

## 177. Organische Phosphorverbindungen XXVIII.

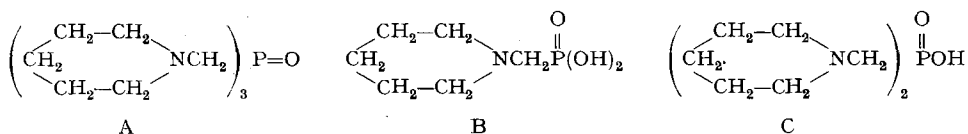
Die  $\alpha$ -Aminoalkylierung von elementarem weissem Phosphor.Eine einfache Methode zur Darstellung von tertiären Phosphinoxiden, Phosphinsäuren und Phosphonsäuren [1]<sup>1)</sup>

von Ludwig Maier

(13. I. 67)

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Reaktionen des elementaren Phosphors [1] [2] untersuchten wir nun die Möglichkeit der  $\alpha$ -Aminoalkylierung von weissem Phosphor mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen [3]. Wir hofften hierbei, tertiäre Phosphinoxide, die in neuerer Zeit technische Bedeutung als oberflächenaktive Substanzen erlangt haben [4], in einer Stufe aus billigem Ausgangsmaterial zu erhalten. Im folgenden beschreiben wir zunächst die Reaktion von weissem Phosphor mit Formaldehyd und sekundären Aminen. In weiteren Publikationen wird dann über die Reaktion von weissem Phosphor mit weiteren Aldehyden und primären oder sekundären Aminen berichtet.

**A. Die  $\alpha$ -Aminoalkylierung von weissem Phosphor mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen.** – Erwärmt man eine Mischung von weissem Phosphor, Formaldehyd und Piperidin in Alkohol/Wasser auf 70°, so wird der weisse Phosphor in etwa 9 Std. vollständig verbraucht, und man erhält als Reaktionsprodukte hauptsächlich Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid (A), Piperidinomethyl-phosphonsäure (B) und Bis(piperidinomethyl)-phosphinsäure (C). Daneben wurden im <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum



noch 5 andere Produkte nachgewiesen (zusammen ~15% des eingesetzten Phosphors), die noch nicht alle identifiziert werden konnten. Wie die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, steigt die Ausbeute an Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid von 30 auf 37,5%, wenn man das Verhältnis von Grammatom Phosphor zu N-Hydroxymethyl-piperidin von 1:2,25 auf 1:2,5 erhöht. Unerwarteterweise nimmt die Ausbeute an Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid bei weiterer Erhöhung des Verhältnisses von Phosphor zu N-Hydroxymethyl-piperidin auf 1:3 und 1:3,5 wieder ab (Tab. 1).

Die Ausbeuteabhängigkeit von Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid von der Menge des zugesetzten Alkohols wurde ebenfalls kurz untersucht. Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, scheint keine oder nur eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute von der Konzentration der Reaktionspartner zu bestehen (Tab. 2).

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der GDCh-Versammlung im September 1967 in Berlin, und auf der Sommer-versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft im Sept. 1967 in Schaffhausen.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Ausbeute von Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid vom Verhältnis der Reaktionspartner in Alkohol/Wasser bei 70°*  
(Es wurden jeweils 15 g weisser Phosphor, 60 ml H<sub>2</sub>O und 150 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH verwendet)

Vers.	Verhältnis P:CH <sub>2</sub> O:HNC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an reinem Phosphinoxid in % (ber. auf eingesetzten P <sub>w</sub> )	
1	1:2,25:2,25	9	29,94	
2	1:2,5:2,5	9	37,5	
3	1:3:3	6,5	31,45	
4	1:3,3:3,5	9	26,6	
5	1:2,25:2,25	60 H <sub>2</sub> O + 150 ml CH <sub>3</sub> CN	3	16,8
6	1:2,5:2,5	60 H <sub>2</sub> O + 150 ml CH <sub>3</sub> CN	2,75	32,6

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Ausbeute von Tris(piperinomethyl)-phosphinoxid von der Konzentration der Reaktionspartner in Alkohol/Wasser bei 70° bei einem Verhältnis der Reaktionspartner von P<sub>w</sub>:  
CH<sub>2</sub>O:HNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> = 1:2,5:2,5*  
(Es wurden jeweils 15 g weisser Phosphor verwendet)

Vers.	Lösungsmittelgemisch	Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an reinem Phosphinoxid in % (ber. auf eingesetzten P <sub>w</sub> )
1	60 ml H <sub>2</sub> O + 75 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12	35,7
2	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9	37,5
3	60 ml H <sub>2</sub> O + 300 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10	34,5

Während die Phosphinoxidausbeute kaum von der Reaktionstemperatur abhängig ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit, wie erwartet, bei 80° etwa 5mal schneller als bei 50° (Tab. 3). Gleichzeitig ändert sich auch das Verhältnis der zusätzlich gebildeten Phosphon- und Phosphinsäure.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Phosphinoxidausbeute von der Temperatur in der Reaktion P<sub>w</sub>:CH<sub>2</sub>O:C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH = 1:2,5:2,5*  
(in H<sub>2</sub>O-Äthanol)

Vers.	Temp. °C	Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an Phosphinoxid in %
1	50	40	40,8
2	82	8	42,5

Ein weiterer Faktor der die Phosphinoxidausbeute stark beeinflusst ist der pH der Reaktionslösung (Tab. 4).

In der unkontrollierten Reaktion sinkt der pH sehr rasch von 11 auf 8 ab und bleibt nach Erreichen des Neutralpunktes ziemlich konstant (Fig. 1). Der starke pH-Abfall wird wohl durch die Bildung der Piperidinomethyl-phosphonsäure und der Bis(piperidinomethyl)-phosphinsäure verursacht. Da diese Säuren Betaine bilden, vermeiden sie ein Sauerwerden der Reaktionslösung.

Beim pH 10 (Tab. 4, Vers. 2) ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross. Die Phosphinoxidausbeute ist jedoch sehr gering. Unter diesen Bedingungen entsteht die MANNICH-Base «Methylen-bis(piperidin)» als Hauptprodukt. Wird der pH der Lösung

Tabelle 4. Abhängigkeit der Phosphinoxidausbeute vom pH der Lösung in der Reaktion  $P_w:CH_2O:C_5H_{10}NH = 1:2,5:2,5$   
(in  $H_2O$ -Äthanol)

Vers.	pH	Temp. °C	Reaktionszeit in Std.	$(C_5H_{10}NCH_2)_3P=O$ Ausbeute in %
1	11–7 a)	82	8	42,5
2	10 b)	82	1,5	4,1
3	7 b)	85	6	41,2
4	6 c)	85	11	11,2
5	4 c)	85	57	Reaktion unvollständig

a) unkontrollierte Reaktion

b) mit NaOH eingestellt

c) mit Essigsäure eingestellt

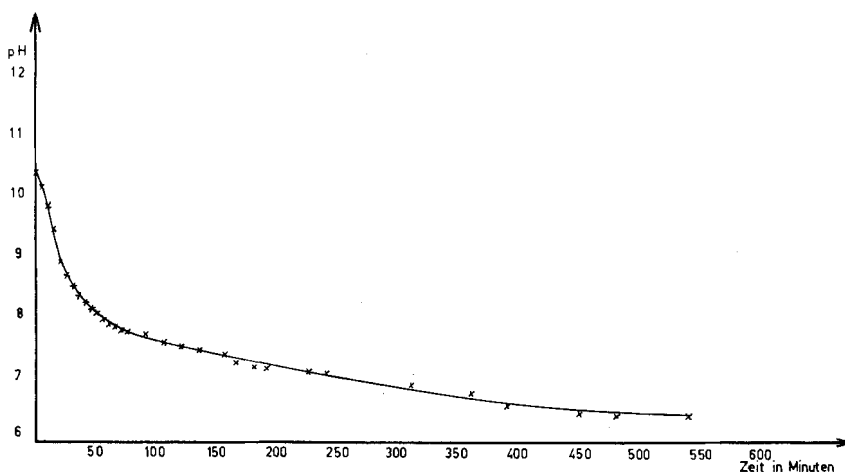


Fig. 1. pH-Verlauf bei der Darstellung von  $(C_5H_{10}NCH_2)_3P=O$  in der Reaktion  $P_w:CH_2O:C_5H_{10}NH = 1:2,5:2,5$   
(in 60 ml  $H_2O$  und 75 ml  $C_2H_5OH$  mit 15 g  $P_w$ , Tab. 4, Vers. 1)

von vornherein auf den Neutralpunkt eingestellt (Tab. 4, Vers. 3), so ist sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Ausbeute an Phosphinoxid etwa gleich wie in der unkontrollierten Reaktion. Unter sauren Bedingungen schliesslich sinkt sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Phosphinoxidausbeute stark ab (Vers. 4 und 5 in Tab. 4). Es ist daher am günstigsten, die Reaktion ohne Zufügung von Säuren oder Basen ablaufen zu lassen.

Als letzte Variante wurde schliesslich noch die Ausbeuteabhängigkeit des Phosphinoxides vom Lösungsmittel bestimmt (Tab. 5).

Die Reaktion ist in Wasser am schnellsten zu Ende, die Ausbeute an Phosphinoxid (A) ist aber nur 13% (Vers. 8). Die höchste Ausbeute an A wird erhalten, wenn man bei einem Verhältnis von  $P:C_5H_{10}NCH_2OH = 0,5:1,25$  60 ml  $H_2O$  und 150 ml Äthylalkohol verwendet (37,5%, Vers. 10, Tab. 5). Bei Benützung von Methanol (Vers. 12), Isopropanol (Vers. 13), Butanol (Vers. 14) oder Tetrahydrofuran (THF)

(Vers. 15)<sup>2)</sup> anstatt von Äthylalkohol ist die Ausbeute an A kleiner. Bei Verwendung von Paraformaldehyd und Alkohol als Lösungsmittel (ohne Wasser, Vers. 11), verläuft die Reaktion zwar langsamer, aber A wird in guter Ausbeute erhalten (32%). Die Isolierung von A ist in diesem Fall besonders einfach. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das Gemisch in Wasser aufgeschwemmt. Hierbei scheidet sich A, das in Wasser schwer löslich ist (Löslichkeit von A: 0,79 g in 100 ml H<sub>2</sub>O bei 20°), an der Oberfläche als Festkörper ab und kann durch Filtration direkt erhalten werden.

Tabelle 5. *Abhängigkeit der Ausbeute von Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid vom Lösungsmittel bei einem Verhältnis der Reaktionspartner von P<sub>w</sub>:CH<sub>2</sub>O:HNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> = 1:2,5:2,5 bei 70°*  
(Es wurden jeweils 15 g weisser Phosphor verwendet)

Vers.	Lösungsmittelgemisch	Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an reinem Phosphinoxid in % (ber. auf eingesetzten P <sub>w</sub> )
8	60 ml H <sub>2</sub> O	1,5 <sup>a)</sup>	13,3
9	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml CH <sub>3</sub> CN	2,75	32,6
10	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9	37,5
11	– 200 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>b)</sup>	14	32,2
12	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml CH <sub>3</sub> OH	9	19,4
13	60 ml H <sub>2</sub> O + 200 ml <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10	17,4
14	60 ml H <sub>2</sub> O + 200 ml <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	10	21,4
15	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml THF	12	23,0 <sup>c)</sup>
16	– 200 ml THF <sup>b)</sup>	20	Reaktion unvollständig (P <sub>w</sub> wird nicht ganz verbr.)
17	60 ml H <sub>2</sub> O + 70 ml Et <sub>3</sub> N + 150 ml EtOH	3,5 <sup>d)</sup>	24,2
18	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	13	Reaktion unvollständig (P <sub>w</sub> wird nicht ganz verbr.)
19	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	18	2,4
20	60 ml H <sub>2</sub> O + 150 ml Aceton	12	10

a) bei 90°

b) Paraformaldehyd

c) daneben wurden noch 3,7% Tris(piperidinomethyl)-phosphin, chem. Versch. (in Tetrahydrofuran) + 62,7 ppm, NMR.-spektroskopisch nachgewiesen

d) der pH sinkt im Laufe der Reaktion von 9,7 auf 8,1 ab

Geringe Ausbeuten an A wurden in Tetrahydrofuran (ohne Wasser, Vers. 16), Wasser-Benzol (Vers. 18), Wasser-Dimethylsulfoxid (Vers. 19) und Wasser-Aceton (Vers. 20) erhalten. Nach dem <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum zu schliessen, wurde in Wasser-Dimethylsulfoxid die Phosphonsäure B in etwa 36% und die Phosphinsäure C in etwa 25% (berechnet auf eingesetzten Phosphor) gebildet.

Bei der Umsetzung des weissen Phosphors mit N-Hydroxymethyl-diäthylamin in Wasser wurde neben Tris(diäthylaminomethyl)-phosphinoxid(18%) auch das tertiäre Phosphin, Tris(diäthylaminomethyl)-phosphin, (5,1%) und das sekundäre Phosphin, Bis(diäthylaminomethyl)-phosphin, im <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum nachgewiesen. Wegen der guten Wasserlöslichkeit des Tris(diäthylaminomethyl)-phosphinoxids ist die Isolierung dieses Produktes in diesem Falle sehr erschwert.

<sup>2)</sup> In THF-H<sub>2</sub>O wurde auch noch Tris(piperidinomethyl)-phosphin <sup>31</sup>P-NMR.-spektroskopisch nachgewiesen (chem. Versch. + 62,7 ppm).

Auch Tris(morpholinomethyl)-phosphinoxid wurde in etwas niedrigerer Ausbeute isoliert (20%), was gleichfalls auf die gute Wasserlöslichkeit dieses Oxides zurückzuführen sein dürfte.

Überraschenderweise wurde bei der Umsetzung von weissem Phosphor mit N-Hydroxymethyl-dimethylamin in wässriger Phase keine Reaktion beobachtet. Dieser Befund ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der angewandten Temperatur (90°)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OH}$  unbeständig war und in die Komponenten zerfiel, die für sich ja nicht mit weissem Phosphor reagieren. Setzt man dem Reaktionsgemisch dagegen 150 ml Alkohol zu (bei 15 g weissem Phosphor, Reaktionstemperatur 70°), so erhält man Tris(dimethylaminomethyl)-phosphinoxid in ausgezeichneter Ausbeute (44,6% bezogen auf eingesetzten Phosphor). Dass aber auch hier das N-Hydroxymethyl-dimethylamin das reagierende Agens ist, und nicht etwa das O,N-Acetal  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , konnte durch einen unabhängigen Versuch bestätigt werden. Das O,N-Acetal reagiert nämlich unter den angewandten Bedingungen nicht mit weissem Phosphor.

Tabelle 6. *Physikalische Daten einiger Tris(dialkylaminomethyl)-phosphinoxide*  $(\text{RR}'\text{NCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$

R	R'	Smp. °C	Ober- flächen- spannung (dyn cm <sup>-1</sup> ), 0,1-proz. H <sub>2</sub> O-Lösg.	Löslichkeit in 100 ml H <sub>2</sub> O in Gramm (°C)	<sup>31</sup> P-chem. Versch. in ppm (85-proz. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> als Ref.)	Aus- beute (%)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,4– 74,2			– 43,2	(in Benzol) 18
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –		119 –120	44,5	0,795 (22)	– 51,0 ± 0,5	(in EtOH) 37–42
–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –		160 –161,3	65,7	213,0 (19,8)	– 50,6	(in H <sub>2</sub> O) 20,3
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	154 –157	58	91,03 (20)	– 48,5 ± 0,2	(in EtOH) 44,6
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	214 –215				3,2
–(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> –		150,5–153	52	26,843 (18,5)	– 48,4 <sup>a)</sup>	(in EtOH) <sup>a)</sup> 35
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	– 1 –– 0,5			– 43,5	22

<sup>a)</sup> – 45,8 ppm (in H<sub>2</sub>O)

Einige physikalische Daten der bisher rein erhaltenen Tris (dialkylaminomethyl)-phosphinoxide sind in Tab. 6 zusammengefasst. Die Absorptionsfrequenzen im Infrarot (von 3000 bis 400 cm<sup>-1</sup>) sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Nach THOMAS & CHITTENDEN [5] lässt sich die Absorptionsfrequenz der Phosphorylgruppe (P=O) nach folgender Gleichung berechnen:

$$\nu_{\text{P}=\text{O}} = 930 + 40 \sum \pi,$$

wobei  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  die Frequenz der Phosphorylbande in cm<sup>-1</sup> ist und  $\pi$  die induktiven Phosphor- oder  $\pi$ -Konstanten sind. Der Wert der  $\pi$ -Konstanten wird dabei fast ausschliesslich durch jene Atome, die direkt an Phosphor gebunden sind, bestimmt. Da bei allen Tris(dialkylaminomethyl)-phosphinoxiden ausschliesslich CH<sub>2</sub>-Gruppen direkt an die (P=O)-Gruppe gebunden sind, sollten sie deshalb auch gleiche (P=O)-Absorptionsfrequenz zeigen. Bei Verwendung des Literaturwertes [5] der  $\pi$ -Konstanten für die CH<sub>2</sub>-Gruppe von 2,0 errechnet sich nach obiger Gleichung eine (P=O)-Absorptionsfrequenz von 1170 cm<sup>-1</sup>. Die von uns gefundenen Werte für P=O (s. Tab. 7) liegen zwischen 1157 und 1171 cm<sup>-1</sup>, was gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt.

Tabelle 7. Absorptionsbanden der Tris(dialkylaminomethyl)-phosphinoxide im Infrarot-Spektrum, als KBr Pressling [in  $\text{cm}^{-1}$ ]<sup>a)</sup>

[[ $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ ] <sub>3</sub> P=O		$\left(\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NCH}_2 \end{array} \right)_3 \text{PO}$		$\left(\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NCH}_2 \end{array} \right)_3 \text{P=O}$		$\left(\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NCH}_2 \end{array} \right)_3 \text{P=O}$		$(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P=O}$	
2976	<i>m</i>	2963	<i>m</i>	2967	<i>ss</i>			2955	<i>ss</i>
2974	<i>st</i>	2930	<i>m</i>	2933	<i>st</i>	2933	<i>ss</i>	2920	<i>st</i>
2940	<i>ss</i>	2889	<i>m</i>	2909	<i>m</i>			2855	<i>st</i>
2870	<i>m</i>	2857	<i>st</i>	2878	<i>m</i>	2857	<i>st</i>	2790	<i>ss</i>
2817	<i>ss</i>	2807	<i>st</i>	2837	<i>s</i>	2789	<i>st</i>	1455	<i>st</i> ( <i>sh</i> 1468)
2770	<i>ss</i>	2747	<i>s</i>	2778	<i>ss</i>	2751	<i>st</i>	1422	<i>m</i>
2730	<i>m</i>	2700	<i>s</i>	2694	<i>m</i>	2717	<i>m</i>	1384	<i>st</i>
				2674	<i>s</i>	2688	<i>s</i>	1370	<i>st</i>
2500	<i>ss</i>			2628	<i>s</i>			1342	<i>m</i>
				2572	<i>ss</i>			1293	<i>m</i>
1667	<i>s</i>			1672	<i>s</i>	1647	<i>ss</i>	1247	<i>ss</i>
1466	<i>m</i>	1451	<i>m</i>	1479	<i>s</i>	1471	<i>s</i>	1200	<i>st</i>
1445	<i>st</i>	1422	<i>s</i>	1460	<i>s</i>	1456	<i>m</i>	1171	<i>st</i>
1410	<i>m</i>			1422	<i>m</i>	1443	<i>m</i>	1140	<i>ss</i>
1311	<i>m</i>	1374	<i>s</i>	1357	<i>m</i>	1422	<i>s</i>	1103	<i>m</i>
								1090	<i>m</i>
1258	<i>ss</i>			1292	<i>st</i>	1387	<i>m</i>	1065	<i>st</i>
1185	<i>st</i>	1314	<i>m</i>	1253	<i>ss</i>	1351	<i>s</i>	1043	<i>m</i>
1157	<i>ss</i>	1307	<i>ss</i>	1229	<i>m</i>	1302	<i>m</i>	990	<i>s</i>
1134	<i>ss</i>	1289	<i>st</i>	1198	<i>st</i>	1267	<i>m</i>	976	<i>s</i>
1124	<i>ss</i> ( <i>sh</i> )								
1104	<i>m</i>	1258	<i>st</i>	1159	<i>ss</i>	1244	<i>m</i>	914	<i>s</i>
1042	<i>ss</i>	1235	<i>s</i>	1143	<i>st</i>	1202	<i>s</i>	858	<i>st</i>
917,4	<i>s</i> ( <i>sh</i> )	1222	<i>ss</i>	1114	<i>ss</i>	1179	<i>s</i>	812	<i>s</i>
892,9	<i>m</i>			1101	<i>st</i>	1161	<i>st</i>	782	<i>st</i> ( <i>sh</i> 750)
870,4	<i>st</i>	1167	<i>ss</i>	1036	<i>ss</i>	1143	<i>ss</i>	660	<i>s</i>
849,4	<i>ss</i>	1133	<i>st</i>	965,4	<i>s</i>	1119	<i>st</i>		
760	<i>m</i>	1116	<i>ss</i>	904,6	<i>m</i>	1105	<i>ss</i>		
549,5	<i>ss</i>	1110	<i>ss</i>	886,5	<i>s</i>	1065	<i>m</i>		
490,5	<i>ss</i> ( <i>br</i> )	1071	<i>m</i>	862,1	<i>ss</i>	1041	<i>m</i>		
		1035	<i>s</i>	790,5	<i>s</i>	998,2	<i>s</i>		
		1010	<i>st</i>	765,9	<i>m</i>	966,4	<i>ss</i>		
		937,0	<i>s</i>	608,3	<i>m</i>	932,8	<i>ss</i>		
		924,1	<i>ss</i>	431,0	<i>ss</i> ( <i>br</i> )	920,4	<i>ss</i>		
		865,1	<i>ss</i>	418,4	<i>m</i>	879,7	<i>s</i>		
		848,4	<i>m</i>			862,1	<i>st</i>		
		798,1	<i>st</i>			850,7	<i>st</i> ( <i>br</i> )		
		756,0	<i>s</i>			808,5	<i>ss</i>		
		622,4	<i>m</i>			748,8	<i>ss</i>		
						755,4	<i>m</i>		
						575,4	<i>s</i>		
						484,4	<i>st</i> ( <i>br</i> )		
						479,6	<i>st</i>		
		615,8	<i>s</i>						
		511,2	<i>s</i>						
		502,5	<i>s</i>						
		487,8	<i>s</i>						
		475,3	<i>ss</i>						

<sup>a)</sup> *ss* = sehr schwach, *s* = schwach, *m* = mittel, *st* = stark, *ss* = sehr stark, *sh* = Schulter, *br* = breit

Tabelle 8. Protonenresonanzspektren einiger Tris(dialkylaminomethyl)-phosphinoxide (s. Fig. 2)

Verbindung	H <sub>α</sub>		H <sub>β</sub>		H <sub>γ</sub>		Multiplizität (in cps)	Intensität	Multiplizität (in cps)	Multiplizität (in cps)	Intensität	Multiplizität (in cps)
	τ <sup>a)</sup>	Multiplizität (in cps)	τ <sup>a)</sup>	Multiplizität (in cps)	τ <sup>a)</sup>	Multiplizität (in cps)						
A	7,22	2	7	7,62	18	1						
B	7,14	2	7	7,34	12b)	4	7	9,03	18,8	3		7
C	7,02	2	7,2	7,32	12,0	Multipliett	Multipliett	8,26	12,2	Multipliett		Multipliett
D	7,23	2	7,0	7,58-7,33 (breit)	12	Multipliett	Multipliett	8,75-8,25 (breit)	12,2	Multipliett		Multipliett
E	7,18	2	7,1	7,37	12,3	Multipliett	Multipliett	6,34	12	Multipliett		Multipliett
F	6,84	2	6,7	7,5-7,0 (breit)	6,65	Multipliett	Multipliett	9,17-8,17 (breit)	60	Multipliett		Multipliett

a) Zentrum der Resonanz ist in τ-Werten, d. h. in ppm mit τ = 10,00 für (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si angegeben.

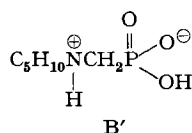
b) Die H<sub>α</sub> und H<sub>β</sub> überlagern sich etwas (s. Fig. 2) und geben bei der Integration zusammen 18 H. Sie verhalten sich aber etwa wie 1:2.

c) Spektrum zeigt ausserdem eine Verunreinigung bei τ = 5,94 (Dublett, J = 4 cps).

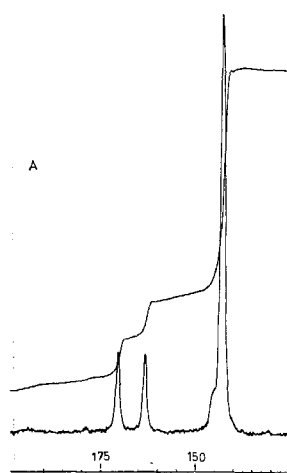
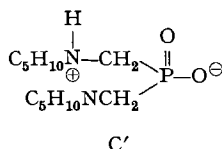
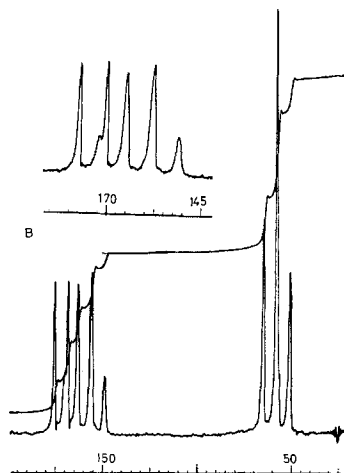
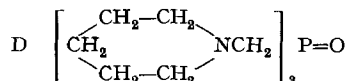
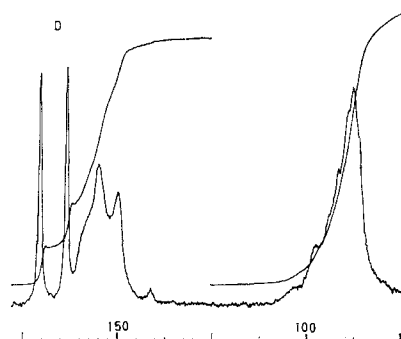
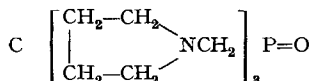
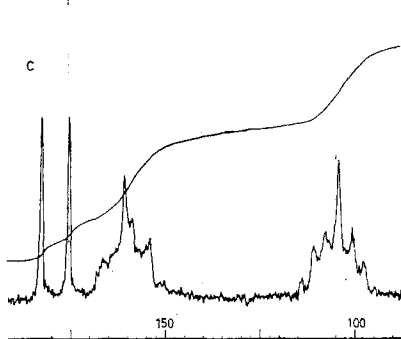
Daneben tritt immer noch eine zweite scharfe Bande zwischen 1133 und 1143  $\text{cm}^{-1}$  auf, die wahrscheinlich ebenfalls der (O=P)-Absorption zuzuordnen ist.

Im Protonenresonanzspektrum zeigen alle Tris(dialkylaminomethyl)-phosphin-oxide für die an die Phosphoratome gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{\text{PH}} = 7$  bis 7,2 cps (Fig. 2). Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Die Phosphon- und Phosphinsäuren können im Reaktionsgemisch nicht ohne weiteres titriert werden, da sie als Betaine vorliegen:



und

A  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$ B  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_3\text{P}=\text{O}$ 



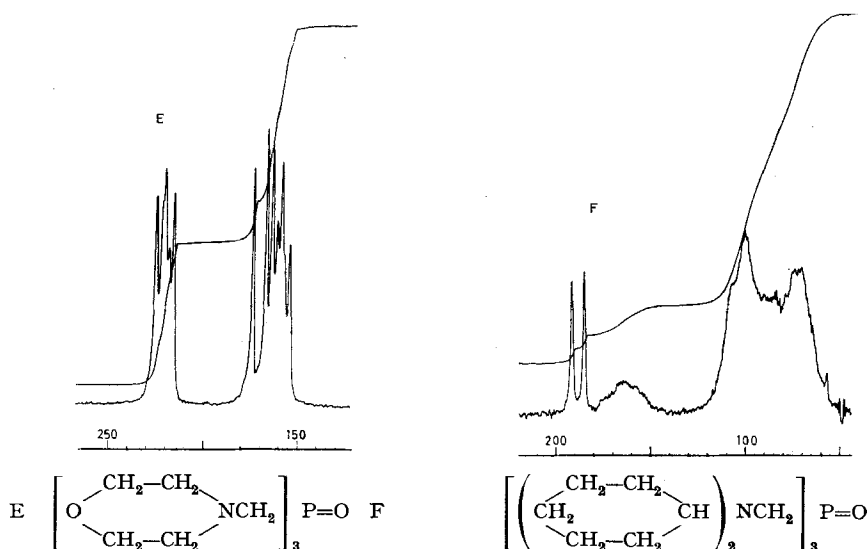
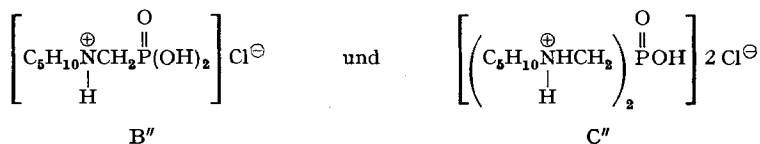


Fig. 2. Protonenresonanzspektren einiger Tris(dialkylaminomethyl)-phosphinoxide in  $\text{CDCl}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  als Referenz (in cps)

Es wurde jedoch gefunden, dass die Hydrochloride der Säuren B' und C' potentiometrisch titrierbar sind:



So ergab die Titration der reinen Säure B'' (dargestellt nach [6]) zwei Sprünge bei pH 3–3,5 und 7,6–8,5, Neutralisationsäquivalent 106,2 (ber.: 107,8). In gleicher Weise ergab die potentiometrische Titration der Säure C'' [7] einen Sprung bei etwa pH 4, Neutralisationsäquivalent 338 (ber.: 333,2). Da die Säure B'' eine zweibasische Säure ist und deren zweiter Sprung erst bei etwa pH 7 erfolgt, können die beiden Säuren, auch wenn sie gleichzeitig vorliegen, quantitativ bestimmt werden. So ergab eine Mischung der beiden Säuren B'' und C'' (37,6% B'' und 62,4% C'') bei der Titration zwei Sprünge bei pH 3,7 (erstes Äquivalent von B'' plus C'') und pH 6,6 (zweites Äquivalent von B''), entsprechend 36,6% B'' und 62,5% C'', was gut mit den theoretischen Werten übereinstimmt.

In Anwendung dieses Bestimmungsverfahrens auf das aus weissem Phosphor erhaltene Reaktionsgemisch verfährt man so, dass man den in Benzol unlöslichen Anteil mit HCl ansäuert und vollständig zur Trocknung eindampft. Die potentiometrische Titration des bei 82° (Tab. 3, Vers. 2) erhaltenen wässrigen Anteils ergab 20,4% Piperidinomethyl-phosphonsäure und 14,6% Bis(piperidinomethyl)-phosphinsäure (bezogen auf eingesetzten weissen Phosphor). Obwohl die Phosphinoxidabbeute etwa gleich gross ist, wenn die Reaktion bei 50° ausgeführt wird (Tab. 3, Vers. 1), ist die

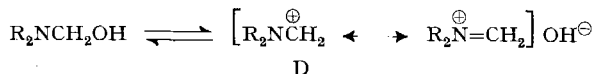
Ausbeute an Phosphon- und Phosphinsäure etwas verschieden. Hier wurden 20,2% Phosphonsäure und auch 20,1% Phosphinsäure gefunden.

Eine weitere Bestimmungsmethode für die Phosphon- und Phosphinsäure ergibt sich aus der quantitativen Auswertung des  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrums (s. exper. Teil).

Zusätzlich zu den bisher besprochenen 3 Verbindungen wurden durch  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektroskopie noch folgende Reaktionsprodukte in geringer Menge nachgewiesen: Bis(hydroxymethyl)-phosphinsäure,  $(\text{HOCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ , chem. Versch.  $-48,2$  ppm ( $\sim 2$  bis 5%), Hydroxymethyl-phosphonsäure,  $\text{HOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , chem. Versch.  $-24,4$  bis  $-26,9$  ppm ( $\sim 4$  bis 7%), und Dialkylaminomethyl-phosphonigsäure,  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$ , chem. Versch.  $-27$  und  $-1,5$  ppm (Intensität 1-1) (2-5%, nicht immer anwesend). (Über die Bildungsweise dieser Produkte siehe Abschnitt B.) Im  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum traten daneben häufig noch Signale bei etwa  $-11$  bis  $-15$  und  $-8,3$  bis  $-9,6$  ppm auf, die bisher noch nicht zugeordnet werden konnten.

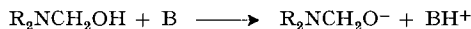
**B. Zum Mechanismus der  $\alpha$ -Aminoalkylierung von weissem Phosphor mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen.** - Für den Ablauf der Reaktion hat die Reihenfolge der Zugabe der Reagentien keinerlei Bedeutung. So kann der weisse Phosphor zum bereits vorgebildeten N-Hydroxymethyl-dialkylamin gegeben werden, oder aber es kann zu einer Suspension von weissem Phosphor in Formalin das sekundäre Amin zugetropft werden. Dass das N-Hydroxymethyl-dialkylamin tatsächlich das reagierende Agens ist und nicht etwa die Ausgangskomponenten Formaldehyd oder sekundäres Amin, oder etwa die MANNICH-Base Methylen-bis(dialkylamin), konnte in unabhängigen Experimenten bewiesen werden. So reagierten Formalin oder Methylen-bis(dialkylamin) bei Rückflusstemperatur nicht mit weissem Phosphor. Aus wässrigem Diäthylamin und weissem Phosphor wurde zwar nach Erwärmen zum Rückfluss in etwa 10% Ausbeute das Diäthylaminsalz der phosphorigen Säure,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , Smp.  $133$ - $135^\circ$ , isoliert [7], aber daraus kann sich durch Reaktion mit Formaldehyd nur die Phosphonsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , nicht aber das tertiäre Phosphinoxid bilden.

Als das aminomethylierende Agens in der MANNICH-Reaktion wird heute allgemein das Carbenium-Imonium Ion D angesehen [8], das dann in letzter Phase der

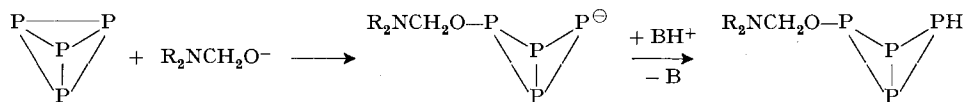


Reaktion mit dem Carbeniat-Anion der nucleophilen CH-aciden Verbindung zur MANNICH-Base elektrophil ( $\text{S}_{\text{E}}2$ ) zusammentritt. Nach diesem Mechanismus dürfte wohl die Kondensation von Phosphinen [9] [10], Phosphiten [11], Thiophosphiten [12], sekundären Phosphinoxiden [13] und sekundären Phosphinsulfiden [14] ablaufen. Da der weisse Phosphor aus  $\text{P}_4$ -Molekeln mit tetraedrischer Anordnung besteht, wobei an den Ecken des Tetraeders jeweils ein Phosphoratom mit einem freien Elektronenpaar sitzt, war durchaus zu erwarten, dass diese Form des Phosphors mit elektrophilen Reagentien reagiert. Dass das tatsächlich der Fall ist, konnte kürzlich experimentell bewiesen werden [15]. Dass in unserem Fall der Phosphor in erster Stufe jedoch nicht elektrophil durch das Ion D angegriffen wird, glauben wir daraus schliessen zu können, dass die Reaktion in saurer Lösung, die ja die Bildung des Ions D begünstigt, nicht vor sich geht. Die Reaktion wird vielmehr durch basische Katalysato-

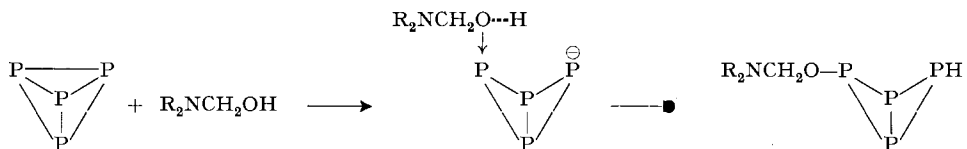
ren beschleunigt. Somit dürfte der Angriff im basischen Medium nucleophil durch das  $R_2NCH_2O^-$ -Ion, das nach:



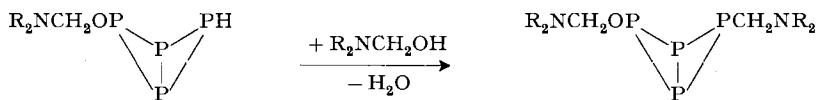
entstanden ist, erfolgen. Damit wäre diese Reaktion vergleichbar der des weissen Phosphors mit wässrigem Alkali [16] oder mit Alkali und aktivierten Olefinen wie Arylnitril [17]:



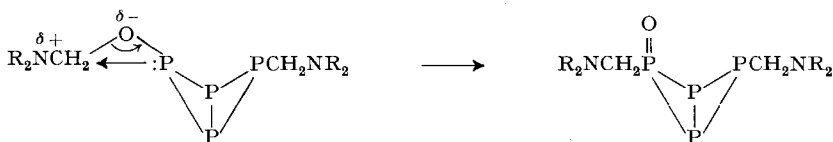
Da die Reaktion aber auch noch beim pH 7 abläuft, scheint auch ein direkter nucleophiler Angriff des N-Hydroxymethyl-dialkylamins nach:



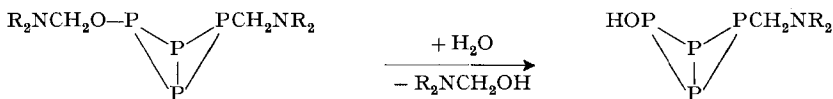
möglich. Diese Annahme ist sicherlich berechtigt, denn durch die Nachbarschaft der Dialkylaminogruppe wird die Elektronendichte am Sauerstoff erhöht. Da bekannt ist, dass sich P-H-Bindungen sehr rasch mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen kondensieren [9] [10], nehmen wir an, dass auch hier diese Reaktion eintritt:



Infolge der Ladungsverteilung dürfte die Phosphitbindung sehr unbeständig sein und entweder eine MICHAELIS-ARBUSOV-Umlagerung nach:



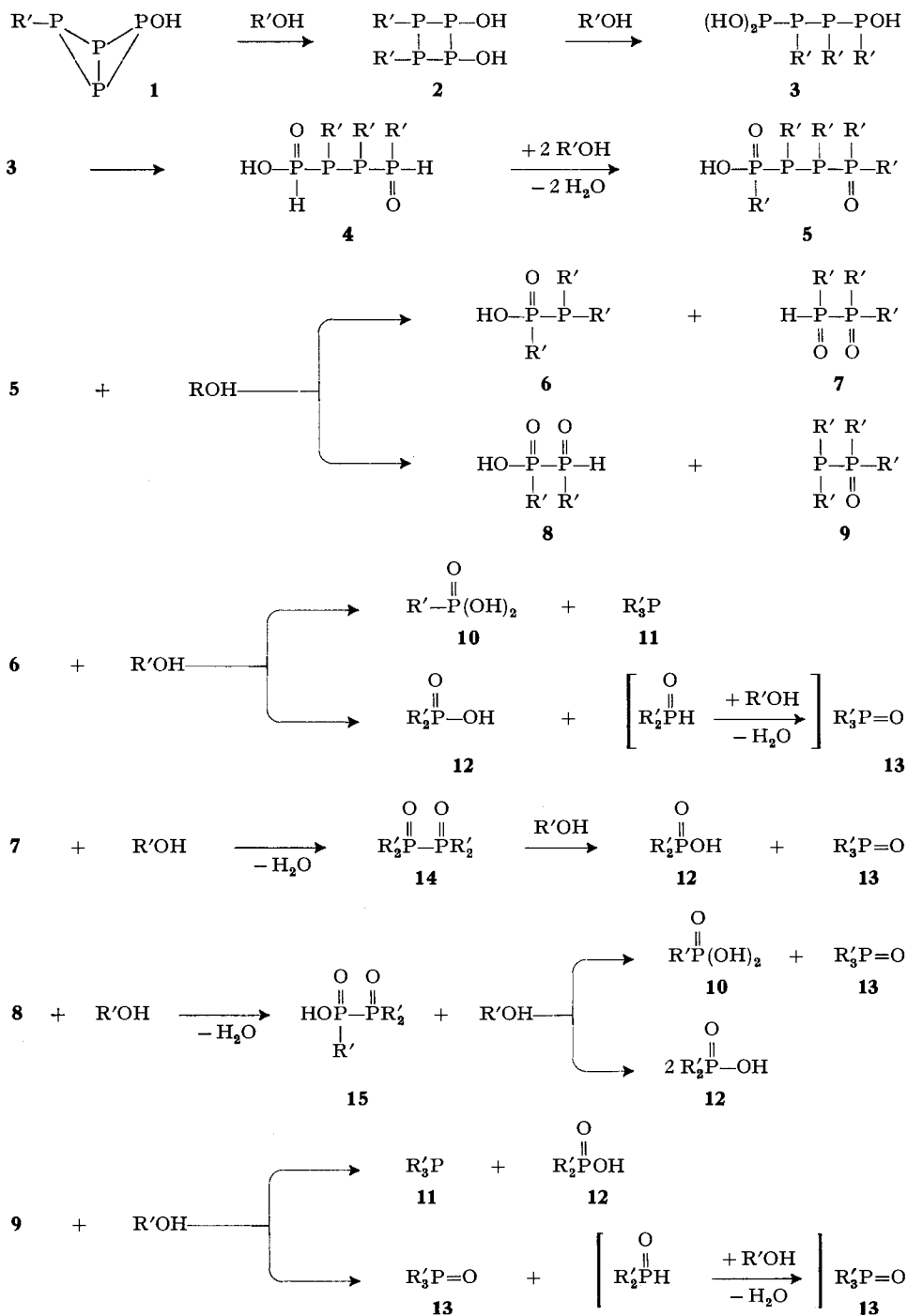
erleiden, oder aber, was noch wahrscheinlicher ist, sofort hydrolysiert werden<sup>2a)</sup>:



Wenn der Vorschlag von RAUHUT [17] zutrifft, dass die 3-wertige  $>POH$ -Struktur in den cyclischen Zwischenverbindungen stabil ist, da die Umlagerung in

<sup>2a)</sup> Anm. bei der Korrektur (27. 9. 1967): Der Hydrolyseschritt konnte inzwischen bestätigt werden.

## Schema 1

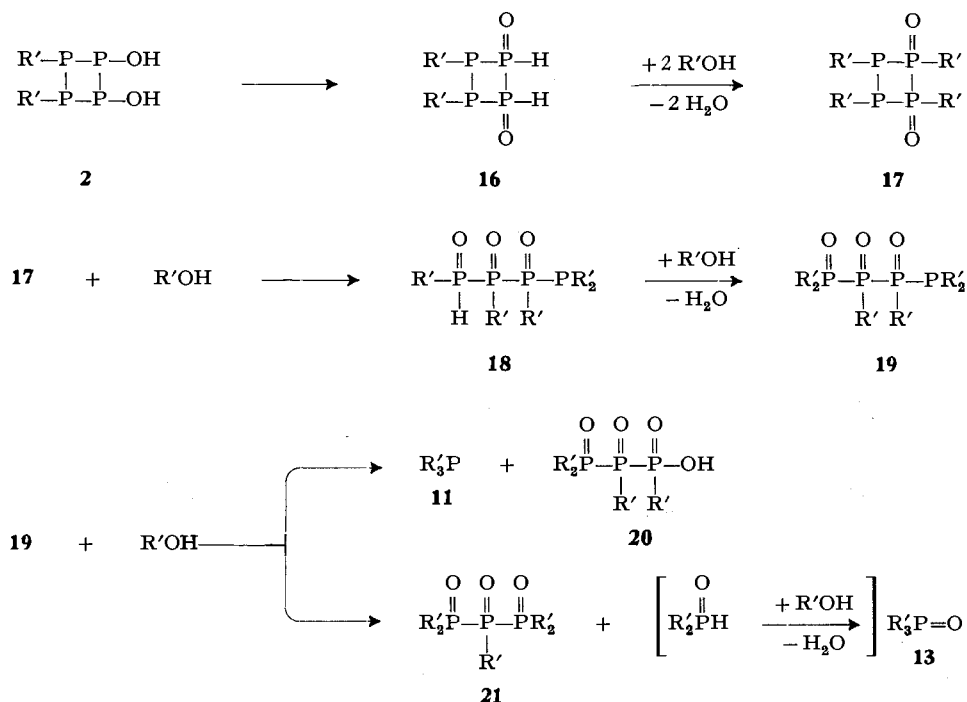


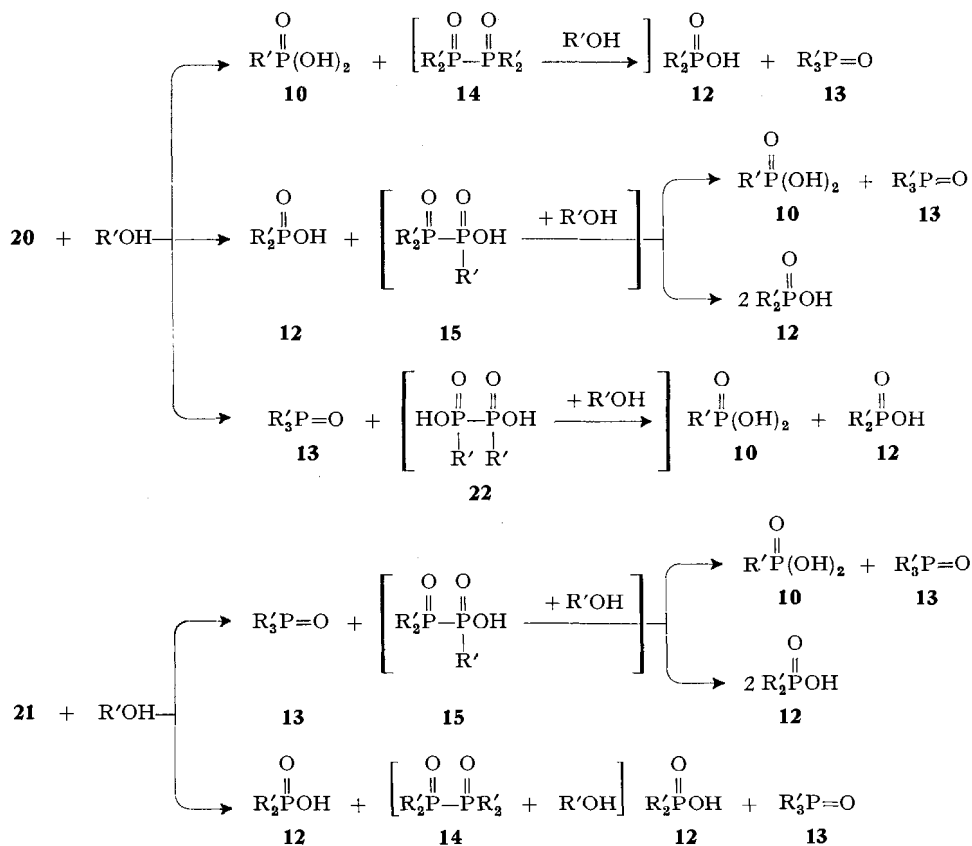
die 5-wertige Phosphinoxid-Struktur eine Vergrößerung der Bindungswinkel und damit eine starke Vergrößerung der Ringspannung hervorrufen sollte, wäre der nächste Schritt die Bildung eines Cyclotetraphosphins nach Schema 1 (mit  $R' = R_2NCH_2$ ).

Der nächste Schritt wäre dann die Spaltung der pinakolähnlichen P-P-Bindung in **2** zum linearen Zwischenprodukt **3**, das sich zu **4** tautomerisiert. Die P-H-Bindungen in **4** kondensieren sich sehr rasch mit Hydroxymethyl-aminen einschliesslich der Hypophosphitstruktur (links in **4**), wie in einem unabhängigen Versuch bewiesen werden konnte [7], und geben unter Wasseraustritt **5**. Die Spaltung von **5** könnte prinzipiell an jedem der 4 Phosphoratome eintreten. Da aber Biphosphine sehr viel schneller als Biphosphindioxide oder Biphosphindisulfide mit Hydroxymethyl-aminen gespalten werden [7], nehmen wir an, dass auch in **5** die Spaltung zwischen den beiden 3-wertigen Phosphoratomen eintritt, was zu den Produkten **6** und **7** und (oder) **8** und **9** führt. Weitere Reaktion von **6** und **7** und (oder) **8** und **9** mit Hydroxymethyl-aminen kann zu den gleichen Endprodukten, nämlich zur Phosphonsäure **10**, zu tertiärem Phosphin **11**, Phosphonsäure **12** und tertiärem Phosphinoxid **13**, führen, wie oben angeführt.

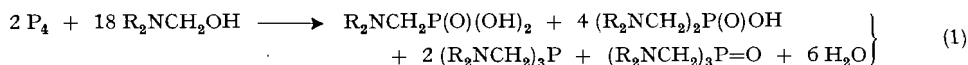
Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die gleichen Endprodukte (**10**, **11**, **12** und **13**) erhalten werden können, wenn man annimmt, dass sich schon die cyclischen Zwischenprodukte (**1** und **2**) zur 5-wertigen Phosphinoxidstruktur tautomerisieren nach:

Schema 2 ( $R' = R_2NCH_2$ )

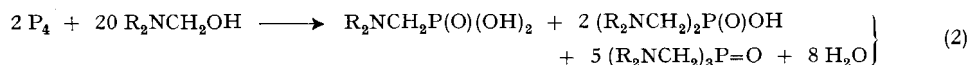




Damit ergeben sich folgende Gesamtgleichungen:



und:



Den Produkten nach zu schliessen scheint die Reaktion hauptsächlich nach Gleichung 2 abzulaufen.

Auf jeden Fall ist also die Bildung der Phosphonsäure **10**, der Phosphinsäure **12**, des tertiären Phosphins **11** und des tertiären Phosphinoxids **13** zu erwarten. Ob die einzelnen Produkte tatsächlich gebildet werden, scheint hauptsächlich von der Struktur des Hydroxymethylamins und vom Lösungsmittel abzuhängen. So wurde im wässrigen Reaktionsmedium das tertiäre Phosphin **11** nur in der Reaktion des weissen Phosphors mit N-Hydroxymethyl-diäthylamin nachgewiesen und isoliert, während mit N-Hydroxymethyl-piperidin<sup>2)</sup>, N-Hydroxymethyl-morpholin, N-Hydroxymethyl-dimethylamin und N-Hydroxymethyl-pyrrolidin die Anwesenheit dieses Pro-

duktes nicht nachgewiesen werden konnte. Die Verteilung der einzelnen Produkte scheint ausserdem auch noch sehr stark vom Lösungsmittel abzuhängen. So wurde z.B. in Alkohol/Wasser eine gute Ausbeute an Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid erhalten, während in Dimethylsulfoxid/Wasser als Hauptprodukte die Phosphon- und Phosphinsäure gebildet wurden und das Phosphinoxid nur in sehr geringer Menge vorhanden war (Tab. 5).

Die ebenfalls in geringer Menge ( $\sim 2$  bis 7%) durch  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektroskopie nachgewiesenen Bis(hydroxymethyl)-phosphinsäure und Hydroxymethyl-phosphonsäure können dadurch gebildet werden, dass die als Zwischenprodukte auftretenden

Verbindungen mit einer  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ >\text{PH} \end{array}$ -Gruppierung mit Formaldehyd [18] anstatt mit N-Hydroxymethyl-dialkylamin reagieren.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass diese Reaktion auf weissen Phosphor beschränkt zu sein scheint. So reagierten roter Phosphor, Arsen, Silicium und Zinn nicht mit N-Hydroxymethyl-dialkylaminen.

Ich danke DONALD J. BAUER für die  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Daten und H. GROSS für die Aufnahme der IR.-Spektren.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>

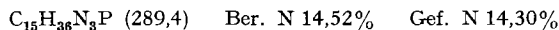
Mitbearbeitet von den Herren K. MUNZ, H. PFISTER, A. MARXER, R. SCHREFFER und R. GREDIG

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  ausgeführt.

1.  $P_w + \text{CH}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + \text{HNEt}_2$ : Zum N-Hydroxymethyl-diäthylamin aus 110 g (1,5 Mol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  und 130 ml 35-proz.  $\text{CH}_2\text{O}$  (45 g = 1,5 Mol) gibt man 14 g (0,45 Mol) weissen Phosphor und erwärmt die Mischung zum Rückfluss, bis der ganze Phosphor aufgelöst ist ( $\sim 2,5$  Std.). Es sind zwei klare, ungefähr gleich grosse, gelblich bis rötlich gefärbte Schichten vorhanden. Die beiden Schichten werden getrennt und separat  $^{31}\text{P}$ -NMR.-spektroskopisch untersucht<sup>4)</sup>. Die obere Schicht gibt folgende Pike:  $-48,7$  ( $\sim 17,1\%$ )<sup>5)</sup>,  $-43,9$  ( $\sim 4,2\%$ ),  $-32,9$  ( $\sim 8,5\%$ ),  $-23,4$  ( $\sim 8,6\%$ ),  $+67,9$  ( $\sim 13,3\%$ ) ppm. Die untere Schicht zeigt 2 Pike bei  $-30,3$  (17,9%) und  $-6,1$  ( $\sim 30,4\%$ ) ppm<sup>5)</sup>.

Folgende Pike konnten durch Vergleich mit authentischen Proben zugeordnet werden:  $-48,7$  ( $(\text{HOCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ),  $-43,9$  ppm ( $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ )<sup>6)</sup>,  $-23,4$  ( $(\text{HOCH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ),  $+67,9$  ppm ( $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P}$ ),  $-30,3$  ppm ( $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ) und  $-6,1$  ppm  $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ .

2.  $P_w + \text{CH}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}) + \text{HNEt}_2$  (Darst. von  $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$  (I)): Aus 110 g (1,5 Mol)  $\text{Et}_2\text{HN}$ , 130 ml 35-proz.  $\text{CH}_2\text{O}$  und 14 g (0,45 Mol) weissem Phosphor wie in 1; Rückflusszeit 2,75 Std. Dann werden zum Reaktionsgemisch 70 ml Benzol gegeben, durchgeschüttelt, die beiden Schichten getrennt und die untere, wässrige Schicht nochmals mit 100 ml Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolextrakte werden vereinigt und zweimal mit 10-proz. NaOH Lösung ausgewaschen. Dann wird mit Sikkon getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der flüssige gelbe Rückstand (42 g) wird fraktioniert. Man erhält nach 1 g Vorlauf (Sdp.  $38-65^\circ/0,3$  Torr) 8 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp.  $70-125^\circ/0,2$  Torr), die bei nochmaliger Destillation, nach einem kleinen Vorlauf, der dem  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektrum nach zu schliessen das sekundäre Phosphin Bis(diäthylaminomethyl)-phosphin,  $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_2\text{PH}$ , enthielt; Signal bei  $+97,9$  und  $+105,9$  ppm (Intensität 1-1,  $J_{\text{P-H}}$  194 cps), hauptsächlich 6,7 g (5,1% bezogen auf eingesetzten Phosphor) Tris(diäthylaminomethyl)-phosphin,  $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P}$ , vom Sdp.  $110-115^\circ/1,2$  Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4762$ , gab (Lit. [10]: Sdp.  $121^\circ/2$  Torr,  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4725$ ).  $^{31}\text{P}$ -chem. Versch. (in Subst.)  $+65,3$  ppm (Lit. [10]:  $+65,7$  ppm).



<sup>3)</sup> Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG, durchgeführt.

<sup>4)</sup> Die  $^{31}\text{P}$ -NMR.-Spektren wurden bei 24,288 MHz aufgenommen. Als Referenz diente 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

<sup>5)</sup> Prozentzahlen beziehen sich auf eingesetzten Phosphor.

<sup>6)</sup> Das reine  $(\text{Et}_2\text{NCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ , in Benzol gelöst, zeigt eine chem. Versch. von  $-43,2$  ppm.

Da nach dem Abdestillieren des  $(Et_2NCH_2)_3P$  Zersetzung einsetzte, wurde der Destillationsrückstand (33 g), der beim Abkühlen fest wurde (Smp.  $65^\circ$ ), nochmals mit Äther extrahiert. Durch Abdampfen des Äthers erhielt man 25 g (18,2% bezogen auf eingesetzten Phosphor) Tris(diäthylaminomethyl)-phosphinoxid,  $(Et_2NCH_2)_3P=O$  vom Smp.  $69-72^\circ$ . Diesem Produkt haftet noch eine Verunreinigung an, die sehr schwer zu entfernen ist. Es ergab zu niedrige C- und H-Werte und zu hohe N-Werte.

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei  $70^\circ$  sublimiert und dann noch 2mal aus Benzol umkristallisiert. Smp. des reinen Oxids  $73,4-74,2^\circ$  (korr.) (Lit. [9]: Smp.  $67^\circ$ ).  $^{31}P$ -chem. Versch. (in Benzol) – 43,2 ppm.

$C_{15}H_{36}ON_3P$  (305,44) Ber. C 58,98 H 11,88 N 13,76% Gef. C 58,74 H 11,71 N 13,88%

Das Oxid ist hygroskopisch und leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln. In  $CS_2$ -Lösung erscheint die  $P=O$  Bande bei  $1176\text{ st}$  und  $1145\text{ cm}^{-1}$  (breit)  $st$ .

Die untere, wässrige Schicht, die im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum Signale für die Phosphinsäure  $(Et_2NCH_2)_3P(O)OH$  bei  $-30,3$  ppm und für die Phosphonsäure  $Et_2NCH_2P(O)(OH)_2$  bei  $-6,1$  ppm im Verhältnis von ungefähr 1:2 zeigte, ergab nach dem Eindampfen im Hochvakuum eine sirupöse, viskose Flüssigkeit, die nicht kristallisierte.

Analyse: Gef. C 39,88; 39,79 H 8,99; 8,94 N 8,65 P 15,51%  
Ber. für  $(C_2H_5)_2NCH_2P(O)(OH)_2$  (167,1): „ 35,92 „ 8,44 „ 8,38 „ 18,53%  
Ber. für  $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2P(O)OH$  (236,30): „ 50,83 „ 10,66 „ 11,86 „ 13,11%

Die Phosphonsäure  $Et_2NCH_2P(O)(OH)_2$  wurde aus  $H_3PO_3$ ,  $CH_2O$  und Diäthylamin [6] als viskose Flüssigkeit erhalten und zeigte im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum ein chem. Versch. von  $-6,2$  ppm; Dinatriumsalz (in  $H_2O$ ):  $-7,3$  ppm.

3.  $(Et_2NCH_2)_3P=O$  (I) aus  $(Et_2NCH_2)_3P$ : 17 g (0,059 Mol)  $(Et_2NCH_2)_3P$  werden in 20 ml  $H_2O$  suspendiert und tropfenweise mit 6 ml 30-proz.  $H_2O_2$  unter Eiskühlung versetzt [9]. Das wasserlösliche Phosphinoxid wird mit NaCl ausgesalzen und in Benzol aufgenommen. Nach Trocknung des Benzolextraktes wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand noch zweimal aus Benzol umkristallisiert. Man erhält nach Trocknung im Hochvakuum 10,4 g (58%) I vom Smp.  $73-74^\circ$  (Lit. [9]: Smp.  $67^\circ$ ). Der Smp. hängt sehr stark von der Reinheit des Phosphinoxides ab; so schmolz ein etwas an der Luft liegendes Produkt (hygroskopisch) bereits bei  $67-71^\circ$ . Das IR.-Spektrum und die  $^{31}P$ -chem. Versch. waren identisch mit dem direkt aus weissem Phosphor hergestellten Produkt.

4.  $P_w$  + Piperidin +  $CH_2O(H_2O)$  (Darst. von  $(C_5H_{10}NCH_2)_3P=O$  (II)): Zum N-Hydroxymethylpiperidin, dargestellt aus 105,9 g (1,24 Mol) Piperidin und 37,2 g (1,24 Mol) 37,4-proz.  $CH_2O$  unter Eiskühlung, gibt man 150 ml Alkohol und 15 g (0,484 Mol) weissen Phosphor und erhitzt die Mischung auf  $70^\circ$ , bis eine klare gelbe Lösung vorhanden ist ( $\sim 8,5$  Std.). Dann dampft man den Alkohol im Wasserstrahlvakuum an der Umlaufpumpe ab und extrahiert mehrmals mit Benzol. Nach Abdampfen des Benzols erhält man 82,8 g festen gelben Rückstand, der, aus tiefsiedendem Petroläther (Sdp.  $30-40^\circ$ ) umkristallisiert, 62 g (37,5%) II vom Smp.  $113-114^\circ$  gibt (schwach rötliche Schmelze). Zur Analyse wurde das Produkt an basischem  $Al_2O_3$  chromatographiert und dann nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Es wurde dann in weissen Nadeln erhalten, die bei  $119-120^\circ$  schmolzen (gelbe Schmelze). Beim Stehen bei Zimmertemperatur färbt sich das Oxid gelblich. Tris(piperidinomethyl)-phosphinoxid (II) ist in Hexan und Petroläther gut löslich und in allen anderen organischen Lösungsmitteln sehr gut. Löslichkeit in Wasser bei  $22^\circ$ : in 100 ml 795 mg.  $^{31}P$ -chem. Versch. (in Alkohol)  $-51,0 \pm 0,5$  ppm.

$C_{18}H_{36}ON_3P$  (341,47) Ber. C 63,3 H 10,62 N 12,30 P 9,07%  
Gef. „ 63,51 „ 10,74 „ 12,36 „ 9,05%

Aus dem nicht kristallisierten Anteil des Benzolextraktes wurde durch Destillation N,N'-Methylen-di-piperidin,  $C_6H_{10}NCH_2NC_5H_{10}$ , vom Sdp.  $62-65^\circ/0,2$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4880$ , gewonnen (Lit. [19]: Sdp.  $115^\circ/15$  Torr,  $n_D^{15} = 1,4883$ ), charakterisiert als  $CS_2$ -Addukt, Smp.  $58^\circ$  (Lit. [19]: Smp.  $58^\circ$ ).

Aus dem benzolonlöslichen Anteil wurden durch Eindampfen im Hochvakuum 60 g einer hochviskosen, honigartigen, gelben bis rötlichen Masse erhalten. Sie zeigte im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum folgende Pike (in  $H_2O$  gelöst) [Auf eingesetzten  $P_w$  berechnet (Oxid abgezogen!)]:  $-48,4$  ( $\sim 2,1\%$ ),



– 26,3 (~5,8%) – 22,1 (~2,3%), – 18,7 (~20,8%), – 9,6 (~3,4%), – 5,8 (~25,4%) und – 1,6 (~2,3%). Der benzolunlösliche Anteil besteht also zur Hauptsache aus der Phosphinsäure ( $C_5H_{10}NCH_2)_2P(O)OH$  (– 18,7 ppm, ~20,8%, Quintett, Intensität 1–4–6–4–1,  $J_{PCH} = 12$  cps) und der Phosphonsäure  $C_5H_{10}NCH_2P(O)(OH)_2$  (– 5,8 ppm, ~25,4%, Triplett, Intensität 1–2–1,  $J_{PCH} = 15,2$  cps). Daneben sind noch kleine Mengen Bis(hydroxymethyl)-phosphinsäure (– 48,4 ppm), Hydroxymethyl-phosphonsäure (– 26,3 ppm), und Piperidinomethyl-phosphonigsäure ( $C_5H_{10}NCH_2P(O)H(OH)$ ) (– 22,1 und – 1,6 ppm) vorhanden. Das Signal bei – 9,6 ppm konnte nicht zugeordnet werden.

Die in den Tabellen 1 bis 5 aufgeführten Versuche wurden wie in 4 beschrieben aufgearbeitet.

5.  $P_w + CH_2O$  (fest) + Piperidin: In besonders einfacher Weise erhält man Tris(piperidino-methyl)-phosphinoxid (II), wenn man folgendermassen verfährt: Eine Mischung aus 37,5 g (1,25 Mol) Paraformaldehyd, 106,5 g (1,25 Mol) Piperidin, 15,5 g (0,5 Mol)  $P_{\text{weiss}}$  und 200 ml Alkohol wird zum Rückfluss erwärmt, bis der ganze Phosphor aufgelöst ist (~14 Std.). Es wird eine klare gelbe Lösung erhalten. Diese wird nun am Umlaufverdampfer im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Als Rückstand verbleibt ein gelblich bis weisser Festkörper (153 g), der nun mit 1 l Wasser versetzt und 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt wird. Das in Wasser schwerlösliche II, das auf der Oberfläche schwimmt, wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 48 g II. Durch Konzentrieren des Filtrates gewinnt man weitere 7 g. Gesamtausbeute an II 55 g (32,2%). Vollständiges Eindampfen des Filtrates gibt eine orange, honigartige Masse (98 g), die in  $H_2O$ -Lösung folgende Pike im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum zeigt: – 50,9 (~8,8%, Phosphinoxid), – 48,8 (~5,1%,  $(HOCH_2)_2P(O)OH$ ), – 24,7 (~0,6%,  $HOCH_2P(O)(OH)_2$ ), – 20,7 (~23,8%,  $C_5H_{10}NCH_2)_2P(O)OH$ ,  $J_{PCH} = 12$  cps), – 11,4 (~11,8%, unbekannt,  $J_{PCH} \sim 12$  cps), – 5,8 (~15,0%,  $C_5H_{10}NCH_2P(O)(OH)_2$ ,  $J_{PCH} = 15$  cps), und – 3,1 (~3,1%, unbekannt) ppm.

6.  $P_w + CH_2O + Morpholin$  (Darst. von  $(CH_2CH_2OCH_2CH_2NCH_2)_3P=O$  (III)): Eine Mischung aus 15,5 g (0,5 Mol) weissem Phosphor, 37,5 g (1,25 Mol) 37,4-proz. Formaldehydlösung und 150 ml Alkohol wird langsam mit 109 g (1,25 Mol) Morpholin versetzt und zum Rückfluss erhitzt, bis der ganze Phosphor gelöst ist (~50 Std.). Dann wird im Wasserstrahlvakuum am Umlaufverdampfer vollständig eingedampft. Es hinterbleibt eine wachsartige Masse, die nun mehrmals mit Aceton bei Siedetemperatur extrahiert wird. Der aceton-unlösliche Rückstand wird beim Eindampfen schaumig fest (30 g). Der Acetonextrakt wird eingedampft und erschöpfend mit Äther extrahiert. Unlöslicher Rückstand 58 g. Aus den Ätherextrakten gewinnt man durch Tiefkühlung 35,3 g (20,3%) III vom Smp. 157–161° (rote Schmelze). Zur Analyse wird ein Teil nochmals aus Äther umkristallisiert und wird dann in weissen Nadeln vom Smp. 160–161,3° (rote Schmelze) erhalten.  $^{31}P$ -chem. Versch. (in Wasser) – 50,6 ppm. Das Oxid ist sehr gut löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, gut löslich in Äther und sehr gut in Wasser (100 ml  $H_2O$  lösen bei 19,8° 213,002 g Oxid auf).

$C_{15}H_{30}O_4N_3P$ (347,39)	Ber. C 51,85	H 8,70	N 12,09	P 8,91%
	Gef. „ 51,31	„ 8,92	„ 12,19	„ 8,59%

Der in Aceton und Äther unlösliche Anteil zeigt im  $^{31}P$ -NMR.-Spektrum folgende Signale: – 50,6 ppm (~19%, Phosphinoxid), – 30,7 ppm (~6,0%), – 26,8 ppm (~19,7%), – 14,7 ppm (~7,6%) und – 5,9 ppm (~28,0%). Die beiden Hauptpeaks bei – 26,8 (Quintett, Intensität 1–4–6–4–1) und – 5,9 ppm (Triplett, Intensität 1–2–1, hervorgerufen durch  $J_{PCH}$  Splitting)

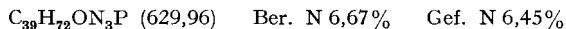
dürften der Phosphinsäure  $(CH_2CH_2OCH_2CH_2NCH_2)_2P(O)OH$  resp. der Phosphonsäure  $CH_2CH_2OCH_2CH_2NCH_2P(O)(OH)_2$  zuzuordnen sein.

7.  $P_w + CH_2O + HN(CH_3)_2$  (Darst. von  $[(CH_3)_2NCH_2]_3P=O$  (IV)): Zu 56,2 g (1,25 Mol)  $(CH_3)_2NH$  in 150 ml  $C_2H_5OH$  tropft man unter Eiskühlung 99,8 ml einer 40-proz.  $CH_2O$ -Lösung und gibt dann 15 g (0,483 Mol) weissen Phosphor zu. Nach 15 Std. Rückfluss erhält man eine klare, gelbgefärbte Lösung. Nach dem Abdampfen des Alkohols am Rotationsverdampfer wird das Produkt schmierig, halbfest (165,3 g). Extraktion mit Äther gibt 47,8 g (44,6%) IV vom Smp. 154–157°. Das Oxid lässt sich bei Normaldruck sublimieren und gibt dann glasklare Nadeln.  $^{31}P$ -chem. Versch. (in EtOH) – 48,3 ppm, 2. Messung – 48,7. Löslichkeit bei 20°: in 100 ml  $H_2O$  lösen sich 91,036 g Oxid.

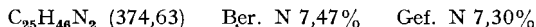
$C_9H_{24}ON_3P$ (221,28)	Ber. C 48,84	H 10,93	N 18,98%	Gef. C 48,18	H 10,40	N 18,38%
---------------------------	--------------	---------	----------	--------------	---------	----------

Als Rückstand der Extraktion hinterbleiben 57,2 g dickflüssiges Produkt, das beim Erhitzen auf 170° 12 g H<sub>2</sub>O und 0,5 g IV abgibt und spröde, gelb, glasklar wird. Eine wässrige Lösung zeigt im <sup>31</sup>P-NMR.-Spektrum folgende Signale: -37,2 (~2,9%), -22,7 ppm (*J*<sub>PCH</sub> ~ 14 cps, Quintett, ~21,9%), -13,0 (~2,9%), -8,8 (*J*<sub>PCH</sub> ~ 14 cps, Triplett, ~24,8%) und -1,5 ppm (~2,9%). Die Signale bei -22,7 und -8,8 ppm sind der Phosphinsäure bzw. der Phosphonsäure zuzuordnen. Bei einem Verhältnis von P<sub>w</sub>:CH<sub>2</sub>O:HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 1:3:3 wurde IV in nur 36,9% erhalten.

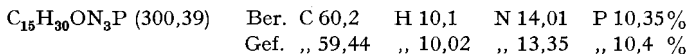
8. P<sub>w</sub> + CH<sub>2</sub>O + Dicyclohexylamin (Darst. von [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P=O (V)): Aus 7,5 g P<sub>w</sub> (0,25 Mol), 49,9 ml CH<sub>2</sub>O (40-proz.), 75 ml EtOH und 113,2 g (0,625 Mol) Dicyclohexylamin. Die Mischung wird nach <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Std. bei 80° vollständig klar. Nach Abdampfen des Alkohols am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit Petroläther extrahiert. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit. Der Petrolätherextrakt wird mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach längerem Stehen scheidet sich eine weisse Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 4,9 g (3,2%) V vom Smp. 214–215° ergibt.



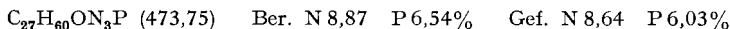
Aus dem Filtrat erhält man 32 g der MANNICH-Base (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub> vom Sdp. 65–68°/0,01 Torr.



9. P<sub>w</sub> + CH<sub>2</sub>O + Pyrrolidin (Darst. von (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P=O (VI)): Aus 15,5 g (0,5 Mol) P<sub>w</sub>, 94 ml CH<sub>2</sub>O (40-proz.) 89 g (1,25 Mol) Pyrrolidin und 150 ml Alkohol. Nach 45 Min. Rühren bei 80° ist eine klare, gelbe Lösung vorhanden, die nach dem Eindampfen am Rotationsverdampfer 138 g Rückstand gibt. Extraktion mit Benzol und Eindampfen gibt 74,9 g festes, gelblich bis rötlich gefärbtes Produkt neben 58 g hochviskosem, rötlichem, in Benzol unlöslichem Öl. Der benzollösliche Festkörper (74,9 g) wird nun mehrmals mit Hexan extrahiert. Es hinterbleibt eine rötliche, schmierige Masse (20,3 g). Aus den Hexanextrakten erhält man durch Konzentrieren 52,5 g (35%) rohes VI vom Smp. 145–147°, das nach mehrmaliger Umkristallisation aus Hexan reines VI vom Smp. 150,5–153° gibt. <sup>31</sup>P-chem. Versch. (in Wasser) -45,8 ppm, (in EtOH) -48,4. Löslichkeit bei 18,5°: in 100 ml H<sub>2</sub>O lösen sich 26,843 g auf.

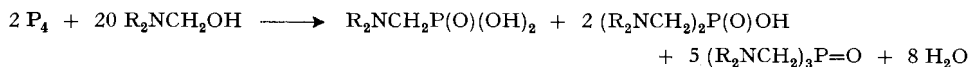


10. P<sub>w</sub> + CH<sub>2</sub>O + HN(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n)<sub>2</sub> (Darst. von [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>P=O (VII)): Aus 7,7 g (0,25 Mol) P<sub>w</sub>, 49,9 ml CH<sub>2</sub>O (40-proz.) 80,76 g (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH (0,625 Mol) und 125 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Nach 3 Std. Rühren bei 80° wird klare Lösung erhalten. Es sind 2 Phasen vorhanden. Beim Abkühlen scheiden sich wieder 1,5 g P<sub>w</sub> aus. Diese werden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhält 94,4 g ölige Flüssigkeit. Das Produkt lässt sich nicht destillieren. Es wird deshalb mit KOH stark alkalisch gemacht und mit Benzol extrahiert. Nach dem Eindampfen des Benzolextraktes wird der Rückstand zur Zerstörung der MANNICH-Base mit HCl angesäuert und vollständig eingedampft. Dann wird wieder alkalisch gemacht und mit Benzol extrahiert. Nach dem Abdampfen des Benzols erhält man ein gelbes Öl, das im Hochvakuum bis 80° erwärmt wird um leicht flüchtige Bestandteile zu entfernen. Nach Analyse besteht der Rückstand aus VII, Smp. -1 bis -0,5°. Ausbeute 26 g (22%). <sup>31</sup>P-chem. Versch. -43,5 ppm (Verunreinigung bei -46,3 und -32,0 ppm).



#### SUMMARY

White phosphorus reacts with N-hydroxymethyl-dialkylamines to give mainly three products, i.e., tris(dialkylaminomethyl) phosphine oxides, bis(dialkylaminomethyl) phosphinic acids, and dialkylaminomethyl phosphonic acids, according to the equation:



The yield of the various products depends mainly upon the ratio of the reactants, the pH, and the solvents used.

A mechanism accounting for the formation of tertiary phosphines, tertiary phosphine oxides, phosphinic acids, and phosphonic acids is proposed. Some physical properties of the tertiary phosphine oxides prepared:  $(R_2NCH_2)_3P=O$ , ( $R_2N = (CH_3)_2N$ ,  $(C_2H_5)_2N$ ,  $C_4H_8N$ ,  $C_5H_{10}N$ ,  $\overline{CH_2CH_2OCH_2CH_2N}$ ,  $(C_4H_9)_2N$ , (cyclo- $C_6H_{11}$ ) $_2N$ ), are reported.

This new reaction seems to be limited to elemental white phosphorus. Red phosphorus, arsenic, silicon and tin do not react with N-hydroxymethyl-dialkylamines under the conditions used in the reaction with white phosphorus.

MONSANTO RESEARCH S.A.,  
8045 Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXVII. Mitt.: L. MAIER, *Helv. 49*, 2458 (1966).
- [2] L. MAIER, *Angew. Chem. 71*, 574 (1959); *Helv. 46*, 20 (1963).
- [3] Kurzmitteilung, L. MAIER, *Angew. Chem. 77*, 549 (1965); *Angew. Chem., Internat. Ed. 4*, 527 (1965).
- [4] PROCTER & GAMBLE CO., DPA 1228365 (10. 11. 1966); K. W. HERRMANN, J. G. BRUSHMILLER & W. L. COURCHENE, *J. phys. Chemistry 70*, 2909 (1966).
- [5] L. C. THOMAS & R. A. CHITTENDEN, *Spectrochim. Acta 20*, 467 (1964).
- [6] K. MOEDRITZER & R. R. IRANI, *J. org. Chemistry 31*, 1603 (1966); *Franz. Pat. 1342412* (1963).
- [7] L. MAIER, Veröffentlichung in Vorbereitung, und *Helv. 50*, 1742 (1967).
- [8] B. REICHERT, *Die MANNICH-Reaktion*, Springer<sup>o</sup> Verlag, 1959; H. HELLMANN & G. OPITZ,  $\alpha$ -Aminoalkylierung, Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1960.
- [9] H. COATES & P. A. T. HOYE, *Brit. Pat. 842593* (1960).
- [10] L. MAIER, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, S. 185.
- [11] E. K. FIELDS, *J. Amer. chem. Soc. 74*, 1528 (1952).
- [12] K. A. PETROV, V. P. ENDAKOV, L. I. MIZRAKH & V. P. ROMODIN, *Ž. obšč. Chim. 32*, 3062 (1962); *Chem. Abstr. 58*, 11395 (1963).
- [13] M. M. RAUHUT & H. A. CURRIER, *J. org. Chemistry 26*, 4628 (1961).
- [14] L. MAIER, *Helv. 49*, 1249 (1966).
- [15] H. P. ANGSTADT, *J. Amer. chem. Soc. 86*, 5040 (1964).
- [16] J. R. VAN WAZER «Phosphorus and its Compounds», Interscience Publ. Inc., New York (N.Y.), 1958, S. 356.
- [17] M. M. RAUHUT, in «Topics in Phosphorus Chemistry», Vol. 1, S. 1.
- [18] J. VILLE, *Ann. Chim. 23*, 289 (1891); E. UHING, K. RATTENBURG & A. D. F. TOY, *J. Amer. chem. Soc. 83*, 2299 (1961).
- [19] BEILSTEIN, *Organische Chemie*, Band XX, S. 36; XX/II. *Ergänzungswerk*, S. 26.