosphin nach Gl. 9 fast quantitativ (98% Ausbeute) erhält.



Darnit werden nun durch aluminiumorganische Synthese auch diejenigen Dialkylchlorphosphine zugänglich, die durch direkte Reaktion von PCl_3 mit Trialkylaluminiumverbindungen nur in untergeordnetem Masse [17] oder überhaupt nicht [18] erhalten werden konnten. So hat WEYER [17] bei der Umsetzung von AlEt_3 mit PCl_3 (Verhältnis 2:3) in Hexan und anschliessendem 16stdg. Erwärmen auf 200° bei der Destillation (unter Zufügung von KCl) 34,8% Et_2PCl erhalten, während SACHARKIN & OCHLOBRYSTIN [18] in der Reaktion von PCl_3 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, Et_2O keine organische Phosphorverbindung isolieren konnten. Eine Wiederholung der Versuche von WEYER [17] bestätigte im wesentlichen die Ergebnisse. So erhielten wir bei der Umsetzung von PCl_3 mit AlEt_3 (3:2) Et_2PCl in 40-proz. Ausbeute, und bei der Reaktion von CH_3AlCl_2 mit Phosphortrichlorid $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ in ebenfalls 40-proz. Ausbeute. Bei

der analogen Reaktion von PCl_3 mit EtAlCl_2 gibt WEYER [18] eine 84-proz. Ausbeute an $\text{Et}_2\text{P}\text{Cl}$ an.

Ich danke den Herren H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren und DONALD J. BAUER für einige ^{31}P -NMR-Daten.

Experimentelles²⁾

(mitbearbeitet von H. Pfister und A. Krebs)

Die Ausgangsaminochlorphosphine $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}\text{Cl}$ [7], Et_2NPCl_2 [8] und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Et}_2\text{N})\text{P}\text{Cl}$ [5] wurden nach Literaturangaben hergestellt. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NPCl}_2$ wurde aus PCl_3 (1 Mol) und $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$ (2 Mol) in Äther hergestellt. Ausbeute 56%. Sdp. 68–72°/0,05 Torr; $n_D^{20} = 1,5887$; ^{31}P chem. Verschiebung –159,2 ppm.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}_2\text{P}$ (208,03) Ber. C 40,41 H 3,87 Cl 34,09% Gef. C 40,26 H 3,86 Cl 33,85%

A. Darstellung von Dialkylamino-alkylphosphinen. – 1. $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ (I). Zu 64,5 g (0,44 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$ tropft man unter Stickstoff und Eiskühlung langsam 22,5 g (0,31 Mol) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml Hexan. Die Reaktion ist stark exotherm. Es entstehen zwei Schichten, wobei die untere orange gefärbt ist. Nach $1\frac{1}{2}$ Std. Rückfluss wird das Hexan abdestilliert, der Rückstand mit 35 g KCl versetzt und die Destillation im Vakuum fortgesetzt. Das Destillat, das in einer Kühlfalle aufgefangen wird, liefert bei nochmaliger Destillation:

1. 0,7 g Vorlauf, Sdp. 24–90°/720 Torr; 2. 22,9 g (49,5%) I, Sdp. 96–100°/720 Torr.

^{31}P chem. Versch. –38,2 ppm (Spur Verunreinigung bei +63 ppm: $(\text{CH}_3)_3\text{P}$).

(I) $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NP}$ (105,13) Ber. C 45,70 H 11,51 N 13,33% Gef. C 44,37 H 9,38 N 14,31%

2. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ (II). Aus 44 g (0,3 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$, 25 g (0,22 Mol) AlEt_3 , 150 ml Hexan und 23 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (28 g) gibt 18,2 g (45,6%) reines II vom Sdp. 141–143°/715 Torr; $n_D^{20} = 1,4559$; $d_4^{20} = 0,8277$; ^{31}P chem. Versch. –63,4 ppm (Kopplungskonst. $\text{P}_\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 8 cps.).

(II) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NP}$ (133,17) Ber. C 54,11 H 12,11 N 10,51% Gef. C 53,96 H 11,74 N 10,32%

Weitere Darstellungsmethoden der Verbindung II, die unter anderen Bedingungen ausgeführt wurden, sind in Tabelle I angegeben.

3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (III). Aus 34 g (0,22 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}\text{Cl}$, 8,4 g (0,074 Mol) AlEt_3 , 75 ml Hexan und 20 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (16 g) gibt 14,5 g (44,6%) III vom Sdp. 153–158°/720 Torr; $n_D^{20} = 1,4632$; ^{31}P chem. Versch. –99,9 ppm (Spur Verunreinigung bei –125,9 ppm ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$)).

(III) $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (148,19) Ber. C 48,63 H 11,57 N 18,91% Gef. C 48,29 H 11,93 N 19,63%

4. $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ (IV). Aus 43,8 g (0,3 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$, 43,6 g (0,22 Mol) $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i)_3$, 150 ml Hexan und 25 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (45,9 g) gibt 27 g (47,8%) IV vom Sdp. 79–83°/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4559$; und 9 g vom Sdp. 128–178°/10 Torr; ^{31}P chem. Versch. von IV: –49,9 ppm.

(IV) $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NP}$ (189,28) Ber. C 63,45 H 12,78 N 7,40% Gef. C 62,74 H 12,44 N 7,39%

5. $(i\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (V). Aus 17 g (0,11 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}\text{Cl}$, 7,9 g (0,04 Mol) $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}i)_3$, 50 ml Hexan und 4,5 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (13,5 g) gibt 10,2 g (51,7%) V vom Sdp. 185–191°/720 Torr, $n_D^{20} = 1,4615$; ^{31}P chem. Versch. –92,4 ppm (Spur Verunreinigung bei –49,7 ppm (IV)).

(V) $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (176,25) Ber. C 54,51 H 12,01 N 15,90% Gef. C 55,19 H 12,02 N 14,65%

6. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI). Aus 53,2 g (0,3 Mol) Et_2NPCl_2 , 25 g (0,22 Mol) AlEt_3 , 150 ml Hexan und 25 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (16,3 g) gibt 11,2 g (23,3%) VI vom Sdp. 178–183°/723 Torr, $n_D^{20} = 1,4678$; ^{31}P chem. Versch. –61,6 ppm (Verunreinigung: +33,3 ppm (Et_3P)).

(VI) $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NP}$ (161,23) Ber. C 59,59 H 12,50 N 8,69% Gef. C 59,07 H 11,86 N 7,27%

²⁾ Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

7. $(CH_3)_2PN(CH_3)(C_6H_5)$ (VII). Aus 40 g (0,19 Mol) $(C_6H_5)(CH_3)NPCI_2$, 10 g (0,14 Mol) $Al(CH_3)_3$, 50 ml Hexan und 15 g KCl wie in I. Destillation des Rohdestillates (26,2 g) gibt 23,1 g (72,8%) VII vom Sdp. 75–78°/2 Torr und 1,7 g Rückstand; ^{31}P chem. Versch. – 29,8 ppm (Spur Verunreinigung bei + 57,6 ppm: $(CH_3)_3P$).

(VII) $C_9H_{14}NP$ (167,19) Ber. C 64,65 H 8,44 N 8,38% Gef. C 66,35 H 9,01 N 9,48%

8. $(C_2H_5)_2PN(CH_3)(C_6H_5)$ (VIII). Aus 62,5 g (0,3 Mol) $(C_6H_5)(CH_3)NPCI_2$, 25 g (0,22 Mol) $AlEt_3$, 100 ml Hexan und 25 g KCl wie in I. Destillation gibt 45 g (76,8%) VIII vom Spd. 67–73°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,5542$; ^{31}P chem. Versch. – 52,1 ppm (Kopplungskonst. 14,5 cps) (Spuren Et_3P bei + 33,3 ppm).

(VIII) $C_{11}H_{18}NP$ (195,2) Ber. C 67,67 H 9,29 N 7,18% Gef. C 67,38 H 7,36 N 7,25%

B. Alkoholyse von Aminophosphinen. – 1. *Reaktion von $Et_2PN(CH_3)_2$ mit C_2H_5OH .* Beim Rückfluss der beiden Komponenten trat keine Reaktion ein. Ebenfalls keine Reaktion wurde beobachtet, als das Aminophosphin auf 150° erhitzt wurde und dann Alkohol zugetropft wurde.

2. *Reaktion von $Et_2PN(CH_3)_2$ mit $C_{12}H_{25}OH$.* 6 g (0,045 Mol) $Et_2PN(CH_3)_2$ und 8,5 g (0,045 Mol) Dodecylalkohol werden bis auf 140° erwärmt. Es setzt starkes Schäumen ein, und innerhalb ca. 1 Std. destilliert die theoretische Menge Amin ab (2g). Die Destillation des Rückstandes ergibt 11,7 g (94,7%) $Et_2POC_{12}H_{25}$ vom Sdp. 100–106°/0,008 Torr, $n_D^{20} = 1,4546$; ^{31}P chem. Versch. – 133,9 ppm. – IR. (in Substanz, 0,015 mm Dicke): Banden bei: 2960 *st*, 2920 *st*, 2850 *st*, 1463 *st*, 1412 *s*, 1377 *m*, 1033 *ss* (breit), 1010 *m*, 915 *s* (breit), 765 *m*, 720 *s*, 705 *s*, 680 *s* (cm^{-1}).

$C_{16}H_{35}OP$ (274,42) Ber. C 70,02 H 12,86% Gef. C 70,53 H 13,16%

3. *Umlagerung von $Et_2POC_{12}H_{25}$ zu $Et_2P(O)C_{12}H_{25}$.* Zu 10 g $Et_2POC_{12}H_{25}$ werden 0,5 ml $C_{12}H_{25}Br$ gegeben und dann für $1\frac{1}{2}$ Std. auf 130–160° erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Produkt vollständig: Smp. 45–47°. Das reine Phosphinoxid siedet bei 151–154°/0,01 Torr und schmilzt bei 47–48°. Es ist sehr gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln und ist hygroskopisch. ^{31}P chem. Versch. (in CH_3OH): – 56,1 ppm. IR. (in CCl_4 und CS_2 -Lösung): Banden bei: 2960 *st*, 2920 *ss*, 2850 *st*, 1465 *ss*, 1415 *st*, 1382 *m*, 1274 *m* (breit), 1180 *ss* (P=O), 1122 *s*; 1065 *m* (breit), 1038 *m*, 930 *m*, 795 *m*, 752 *m*, 720 *m*, 685 *st* (cm^{-1}). Die Banden bei 1274, 1065 und 1038 zeigen die Anwesenheit von Spuren O-Dodecyl-diäthylphosphinat an.

$C_{16}H_{35}OP$ (274,42) Ber. C 70,02 H 12,86% Gef. C 69,82 H 13,24%

4. *Reaktion von $C_6H_5P[N(CH_3)_2]_2$ mit C_2H_5OH .* 30 g (0,15 Mol) $C_6H_5P[N(CH_3)_2]_2$ und 7 g (0,15 Mol) C_2H_5OH werden 4 Std. bei schwachem Rückfluss gehalten. Das entwickelte Amin wird in einer Kühlfalle aufgefangen (5,6 g; 80%). Es scheidet sich etwas gallertige Substanz aus. Diese wird abfiltriert und das Filtrat destilliert. Man erhält: 1. 24,4 g (81%) $C_6H_5P(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ vom Sdp. 74–80°/0,02 Torr, $n_D^{20} = 1,5263$; ^{31}P chem. Versch. – 154,4 ppm. IR. (in Substanz, 0,015 mm Dicke): Banden bei: 3060 *m*, 2990 *st*, 2940 *st*, 2885 *st*, 2830 *m*, 2785 *m*, 1482 *m*, 1441 *st*, 1390 *m*, 1260 *s*, 1190 *st*, 1160 *st*, 1131 *st*, 1096 *st*, 1050 *st*, 1025 *ss*, 975 *st*, 957 *m*, 925 *st*, 750 *st*, 700 *st*, 670 *m* (cm^{-1}).

$C_{10}H_{16}ONP$ (197,22) Ber. C 60,90 H 8,18 N 7,10% Gef. C 60,14 H 7,91 N 6,23%

2. Sdp. 80–95°/0,02 Torr: 1,1 g. – 3. Rückstand: 3 g.

5. *Reaktion von $(CH_3)_2PN(CH_3)(C_6H_5)$ mit $C_{12}H_{25}OH$.* 8,3 g (0,05 Mol) $(CH_3)_2PN(CH_3)(C_6H_5)$ und 9,3 g (0,05 Mol) Dodecanol werden für $1\frac{1}{2}$ Std. auf 170–200° erwärmt. Bei der fraktionierten Destillation erhält man: 1. Sdp. 70–92°/2 Torr, 5,0 g $(C_6H_5)(CH_3)NH$ (94,5%). 2. Sdp. 115–120°/2 Torr, 12,1 g $(CH_3)_2POC_{12}H_{25}$ (99%); ^{31}P chem. Versch. – 117,9 ppm (Koppl. Konst. P_{CH} 5,4 cps).

6. *Umlagerung von $(CH_3)_2POC_{12}H_{25}$ zu $(CH_3)_2P(O)C_{12}H_{25}$.* 11 g (0,045 Mol) $(CH_3)_2POC_{12}H_{25}$ und 0,5 ml $C_{12}H_{25}Br$ werden 2 Std. auf 140° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das Gemisch vollständig. Smp. nach Umkristallisation aus Petroläther: 80–82° (Ausbeute quantitativ). ^{31}P chem. Versch. (in C_6H_6) – 39,0 ppm. IR. (in KBr): Banden bei 2960 *m*, 2920 *ss*, 2855 *st*, 1477 *m*, 1470 *m*, 1300 *m*, 1290 *st*, 1160 (P=O) *st*, 944 *st* (mit Schulter 938), 920 *s*, 885 *s*, 870 *m*, 850 *s*, 820 *ss*, 750 *st*, 723 *m* (cm^{-1}).

C. Reaktionen von Aminophosphinen mit PCl_3 . – *Reaktion von $Et_2PN(CH_3)_2$ mit PCl_3 .* Zu 6 g $Et_2PN(CH_3)_2$ tropft man 6,2 g PCl_3 . Die Reaktion ist stark exotherm, und es entsteht eine Spur orangefarbener Niederschlag. Die fraktionierte Destillation ergibt:

1. Sdp. 128–131°/714 Torr, 5,5 g (98%) Et_2PCl , ^{31}P chem. Versch. – 118,2 ± 0,3 ppm (Kopplungskonst. 7 cps).

2. Sdp. 148–150°/714 Torr, 4,7 g (71%) $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$, ^{31}P chem. Versch. – 164,9 ppm.

D. Alkylierung von PCl_3 mit aluminiumorganischen Verbindungen. – 1. *Alkylierung von PCl_3 mit CH_3AlCl_2 .* 76 g (0,555 Mol) PCl_3 werden zu 50 g (0,44 Mol) CH_3AlCl_2 getropft; die Reaktion ist stark exotherm. Dann wird $1\frac{1}{2}$ Std. auf 100° erwärmt, 200 ml Heptan zugegeben (2 Schichten) und das AlCl_3 mit 93 g Pyridin ausgefällt. Der orange Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat wird destilliert: Sdp. 86–92°/720 Torr (87,5 g). Zu diesem Destillat werden 16 g Schwefel und etwas AlCl_3 gefügt und dann 15 Std. zum Rückfluss erhitzt. Destillation bei 720 Torr gibt: 1. 95–103°; 2. 146–163°, 1 g $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$; 3. 163–175°, 12 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ entspr. 9 g (40,2%) $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$.

2. *Alkylierung von PCl_3 mit AlEt_3 .* Zu 41 g (0,3 Mol) PCl_3 tropft man 25 g (0,22 Mol) AlEt_3 in 35 ml Hexan. Nach Abklingen der heftigen Reaktion sind 2 Schichten vorhanden. Nach $1\frac{1}{2}$ Std. Rückfluss wird Hexan abdestilliert, 25 g KCl zugegeben und 5 Std. auf 180° erwärmt. Es destilliert kein Produkt ab. Beim Anlegen von Vakuum destillierte ein Produkt (23 g) in die Vorlage, das bei nochmaliger Destillation bei 718 Torr folgende Fraktionen ergab: 1. 70–80°, Hexan + PCl_3 ; 2. 116–128,5°, $\text{EtPCl}_2 + \text{Et}_2\text{PCl}$ (1 g; 1,3%); 3. 128,5–132°, Et_2PCl (15 g; 40,3%). Analyse Fr. 3: Ber. Cl 28,47%, Gef. Cl 30,84%. Die Analyse deutet darauf hin, dass Fraktion 3 noch etwas EtPCl_2 enthält.

SUMMARY

The reaction of $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}$, Et_2NPCl_2 and $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NPCl}_2$ with organoaluminum compounds, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, Et_3Al , Et_2AlCl , EtAlCl_2 and *iso*- Bu_3Al , has been studied. The preparation of dialkylamino-dialkylphosphines, $\text{R}_2\text{PNR}'\text{R}''$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, *Et*, *i*-*Bu*; $\text{R}'\text{R}'' = \text{CH}_3$, *Et*; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$), and bis-dialkylamino-alkylphosphines, $\text{RP}(\text{NR}'_2)_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, *i*-*Bu*, $\text{R}' = \text{CH}_3$), and their reaction with alcohols and PCl_3 is described. The preparation of some unsymmetrical tertiary phosphine oxides, $\text{R}_2\text{R}'\text{P}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, *Et*; $\text{R}' = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) is also reported. In addition, results on the reaction of PCl_3 with Et_3Al and CH_3AlCl_2 are presented.

MONSANTO RESEARCH SA., 8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIV. Mitteilung: J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* 203, 1167 (1964); XIII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* 47, 1448 (1964).
- [2] L. MAIER, *Helv.* 47, 27 (1964).
- [3] PROCTER & GAMBLE Co., Belg. Pat. 615204 (17. 9. 1962).
- [4] L. MAIER, *Angew. Chem.* 71, 574 (1959); G. ERWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE & A. P. LANE, *J. chem. Soc.* 1962, 3984; R. R. HOLMES & R. P. WAGNER, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 357 (1962); N. L. SMITH, *J. org. Chemistry* 28, 863 (1963); K. A. PETROV, V. P. EVDAKOV, K. A. BILEVICH & V. I. CHERNYKH, *Ž. obšč. Chim.* 32, 3065 (1962); *C. A.* 58, 11395e (1963).
- [5] H. H. SISLER & N. L. SMITH, *J. org. Chemistry* 26, 611, 5145 (1961).
- [6] R. SCHLIEBS, D.B.P. 1098940 (1961).
- [7] A. B. BURG & P. J. SLOTA JR., *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1107 (1958).
- [8] K. ISSLEIB & W. SEIDEL, *Chem. Ber.* 92, 2683 (1959).
- [9] E. M. EVLETH JR., L. V. D. FREEMAN & R. I. WAGNER, *J. org. Chemistry* 27, 2192 (1962).
- [10] W. VOSKUIL & J. F. ARENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 82, 302 (1963).
- [11] H. NÖTH & H. J. VETTER, *Chem. Ber.* 96, 1109 (1963).
- [12] L. J. BELLAMY, «The Infrared Spectra of Complex Molecules», John Wiley & Sons, New York 1958.
- [13] R. B. HAREY & J. E. MAYHOOD, *Canad. J. Chemistry* 33, 1552 (1955).
- [14] J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY & R. C. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5715 (1956).

- [15] L. MAIER, *Helv.* 46, 2667 (1963); R. BURGADA, G. MARTIN & G. MAVEL, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 2154.
- [16] J. R. VAN WAZER & L. MAIER, 142nd ACS. Meeting in Atlantic City, N. J., Sept. 1962, Abstract of Papers Seite 25 T, und *J. Amer. chem. Soc.* 86, 811 (1964).
- [17] K. WEYER, Dissertation TH Aachen, 1956.
- [18] L. I. SACHARKIN & O. J. OCHLOBRYSTIN, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 176, 236 (1957); *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Abt. chem. Wiss.* 1958, 1006.

239. Organische Phosphorverbindungen XVI. Reduktion von Phosphinsulfiden zu den entsprechenden dreiwertigen Phosphorverbindungen [1]¹⁾

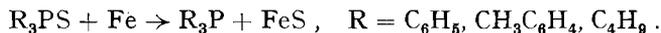
von Ludwig Maier

(6. X. 64)

Tertiäre Phosphinsulfide sind nach neuen Methoden leicht aus Phosphorthiochlorid und aluminiumorganischen Verbindungen [2] oder noch einfacher nach einer abgewandelten FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aus Phosphorthiochlorid, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumtrichlorid [3] [4] darstellbar²⁾. Da tertiäre Phosphine weit grössere Bedeutung besitzen als tertiäre Phosphinsulfide, z. B. als Komplexbildner oder als Ausgangsprodukte in der WITTIG-Synthese [5]³⁾, wurde versucht, letztere durch Reduktion in erstere zu verwandeln.

Tertiäre Phosphinsulfide wurden schon früher zu den entsprechenden tertiären Phosphinen reduziert [4] [5, Seite 97]. Die bisher hierfür verwendeten Reduktionsmittel wie NaH, LiAlH₄, RANEY-Nickel, Natrium und Tributylphosphine [4] [5] sind aber bei Anwendung in grossem Maßstab nicht wirtschaftlich.

Auf der Suche nach einem leicht zugänglichen billigen Reduktionsmittel fanden wir, dass sich hierfür Eisenpulver vorzüglich eignet. (Aktivkohle reduzierte Triphenylphosphinsulfid bei 320° nicht zum Triphenylphosphin).



Man erhitzt einfach eine Mischung von tertiärem Phosphinsulfid mit etwas Überschuss an Eisenpulver $\frac{1}{2}$ bis 3 Std. auf 280 bis 350° und isoliert dann das tertiäre Phosphin entweder durch Destillation oder Extraktion. Die Reduktion verläuft fast quantitativ.

Besitzt das tertiäre Phosphinsulfid eine reaktive Gruppe, die ebenfalls mit Eisen reagiert, wie z. B. Tris-chlorphenyl-phosphinsulfid, so ist Eisenpulver zur Reduktion nicht anwendbar. Diese Verbindungen können jedoch mit hoher Ausbeute mit Tributylphosphin zu den entsprechenden tertiären Phosphinen reduziert werden. Da

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2139.

²⁾ Ref. [4] gibt eine Übersicht über die Darstellungsmethoden von primären, sekundären und tertiären Phosphinsulfiden.

³⁾ Ref. [5] gibt eine Übersicht über Darstellung, Eigenschaften und Anwendung von Phosphinen.