

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. p. ex. résumés du Symposium sur les isothiocyanates (Smolenice, octobre 1964), à paraître.  
 [2] G. EDMAN, *Acta chem. scand.* **4**, 283 (1950).  
 [3] V. p. ex. E. CHERBULIEZ, J. MARZALEK & J. RABINOWITZ, *Helv.* **47**, 1666 (1964).  
 [4] *Organic Syntheses*, Vol. coll. *I*, 165 (1946).  
 [5] S. YONEDA, H. KITANO & K. FUKUI, *Kogyo Kagaku Zasshi* **65**, 1816 (1962).  
 [6] F. BENINGTON, R. D. MORIN, L. C. CLARK & R. P. FOX, *J. org. Chemistry* **23**, 1979 (1958).  
 [7] F. SWARTS, *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **35**, 395 (1898).  
 [8] C. L. JACKSON & W. LOWERY, *Amer. chem. J.* **3**, 250 (1881-1882).  
 [9] C. M. SUTER & A. W. WESTON, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 602 (1941).

## 110. Organische Phosphorverbindungen XVIII

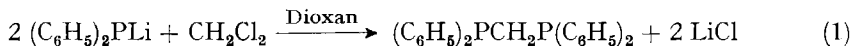
Eine neue Methode zur Knüpfung von P-C-P-Bindungen  
(Darstellung von Di-, Tri- und Tetra-tertiären-Phosphenen) [1]

von Ludwig Maier

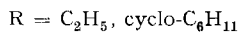
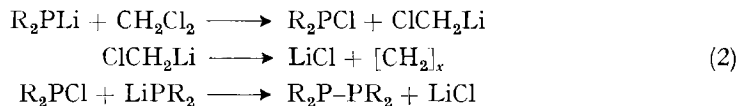
(3. V. 65)

Methoden zur Darstellung von Diphosphenen, die bis vor kurzem noch unbekannt waren, haben in den letzten Jahren intensive Bearbeitung erfahren, und zwar hauptsächlich aus 2 Gründen. Einmal sind Diphosphine ausgezeichnete Chelatliganden und bilden daher sehr stabile Komplexe mit Übergangsmetallsalzen. Diese Eigenschaft wurde zur Stabilisierung von ungewöhnlichen Valenz- und Koordinationszahlen ausgenützt. Zum anderen sind sie Zwischenprodukte zur Darstellung von phosphorenthaltenden, heterocyclischen Ringverbindungen [2]<sup>1)</sup>.

Die bisher beschriebenen Methoden erlauben es zwar, Äthylen- und Alkylen-diphosphine relativ leicht darzustellen [2], aber nur eine einzige Methode, und auch diese nur beschränkt, lässt sich zur Herstellung von Methylen-diphosphenen anwenden, nämlich die Umsetzung von Lithiumdiphenylphosphid mit Methylen-dichlorid in Dioxan (Gl. 1) [2] [3]. Beim Versuch, mittels dieser Reaktion auch



Methylen-bis-(diäthyl- und dicyclohexyl-phosphin) herzustellen, wurde nur Austausch vom Metall am Phosphor gegen Halogen unter Bildung von Polymethylen und Biphosphenen beobachtet, und es konnten keine Methylen-diphosphine isoliert werden<sup>1)</sup> (Gl. 2).



Im folgenden wird nun über eine Methode berichtet, die es erlaubt, auch aliphatisch substituierte Methylen-diphosphine sehr einfach darzustellen.

<sup>1)</sup> Eine Übersicht hierüber findet sich in [2], S. 144.

Erhitzt man tertiäre Phosphine, die Dialkylaminomethyl-Gruppen enthalten, mit primären oder sekundären Phosphinen im geeigneten stöchiometrischen Verhältnis, so entstehen tertiäre Phosphine, die eine, zwei oder mehrere zusammenhängende  $[-P-CH_2-]_x$  Bindungen aufweisen (Gl. 3).



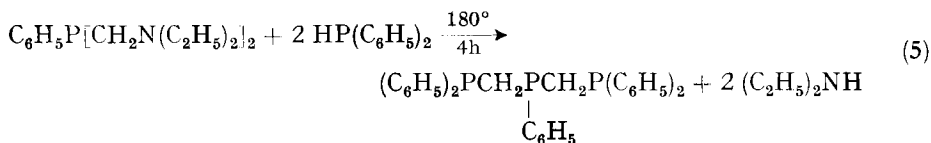
Die als Ausgangsprodukte dienenden Dialkylaminomethylphosphine können, wie in der Literatur beschrieben, aus substituierten oder unsubstituierten Hydroxymethylphosphoniumsalzen und primären oder sek. Aminen [4], oder aus  $PH_3$ , primären oder sek. Phosphinen und N-Hydroxymethyl-alkyl- oder -dialkyl-aminen [5], oder noch einfacher, aus weissem Phosphor und N-Hydroxymethyldialkylaminen [6] erhalten werden.

Methylen-diphosphine erhält man durch Erhitzen von tertiären Phosphinen, die wenigstens eine Dialkylaminomethyl-Gruppe enthalten, mit einem sek. Phosphin im Molverhältnis 1:1 auf 140–170° nach (Gl. 4).



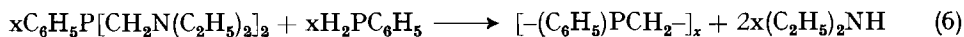
Dass die Reaktion nach Gl. 4 vollständig nach rechts verläuft, dürfte wohl der Entfernung des Amins durch Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch zu danken sein. Damit das Amin leicht aus dem Gemisch entfernt werden kann, wählt man zur Umsetzung nach Gl. 4 ein Phosphin, dessen Siedepunkt über dem des zu erwartenden Amins liegt.

Nach der allgemeinen Gl. 3 ist es auch möglich tritertiäre und tetratertiäre Phosphine herzustellen ([2] S. 152). So wurde Bis-diphenylphosphinomethyl-phenylphosphin durch Erhitzen von Bis-diäthylaminomethyl-phenylphosphin mit Diphenylphosphin im Molverhältnis 1:2 für 4 Std. auf 180° in 65% Ausbeute nach Gl. 5 gebildet.



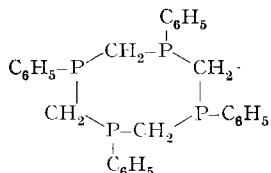
Dieses tritertiäre Phosphin ist sehr oxydationsempfindlich; schon bei Luftzutritt setzt starke Erwärmung ein. Es ist löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Bemerkenswert ist seine hohe thermische Beständigkeit. Eine Probe, die 2 Std. bei 412° unter Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre zum Rückfluss erhitzt wurde, erlitt nur 1,6% Gewichtsverlust. Sonst verhält es sich wie ein tertiäres Phosphin. So konnte bei der Umsetzung mit Schwefel ein kristallines Trisulfid isoliert werden.

Ein tetratertiäres Phosphin erhält man schliesslich, wenn man Bis-diäthylaminomethyl-phenylphosphin mit Phenylphosphin im Molverhältnis 1:1 für 4 Std. auf 140° erhitzt (Gl. 6):



x = 4 und höher.

Durch Extraktion des rohen Reaktionsgemisches mit heissem Alkohol erhält man eine in Alkohol lösliche Fraktion, die bei 125–127° schmilzt. Nach dem Molekulargewicht zu schliessen hat hier  $x$  (in Gl. 6) den Wert 4, d. h. dem Produkt kommt



wahrscheinlich die 8-Ring-Struktur des 1,3,5,7-Tetraphenyl-1,3,5,7-tetraphosphacyclooctans zu. – Das in Alkohol unlösliche Produkt, Smp. 137–139°, dürfte wohl ein höheres Molekulargewicht besitzen. Da sich das Produkt nur sehr wenig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst, konnte sein Molekulargewicht noch nicht ermittelt werden.

Sowohl das cyclische wie auch das offenkettige polymere Phosphin sind sehr oxydationsempfindlich. Beide erwärmen sich bei Luftzutritt. Bemerkenswert ist wieder die thermische Beständigkeit des bei 137–139° schmelzenden Produktes. So erlitt ein Probe, die  $1\frac{3}{4}$  Std. bei 300°/10<sup>-5</sup> Torr zum Rückfluss erhitzt wurde, nur einen Gewichtsverlust von 0,47%. Allerdings muss hierbei eine Strukturänderung eingetreten sein, denn beim Abkühlen wurde der Rückstand nicht wieder fest. Er war selbst nach 3-jährigem Stehen bei Zimmertemperatur noch glasig.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>

(Mitbearbeitet von K. MUNZ und H. PFISTER)

**A. Ausgangsprodukte.** – Tris-diäthylaminomethyl-phosphin war ein Handelsprodukt der ALBRIGHT & WILSON Ltd., Oldbury, Phenylphosphin und Diphenylphosphin wurden durch Reduktion der Chloride C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCl<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCl mit LiAlH<sub>4</sub> in 48- bzw. 78-proz. Ausbeute erhalten. Bis-diäthylaminomethyl-phenylphosphin [5] und Diäthylaminomethyl-diphenylphosphin wurden nach den Angaben einer deutschen Patentschrift hergestellt.

1. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P[CH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (I): Zu einer Lösung aus 24 g (0,8 Mol) CH<sub>2</sub>O (35-proz. wässrige Lösung) und 58,4 g (0,8 Mol) Et<sub>2</sub>NH gibt man unter Stickstoff, Rühren und Eiskühlung innerhalb 1 Min. 44 g (0,4 Mol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PH<sub>2</sub>. Es setzt sofort exotherme Reaktion ein und die Temperatur steigt im Reaktionskolben bis auf 50°. Es bilden sich zwei Schichten. Nach 1 Std. Rühren extrahiert man mit Petroläther, wäscht die Petrolätherschicht mit Wasser, trocknet und destilliert. Man erhält 100 g (90%) rohes I, Sdp. 145–160°/0,5–0,2 Torr, das bei nochmaliger Destillation 94 g (85%) reines I vom Sdp. 136°/0,1 Torr ergibt;  $n_D^{20} = 1,5300$ : <sup>31</sup>P-chem. Verschiebung + 51,3 ppm [Lit. [2]: Sdp. 104–106°/0,05 Torr]. – IR. (in Subst.): Banden bei: 3065 s, 2980 st, 2940 st, 2870 m, 2800 st, 1680 m, 1588 s, 1485 m, 1465 m, 1455 m, 1438 st, 1385 st, 1300 s (breit), 1263 s, 1243 s, 1200 st, 1150 s, 1105 s, 1085 s, 1065 st, 1042 s, 1027 s, 988 s, 915 s, 855 s, 835 s, 808 s (breit), 740 m, 695 st cm<sup>-1</sup>. C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>P (280,39) Ber. N 9,90% Gef. N 9,62%

2. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (II): Aus 6 g (0,2 Mol) CH<sub>2</sub>O (35-proz. wässrige Lösung), 14,6 g (0,2 Mol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH und 37,2 g (0,2 Mol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PH wie bei I. Bei der Destillation erhält man 43,5 g (80%) II vom Sdp. 133–138°/0,3 Torr:  $n_D^{20} = 1,5912$ : <sup>31</sup>P chem. Versch. + 27,8 ppm. – IR. (in Subst.): Banden bei: 3060 m, 2980 st, 2940 m, 2870 m, 2800 st, 1680 s, 1588 m, 1484 st, 1455 m, 1437 sst, 1385 st (1373 sh), 1300 s (breit), 1265 s, 1241 s, 1200 st, 1150 s (breit), 1096 m, 1067 st, 1043 s, 1028 m, 988 s, 915 s, 850 s (breit) (832 sh), 808 s (breit), 740 sst (727 sh), 695 sst cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>NP (271,38) Ber. C 75,24 H 8,17 N 5,16% Gef. C 74,93 H 8,27 N 5,15%

<sup>2)</sup> Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, ausgeführt.

**B. Umsetzung von Diäthylaminomethyl-phosphinen mit Phenyl- und Diphenyl-phosphin.** – 1.  $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2PCH_2P(C_6H_5)_2$  (III): Eine Mischung aus 14,5 g (0,05 Mol) Tris-diäthylaminomethyl-phosphin und 9,3 g (0,05 Mol) Diphenylphosphin wird unter Stickstoff und Rühren 10 Std. auf 140° erhitzt. Hierbei destillieren 1,7 g (45%)  $(C_2H_5)_2NH$  ab (identifiziert durch Sdp. 56–58°/720 Torr und  $n_D^{20} = 1,3850$ ). Der Rückstand liefert bei der Destillation 16 g vom Sdp. 108–200°/1,0 Torr, die bei nochmaliger Destillation neben 5,5 g Ausgangsprodukten (Sdp. 110–142°/1,0 Torr) auch 9 g (40%) III vom Sdp. 142–143°/0,01 Torr ergeben. – IR. (in Subst.): Banden bei: 3060 *m*, 2980 *ss*t, 2940 *m*, 2870 *s*, 2800 *st*, 1678 *s*, 1586, *s*, 1484 *m*, 1455 *m*, 1437 *st*, 1384 *st* (1373 *sh*), 1300 *m* (breit), 1265 *s*, 1242 *s*, 1200 *st*, 1150 *m* (breit), 1097 *m*, 1065 *st*, 1029 *m*, 988 *s*, 915 *s*, 850 *s*, 810 *s*, 790 *ss*t, 775 *m*, 695 *ss*t  $cm^{-1}$ .

$C_{23}H_{36}N_2P_2$  (402,50) Ber. C 68,65 H 9,01 N 6,96% Gef. C 69,64 H 9,02 N 6,84%

2.  $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2P(O)CH_2P(O)(C_6H_5)_2$  (IV): Bei Zugabe von einigen Tropfen von III zu einer konzentrierten  $KMnO_4$ -Lösung in Aceton tritt sofortige Entfärbung und Braunsteinabscheidung ein. Dieser wird abfiltriert und das Produkt nach Abdampfen des Acetons aus Aceton-Petroläther umkristallisiert. Smp. von IV 98–100°. – Die P=O-Absorptionsbande erscheint in IR.-Spektrum (KBr) bei 1182  $cm^{-1}$ .

3.  $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2P(S)CH_2P(S)(C_6H_5)_2$  (V): 7 g (0,0175 Mol) III und 1,1 g (0,035 Mol) Schwefel werden in 25 ml  $CS_2$  20 Min. zum Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des  $CS_2$  scheiden sich beim Stehen Nadeln aus, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert bei 152–152,5° schmelzen. Ausbeute 300 mg. – Die P=S-Bande erscheint im IR.-Spektrum bei 650  $cm^{-1}$  (in KBr).

$C_{23}H_{36}N_2S_2P_2$  (466,6) Ber. C 59,2 H 7,78% Gef. C 59,34 H 7,40%

4.  $C_6H_5[(C_2H_5)_2NCH_2]_2PCH_2P(C_6H_5)_2$  (VI): 20 g (0,071 Mol) I und 13,3 g (0,071 Mol) Diphenylphosphin werden auf 135–145° erwärmt. Nach 6 Std. war die theoretische Menge Diäthylamin (5,2 g) abdestilliert (innerhalb der ersten 2 Std. wurden 77% der theoretischen Menge entwickelt). Ausbeute an VI quantitativ (VI destilliert unter teilweiser Zersetzung bei 180–200°/0,05 Torr). – IR. (in Substanz): Banden bei: 3070 *m*, 2985 *st*, 2940 *m*, 2880 *s*, 2800 *m*, 1585 *m* (1575 *sh*), 1484 *st*, 1455 *s*, 1437 *st*, 1385 *m* (1375 *sh*), 1330 *s*, 1305 *s*, 1266 *s*, 1245 *s*, 1200 *m*, 1180 *s*, 1090 *m*, 1068 *st*, 1026 *m*, 1000 *m* (988 *sh*), 914 *s*, 840 *m* (breit), 805 *s*, 790 *ss*t, 695 *ss*t  $cm^{-1}$ .

$C_{24}H_{29}NP_2$  (393,4) Ber. C 73,26 H 7,43 N 3,56 P 15,75%  
Gef. „ 72,97 „ 7,20 „ 3,37 „ 16,34%

5.  $C_6H_5[(C_2H_5)_2NCH_2]_2P(O)CH_2P(O)(C_6H_5)_2$  (VII): Oxydation von VI mit  $H_2O_2$  gibt nach einer Woche Stehen bei Zimmertemperatur kristallines VII, das bei 183–184,5° schmilzt.

$C_{24}H_{29}NO_2P_2$  (425,4) Ber. C 67,75 H 6,87 P 14,56% Gef. C 68,01 H 6,15 P 14,45%

6.  $C_6H_5[(C_2H_5)_2NCH_2]_2P(S)CH_2P(S)(C_6H_5)_2$  (VIII): 6 g VI und 0,98 g Schwefel reagieren exotherm in 30 ml Benzol. Nach 10 Min. Rühren wird das Benzol abdestilliert. VIII hinterbleibt als Öl, das nicht kristallisierte. – Die P=S-Bande erscheint im IR. bei 640  $cm^{-1}$ .

$C_{24}H_{29}NS_2P_2$  (457,55) Ber. C 62,99 H 6,39 P 13,54% Gef. C 63,01 H 6,60 P 13,23%

7.  $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$  (IX): 13,5 g (0,05 Mol) II und 9,3 g (0,05 Mol)  $(C_6H_5)_2PH$  werden unter Stickstoff etwa 20 Std. auf 180° erhitzt. Hierbei werden 3,3 g (92%) Diäthylamin entwickelt. Der Rückstand wird mit etwas Alkohol versetzt und geschüttelt. Hierbei tritt Kristallisation ein. Die Kristalle werden unter Stickstoff abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert; Smp. 116–117° (Lit. [2]: Smp. 122°), Ausbeute 6 g (31%). IX ist sehr oxydationsempfindlich. So entsteht schon bei der Bestimmung des Smp. im offenen Röhrchen das Dioxid vom Smp. 181–183°. (Lit. [7]: Smp. 183°).  $^{31}P$  chem. Versch. (in Aceton) + 23,6 ppm. – IR. (in KBr): Banden bei: 3070 *m*, 2930 *s*, 1595 *m*, 1490 *m*, 1445 *st*, 1400 *s*, 1335 *s*, 1317 *s*, 1226 *m* (1192 und 1182: P=O-Verunreinigung), 1130 *st*, 1071 *s*, 1025 *s*, 960 *st*, 860 *s*, 755 *st* (745 *sh*), 730 *st*, 695 *ss*t  $cm^{-1}$ .

$C_{25}H_{22}P_3$  (384,38) Ber. C 78,11 H 5,77% Gef. C 78,66 H 5,67%

8.  $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)CH_2P(C_6H_5)_2$  (X): Beim Erhitzen von 20 g (0,071 Mol) I und 26,6 g Diphenylphosphin auf 180° unter  $N_2$  und Rühren für 4 Std. destillieren 8,5 g (81,5%) Diäthylamin ab (bei weiterem 8-stdg. Erhitzen entwickelten sich noch weitere 0,5 g Amin). Der Rückstand kristallisiert nach einiger Zeit beim Stehen bei Zimmertemperatur. Er wird mit etwas Alkohol

versetzt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 23,5 g (65%) X. Zur Analyse wird ein Teil aus Alkohol umkristallisiert: Smp. 107–110°. X ist sehr oxydationsempfindlich.

$C_{32}H_{29}P_2$  (506,48) Ber. C 75,88 H 5,77 P 18,34% Gef. C 76,20 H 5,33 P 17,40%

*Thermische Beständigkeit von X:* 555,2 mg werden im Hochvakuum erhitzt. Hierbei setzt bei 135–140°/10<sup>-5</sup> Torr Sublimation ein. Bei 166° war nach 1½ Std. alles sublimiert. Deshalb wurde die Apparatur mit N<sub>2</sub> gefüllt und das Produkt unter Normaldruck erhitzt. Zunächst wurde das Produkt 1¾ Std. auf 304–340° erhitzt. Es wurde ein viskoses braunes Öl erhalten das bei weiterem Erhitzen bei 412° unter Rückfluss kochte. Nach 2 Std. bei 412° wurde die Probe erkalten gelassen und gewogen. Es war ein Gewichtsverlust von 9 mg (1,6%) eingetreten. Nach 25 Tagen Stehen bei Zimmertemperatur war die Probe wieder vollständig kristallisiert.

9.  $(C_6H_5)_2P(S)CH_2P(S)(C_6H_5)CH_2P(S)(C_6H_5)_2$  (XI): 3,3 g X und 1,1 g Schwefel werden in 15 ml Benzol (exotherme Reaktion) 1 Std. auf 50° erwärmt. Dann wird von etwas ungelöstem Schwefel abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 2 g (40%) reines XI vom Smp. 173–174,5°.

$C_{32}H_{29}S_3P_3$  (602,66) Ber. C 63,77 H 4,85 S 15,96% Gef. C 63,57 H 4,91 S 15,88%

10.  $[-(C_6H_5)PCH_2-]_x$  (XII): 20 g (0,071 Mol) I und 7,9 g (0,071 Mol) Phenylphosphin werden unter N<sub>2</sub> auf 140° erhitzt. Nach 4 Std. waren 10,2 g (theor. 10,4 g) Diäthylamin abdestilliert. Der Rückstand wird nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur fest. Nach Zugabe von wenig Alkohol wird abfiltriert und der Rückstand (17 g; 97,5%) im Vakuum getrocknet, Smp. 99–125°. Nun wird der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert. Dabei geht ein Teil in Lösung. Aus dem Alkohol-extrakt gewinnt man durch Kühlen 3,7 g vom Smp. 125–127°. Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol: 500; 519; berechnet für  $[-(C_6H_5)PCH_2-]_4$  488,42. – IR. (in KBr): Banden bei: 3060 *m*, 2930 *s*, 1583 *m*, 1483 *m*, 1436 *st*, 1386 *s*, 1347 *ss*, 1329 *ss*, 1305 *ss*, 1180 *s*, 1155 *s*, 1128 *s*, 1095 *ss*, 1070 *s*, 1026 *m*, 1000 *m*, 960 *m* (breit), 788 *st*, 691 *st*, 642 *s* cm<sup>-1</sup>.

$[C_7H_7P]_x$  (122,10) Ber. C 68,85 H 5,78 P 25,37% Gef. C 67,33 H 5,57 P 27,15%

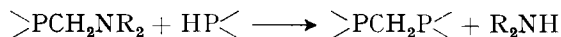
Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet: 9,5 g (54,7%), Smp. 137–139°.

$[C_7H_7P]_x$  (122,10) Ber. C 68,85 H 5,78% Gef. C 70,21 H 6,33%

Erhitzen des bei 137–139° schmelzenden Produktes auf 300°/10<sup>-5</sup> Torr ergab starken Rückfluss des Produktes und nach 1¾ Std. einen Gewichtsverlust von 0,47%. Nach dem Abkühlen waren im Erhitzungsgefäß, das während des Erhitzens senkrecht in einem Metallbad stand, 4 Zonen vorhanden: a) 8 cm über der Oberfläche des Metallbades: sehr wenig weisse Substanz, Smp. 105–106° (Erweichungspunkt 101°); b) 6 cm über der Oberfläche des Metallbades: ziemlich viel weisse bis gelbliche Substanz, Smp. 106–109° (Erweichungspunkt 104°); c) 2,5 cm über der Oberfläche des Metallbades: dünner, weisser Beschlag, Smp. 99–100° (Erweichungspunkt 93°); d) in der Eintauchzone: glasiger Rückstand, der nach 3 Jahren noch nicht kristallin war.

#### SUMMARY

Tertiary phosphines containing dialkylaminomethylgroups condense readily at elevated temperature (~160°) with compounds containing a P-H bond, with the formation of P-C-P bonds according to the general equation:



By applying different degrees of substitution and stoichiometric ratios of the two reactants, di-, tri-, tetra-, and poly-tertiary phosphines have been prepared. Some properties of these products are described. In particular, the high thermal stability of bis-diphenyl-phosphinomethyl-phenylphosphine,  $(Ph_2PCH_2)_2PPh$ , and of the products consisting of phenylphosphinomethyl units,  $[-(Ph)PCH_2-]_x$ , is noted.

MONSANTO RESEARCH SA., 8045 Zürich,  
Binzstrasse 39

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XVII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* **48**, 133 (1965).  
[2] L. MAIER, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines in «Progress in Inorganic Chemistry», editor F. A. COTTON, Interscience Publ. Inc., New York, N.Y. 1963, Vol. V, Seite 27.  
[3] K. ISSLEIB & D. W. MÜLLER, *Chem. Ber.* **92**, 3175 (1959).  
[4] H. COATES & P. A. T. HOYE, *Brit. Pat.* 842593 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 4363c (1961).  
[5] H. COATES & P. A. T. HOYE, DPA 1096905 (1961).  
[6] L. MAIER, Veröffentlichung in Vorbereitung.  
[7] K. ISSLEIB & L. BALDAUF, *Pharm. Zentralhalle* **99**, 329 (1960).

## 111. Flotation und Koordinationschemie. Über eine Methode zur Anreicherung von $\text{Ga}^{3+}$

von H. Seiler und H. Erlenmeyer

(5. V. 65)

Die Vorstellung, dass die spezifische Adsorption einer Ligandstruktur aufweisenden Verbindung an den Grenzflächen eines Minerals mit den heterogenen Gleichgewichten zusammenhängt, die ein im Mineral vorhandenes Kation mit einem solchen Liganden auszubilden vermag, hatte früher [1] zu der Untersuchung der Flotation von Mineralien mit Oxin einerseits und mit 4-Hydroxybenzthiazol andererseits als Sammler, d. h. als spezifisch die Grenzfläche des Minerals besetzender Verbindung, geführt.

Die beiden Reagentien zeigen analytische Unterschiede, indem wohl Oxin, aber nicht 4-Hydroxybenzthiazol, mit Ionen wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  schwerlösliche Niederschläge ergibt, während bei anderen Ionen, z. B.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , durch beide Verbindungen schwerlösliche Ausfällungen erzielt werden. Bei Flotationsversuchen wurde eine sammelnde Wirkung der beiden Verbindungen entsprechend diesen analytischen Gegebenheiten nur bei den Mineralien beobachtet, deren Kationen schwerlösliche Niederschläge ergeben.

Wie MERRIT [2] und IRVING [3] zeigten, bilden in 2-Stellung substituierte 8-Hydroxychinoline keine unlöslichen Chelate mit  $\text{Al}^{3+}$ , wohl aber mit anderen Ionen wie  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  1).

Die Vermutung, dass bei der Ausfällung der bei der Aufarbeitung von Aluminiummineralien anfallenden Aluminat-Laugen, die nach analytischen Untersuchungen ca. 0,2% Gallium enthalten, jene Partikel, die besonders Gallium-Ionen in der Grenzfläche aufweisen, von der Mehrheit der vorwiegend mit Aluminium-Ionen besetzten Partikeln verschieden sind, hat uns dazu geführt zu prüfen, ob zu dem komplexchemisch verschiedenen Verhalten der Ionen von Aluminium und Gallium gegenüber 2-Methyl-8-hydroxy-chinolin eine Entsprechung in Flotationsversuchen zu ermitteln ist.

1) Der Unterschied ist vermutlich durch die sehr verschiedenen Ionenradien von  $\text{Al}^{3+}$  einerseits und den übrigen Ionen andererseits und die damit gegebene Möglichkeit von sterischer Störung des Liganden bedingt.