

48. Organische Phosphorverbindungen XXXI.

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Alkylen- bzw. Arylen-diphosphiniten und von Bis-(dialkyl- und diaryl-phosphinyl)-alkanen [1]

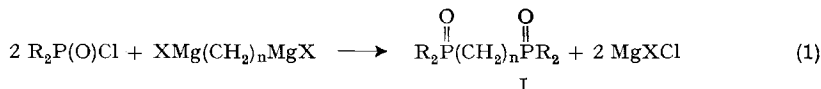
von **Ludwig Maier**

MONSANTO RESEARCH S.A., 8045 Zürich

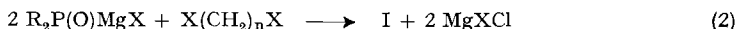
(6. II. 68)

Summary. The reactions of dialkylamino-dialkyl- or diaryl-phosphines, $R_2PNR'_2$ ($R = C_6H_5$, C_4H_9 , C_2H_5 ; $R' = CH_3$, C_2H_5) with unsaturated alcohols, functional alcohols, α , ω -alkane-diols and α , ω -alkane-dithiols have been studied. The preparation of a large number of alkylene (or arylene) bis-phosphinites and of bis-phosphinyl-alkanes is reported and their physical properties listed.

In einer Reihe von kürzlich erschienenen Arbeiten wurde gezeigt [2], dass Bis-dialkylphosphinyl-alkane und im besonderen Bis-dialkylphosphinyl-methane viel bessere Extraktionsmittel für Schwermetallsalze sind als tertiäre Phosphinoxide. Die Methoden zu ihrer Darstellung wurden in den letzten Jahren intensiv bearbeitet, und heute sind zahlreiche Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt (z. B. nach Gl. 1 bis 11). Die Reaktion nach Gl. 1 gibt gute Ausbeuten an Bis-phosphinyl-alkanen (I), ist aber



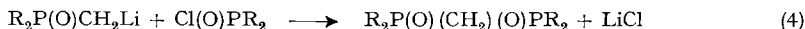
auf Verbindungen mit $n \geq 3$ beschränkt [3]. Nach Gl. 2 erhält man auch die Äthylen-Verbindungen (I, $n = 2$), aber nicht die Methylen-Verbindungen [4]; diese wurden erst durch die Umsetzung von Bis-dichlorophosphonyl-methan mit GRIGNARD-Ver-



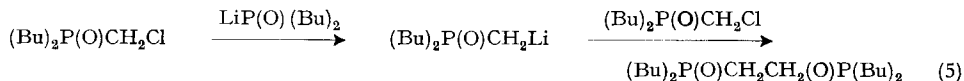
bindungen (Gl. 3) zugänglich [5]. Bis-phosphinyl-alkane wurden in mässigen Ausbeuten auch bei der Reaktion nach Gl. 4 erhalten [6], während die Einwirkung der



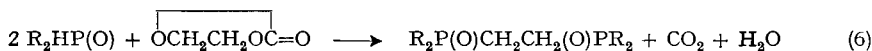
Lithium- oder GRIGNARD-Verbindung von Dibutylphosphinoxid auf Chlormethyl-dibutylphosphinoxid (Gl. 5) nicht die erwartete Methylen-Verbindung gab, sondern



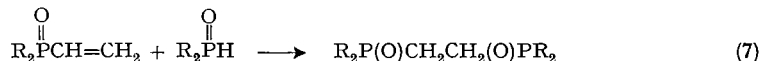
die Äthylen-Verbindung (Gl. 5), allerdings in minimaler Ausbeute [7]. Dagegen werden die Bis-phosphinyl-äthane in guter Ausbeute bei der Umsetzung von sek. Phosphinen



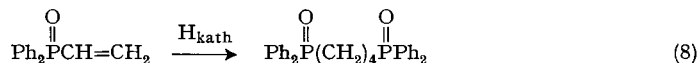
oder sek. Phosphinoxiden mit Äthylencarbonat gebildet [8] (Gl. 6). Dabei entsteht



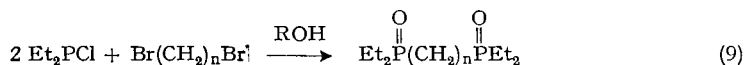
wahrscheinlich zunächst ein β -Hydroxyäthyl-dialkylphosphinoxid, das Wasser abspaltet; das so gebildete Vinyldialkylphosphinoxid lagert dann eine Molekel sek.



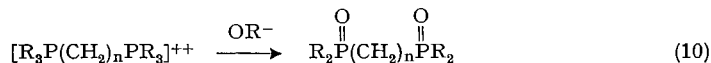
Phosphinoxid an und gibt so Bis-phosphinyl-äthan (I, $n = 2$) (Gl. 7) [8]. Tatsächlich konnte Bis-diphenylphosphinyl-äthan direkt aus Vinyldiphenylphosphinoxid und Diphenylphosphinoxid erhalten werden [9]. Neben Vinyldiphenylphosphin bzw. dessen Oxid wurde Bis-diphenylphosphinyl-äthan auch beim Erhitzen von $Ph_2PCH_2CH_2OR$ ($R = H, Ac, Bz$) [10] und $Ph_2POCH_2CH_2Cl$ [11] erhalten. Die kathodische Hydrodimerisierung (Gl. 8) von Vinyldiphenylphosphinoxid lieferte Bis-diphenylphosphinyl-butan [12]. Diese Methode ist aber auf die Herstellung der Verbindungen I mit gradzahligem $n \geq 4$ beschränkt (Gl. 8). In guten Ausbeuten erhält



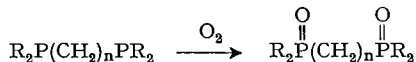
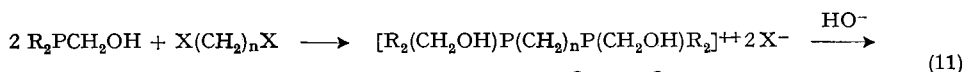
man die Bis-phosphinyl-alkane durch Hydrolyse der bei erhöhter Temperatur entstehenden Addukte aus Dialkylchlorphosphinen und Alkylendihalogeniden [13] (Gl. 9).



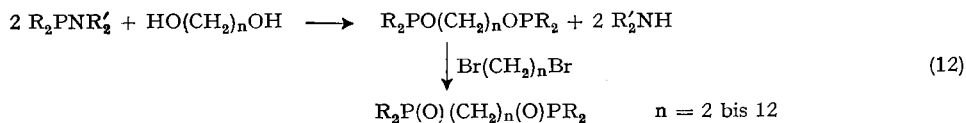
Schliesslich erhält man Bis-phosphinyl-alkane auch durch alkalische Zersetzung von Bis-phosphonium-Salzen [14] (Gl. 10) und durch Oxydation von Bis-phosphino-



alkanen [15]¹⁾, die heute relativ einfach durch alkalische Zersetzung von Hydroxymethylgruppen enthaltenden Bis-phosphonium-Salzen darstellbar sind [16] (Gl. 11).



Wir fanden nun, dass man Bis-(dialkyl- und diaryl-phosphinyl)-alkane in zwei Stufen in hoher Ausbeute erhält, wenn man die leicht zugänglichen Dialkylamino-dialkyl- oder -diaryl-phosphine ([17] und darin zitierte Ref.) mit α, ω -Alkandiolen auf etwa 140° erhitzt und das gebildete Alkylendiphosphinit nach MICHAELIS-ARBUSOW durch Spuren Alkylendibromid in das Bis-phosphinyl-alkan umlagert (Gl. 12). Das

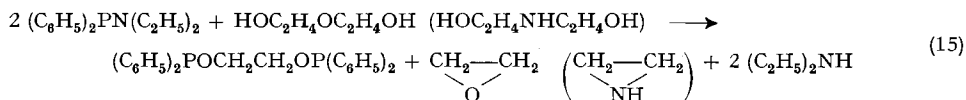
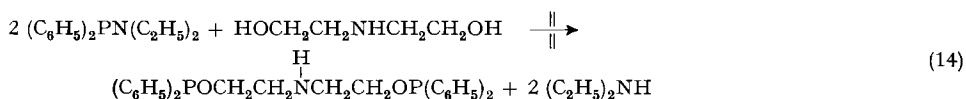
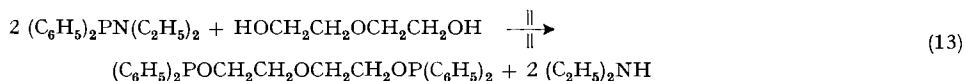


¹⁾ Ref. [15] gibt eine Zusammenfassung über die Darstellung von Bis-dialkylphosphino-alkanen, und zwar auf Seite 145.

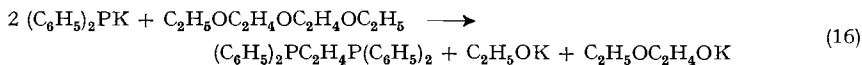
als Zwischenstufe gebildete Alkylen-diphosphinit lässt sich fassen; damit wird dieses Verfahren auch eines der besten zur Herstellung dieser Stoffklasse.

Äthylen-1,2-bis-diphenylphosphinit, das nach dieser Methode in etwa 70% Ausbeute erhalten wird, konnte früher [18] bei der Umsetzung von Diphenylchlorphosphin mit Äthylenglykol in Gegenwart von Diäthylanilin nicht isoliert werden. Da das Rohprodukt nur die Hälfte der für ein Bisphosphinit berechneten Menge Jod verbrauchte, wurde angenommen, dass schon während der Darstellung eine Umlagerung zu $\phi_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}\phi_2$ stattfand [18].

Erstaunlicherweise erhält man bei der Umsetzung von Diäthylenglykol (Di-(2-hydroxyäthyl)-äther) und Diäthanolamin mit Diäthylamino-diphenylphosphin nicht die zu erwartenden Bis-phosphinite nach Gl. 13 und 14, sondern jedesmal Äthylen-bis-diphenylphosphinit (Gl. 15). Offensichtlich ist letztere Substanz eine energetisch sehr

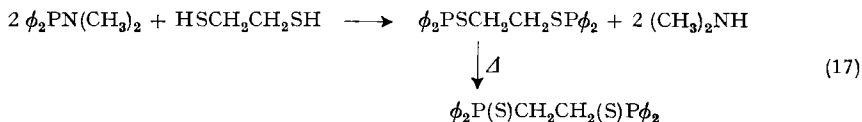


begünstigte Verbindung. So beobachteten SCHINDLBAUER *et al.* [19] bei der Einwirkung von Kaliumdiphenylphosphid auf Diglykoläther die ausschliessliche Bildung von Bis-diphenylphosphino-äthan (Gl. 16), während die ebenfalls zu erwartenden



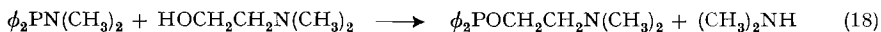
Verbindungen $\phi_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}\phi_2$ und $\phi_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ nicht aufgefunden werden konnten. In gleicher Weise wurde bei der Spaltung des Dioxans [16] und des 1,4-Benzodioxans [20] mit Kaliumdiphenylphosphid fast ausschliesslich Bis-diphenylphosphino-äthan gebildet.

Prinzipiell lassen sich mittels dieses Verfahrens auch Bis-phosphinothioyl-alkane darstellen. So wurde z. B. Bis-diphenylphosphinothioyl-äthan bei der Umsetzung von Dimethylaminodiphenylphosphin mit 1,2-Äthanthiol in etwa 20% Reinausbeute erhalten (Gl. 17). Daneben läuft jedoch noch eine andere Reaktion ab, die hauptsächlich zur Bildung von Diphenylphosphin führt.



Wie bereits früher gezeigt [17], lässt sich die Aminverdrängung in Aminophosphinen mit Vorteil auch zur Darstellung von einfachen Phosphiniten und von sym.

und asym. Phosphinoxiden anwenden. Es wurde jetzt noch geprüft, ob dieses Verfahren auch dann anwendbar ist, wenn ein funktioneller Alkohol zum Einsatz kommt. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung mit Dimethylaminoäthanol das O-Dimethylaminoäthyl-diphenylphosphinit in 90% Ausbeute erhalten (Gl. 18).



Dieses Phosphinit ist besonders beständig und wurde unter den bei der MICHAELIS-ARBUSOW-Umlagerung angewandten Bedingungen nicht in das entsprechende Phosphinoxid umgelagert.

Experimenteller Teil

(mitbearbeitet von A. Marxer und P. Ottiger)

Alle Aminodialkyl- und Aminodiaryl-phosphine wurden nach Literaturangaben [17] hergestellt.

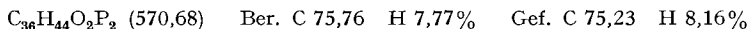
Die Infrarot-Spektren einiger der erhaltenen Phosphinyl-Verbindungen sind in Tabelle 1, weitere physikalische Daten in Tabelle 2 zusammengefasst.

1) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{PCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (I): 11,46 g (0,05 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ werden mit 1,55 g (0,025 Mol) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 5 Std. in einer Stickstoffatmosphäre auf 140° erhitzt. Es entwickeln sich 2,2 g (97,6%) Dimethylamin. Die Mischung wird destilliert. Neben einem kleinen Vorlauf und einem Rückstand von 1,8 g erhält man 7,9 g (73,6%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: Sdp. $225\text{--}227^\circ/0,01$ Torr, ^{31}P -chem. Versch. $-115,2$ ppm (Spuren Verunreinigung bei $-111,2$ und $-33,5$ ppm). Dieses Destillat wird mit 4 Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ versetzt und weiter auf 140° erhitzt. Nach $\frac{1}{4}$ Std. kristallisiert die Mischung vollständig (Ausbeute quantitativ). Aus Toluol-Aceton umkristallisiert: 7,5 g (95%) reines I vom Smp. $266\text{--}268,5^\circ$ (Lit. [21]: Smp. $252\text{--}254^\circ$; [4] [14] [16] [18]: Smp. $270\text{--}278^\circ$): IR. (in KBr): Banden bei 1186 und 1174 cm^{-1} (P=O); ^{31}P -chem. Versch. (in EtOH) $-35,8$ ppm.

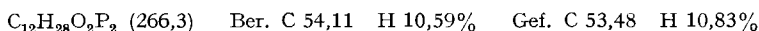


I wird auch beim Erhitzen von $\phi_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ mit Diäthylenglykol (oder Diäthanolamin, Molverh. 2:1) auf 140° (4 Std. für 50 mMol Ansatz; entwickelte Dimethylamin-Menge 93%) und anschließender Isomerisierung wie oben in 63% Ausbeute erhalten.

2) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II): Aus 11,46 g (0,05 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ und 5,05 g (0,0025 Mol) $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ wie in 1). Es entwickeln sich 2,2 g (97,6%) Dimethylamin. Das rohe flüssige *Diphosphinit* (^{31}P -chem. Versch. $-110,1$ ppm (Spur Verunreinigung bei $-29,7$ ppm)) wird mit einigen Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 8 Std. auf 140° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Mischung. Das Produkt wird aus Benzol umkristallisiert: 13 g (91%) II vom Smp. $165\text{--}165,5^\circ$, IR. (in KBr): Bande für P=O bei 1182 cm^{-1} ; ^{31}P -chem. Versch. (in EtOH) $-35,3$ ppm.



3) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (III): Aus 4,85 g (0,03 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 1,36 g (0,015 Mol) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ wie in 1). Es entwickeln sich 2,1 g (95,5%) Diäthylamin. Das rohe *Diphosphinit* wird mit 2 Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 1 Std. auf 140° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Mischung. Das Produkt wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 3,8 g (95%) III vom Smp. $112\text{--}113^\circ$ (Lit. [3]: Smp. $111\text{--}112^\circ$): IR. (in KBr): Bande für P=O bei 1160 cm^{-1} ; ^{31}P -chem. Versch. (in EtOH) $-55,9$ ppm.



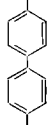
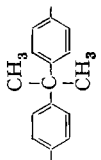


4) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV): Aus 9,7 g (0,06 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 6,07 g (0,03 Mol) $\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ wie in 1), aber $6\frac{1}{2}$ Std. bei 140° . Es entwickeln sich 4,1 g (93,2%) Diäthylamin.

Tabelle 1. Absorptionsbanden einiger Bis-phosphinyl-alkane und von O-(2-Dimethylamino-äthyl)-diphenylphosphinit im Infrarot-Spektrum (in cm^{-1})

$\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{P}\phi_2$ 	$\phi_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}\phi_2$ 	$\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_{12}\text{PEt}_2$ 	$\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PEt}_2$ 	$\phi_2\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
II	I	IV	III	XII
3053 <i>m</i>	3053 <i>m</i>	2972 <i>st</i>	2963 <i>m</i>	3077 <i>m</i>
2920 <i>sst</i>	3012 <i>ss</i>	2931 <i>st</i>	2920 <i>st</i>	3053 <i>m</i>
2849 <i>st</i>	2985 <i>ss</i>	2920 <i>sst</i>	2870 <i>s</i>	3019 <i>s</i>
1592 <i>s</i>	2941 <i>m</i>	2890 <i>st</i>	2857 <i>s</i>	2970 <i>st</i>
1486 <i>s</i>	2907 <i>m</i>	2857 <i>sst</i>	1631 <i>s</i>	2941 <i>sst</i>
1466 <i>s</i>	1587 <i>s</i>	1462 <i>m</i>	1462 <i>m</i>	2878 <i>st</i>
1439 <i>st</i>	1484 <i>s</i>	1408 <i>m</i>	1416 <i>m</i>	2857 <i>m</i>
1408 <i>s</i>	1439 <i>st</i>	1376 <i>ss</i>	1328 <i>ss</i>	2821 <i>st</i>
1340 <i>s</i>	1420 <i>m</i>	1326 <i>ss</i>	1299 <i>s</i>	2773 <i>sst</i>
1316 <i>s</i>	1337 <i>s</i>	1277 <i>s</i>	1282 <i>ss</i>	1953 <i>s</i>
1263 <i>s</i>	1316 <i>s</i>	1263 <i>m</i>	1263 <i>s</i>	1887 <i>s</i>
1209 <i>s</i>	1186 <i>sst</i>	1241 <i>s</i>	1200 <i>s</i>	1818 <i>s</i>
1182 <i>sst</i>	1174 <i>sst</i>	1227 <i>s</i>	1160 <i>sst</i> (P=O)	1767 <i>ss</i>
(1163 <i>sh</i>) } P=O	1122 <i>st</i>	1206 <i>ss</i>	1094 <i>s</i>	1664 <i>ss</i>
1122 <i>st</i>	1115 <i>m</i>	1157 <i>sst</i> (P=O)	1042 <i>m</i>	1580 <i>s</i>
(1109 <i>sh</i>)	1087 <i>m</i>	1071 <i>ss</i>	1015 <i>s</i>	1575 <i>s</i>
1072 <i>m</i>	1070 <i>m</i>	1057 <i>ss</i>	1008 <i>s</i>	1481 <i>m</i>
1038 <i>s</i>	1028 <i>s</i>	1035 <i>st</i>	981,9 <i>ss</i>	1458 <i>st</i>
1025 <i>s</i>	995,5 <i>s</i>	1009 <i>m</i>	850,2 <i>m</i>	1437 <i>sst</i>
997,3 <i>s</i>	970,9 <i>ss</i>	990,1 <i>ss</i>	784,2 <i>st</i>	1408 <i>ss</i>
952,4 <i>ss</i>	924,1 <i>s</i>	970,9 <i>s</i>	757,6 <i>m</i>	1387 <i>s</i>
922,3 <i>ss</i>	881,2 <i>ss</i>	909,1 <i>s</i>	748,6 <i>st</i>	1366 <i>m</i>
909,1 <i>s</i>	860,0 <i>s</i>	813,0 <i>st</i>	719,4 <i>s</i>	1332 <i>m</i>
862,1 <i>ss</i>	762,9 <i>st</i>	777,5 <i>st</i>	693,0 <i>s</i>	1305 <i>m</i>
813,9 <i>s</i>	754,3 <i>st</i>	755,0 <i>st</i>	636,9 <i>s</i>	1282 <i>m</i>
777,5 <i>m</i>	740,7 <i>sst</i>	736,3 <i>m</i>	480,8 <i>s(br)</i>	1200 <i>m</i>
750,3 <i>st</i>	729,9 <i>sst</i>	725,5 <i>s</i>		1159 <i>m</i>
(746,3 <i>sh</i>)	709,2 <i>m</i>	714,3 <i>ss</i>		1122 <i>m</i>
729,9 <i>m</i>	693,4 <i>sst</i>	704,2 <i>ss</i>		1099 <i>st</i>
718,3 <i>st</i>	(680,3 und 668,2 <i>sh</i>)	691,1 <i>s</i>		1082 <i>st</i>
696,0 <i>sst</i>	616,2 <i>ss</i>	666,8 <i>ss</i>		1070 <i>st</i>
668,2 <i>ss</i>	555,6 <i>ss</i>	645,2 <i>ss</i>		1031 <i>sst</i>
616,9 <i>ss</i>	531,0 <i>sst</i>	632,1 <i>ss</i>		1000 <i>m</i>
547,5 <i>sst</i>	510,4 <i>st</i>	520,0 <i>m</i>		957 <i>m</i>
517,3 <i>st</i>	500,0 <i>m</i>	488,8 <i>s</i>		915 <i>m</i>
	450,5 <i>ss(br)</i>			897,9 <i>m</i>
				865,8 <i>m</i>
				784,2 <i>st</i>
				738,0 <i>sst</i>
				727,2 <i>sst</i>
				696,4 <i>sst</i>
				671,1 <i>m</i>
				617,8 <i>ss</i>
				559,8 <i>m</i>
				522,8 <i>st</i>

Tabelle 2. Physikalische Daten der dargestellten Alkylen-(bzw. Arylen-)diphosphinite und Bis-phosphinyl-alkane

Verbindung	Nr.	R	X	Sdp. °C/Toirr	Smp. °C	α _D ²⁰ -chem. Versch. (in ppm) (85-proz. H ₃ PO ₄ als Ref.)	Lit. Ref.
R ₂ POXOPR ₂							
	-	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₁₂	225-227/0,01		- 115,2 (in Substanz) - 110,1 (in Substanz)	
	VII	C ₄ H ₉		180-183/0,1		- 134,6 (in Substanz)	
	VIII	C ₄ H ₉		170-180/0,1		- 133,0 (in Substanz)	
	IX	C ₄ H ₉		240-245/0,1		- 132,7 (in Substanz)	
	X	C ₄ H ₉				- 130,7 (in Substanz)	
		Nr.	R	n			
R ₂ P(O)(CH ₂) _n (O)PR ₂							
	I	C ₆ H ₅	2		266-268,5	- 35,8 (in EtOH)	[4] [14] [16] [18] [21]
	II	C ₆ H ₅	12		165-165,5	- 35,3 (in EtOH)	
	III	C ₂ H ₅	4		112-113	- 55,9 (in EtOH)	[3]
	IV	C ₂ H ₅	12		96- 97,5	- 55,5 (in EtOH)	
	V	C ₆ H ₅	3		189	- 34,4 (in EtOH)	[4] [22]
	VI	C ₄ H ₉	2		168-172	- 54,3 (in Aceton)	[7]
	XI	C ₆ H ₅	2		205-207	- 79,2 (in Benzol)	[16] [21]
R ₂ P(S)(CH ₂) _n (S)PR ₂							
	XIII				220-235/2 × 10 ⁻³		
Bu ₂ PO(CH ₂) ₆ CH=CH ₂				115-118/0,5			
Et ₂ PO(CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₃	XV			163-170/0,01		- 131,2 (in Substanz)	
Bu ₂ P(O)(CH ₂) ₆ CH=CH ₂	XIV			185-193/0,01		- 135,3 (in Substanz)	
Et ₂ P(O)(CH ₂) ₈ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₃	XVI			190-200/0,01		- 51,0 (in CHCl ₃)	
φ ₂ POCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	XII			122,5/10 ⁻⁴		- 51,0 (in CHCl ₃) - 112,2 (in Substanz)	

Das rohe Diphosphinit wird mit 3 Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 2 Std. auf 140° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Mischung. Das Produkt wird aus Benzol umkristallisiert: 8g (71%) IV vom Smp. $96\text{--}97,5^\circ$: IR. (in KBr): Bande für $\text{P}=\text{O}$ bei 1157 cm^{-1} , ^{31}P -chem. Versch. (in EtOH) – 55,5 ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2$ (378,5) Ber. C 63,45 H 11,72% Gef. C 62,4 H 11,29%

5) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (V): Aus 22,92 g (0,1 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ und 3,8 g (0,05 Mol) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ wie in 4). Es entwickeln sich 4,3 g (95,5%) Dimethylamin. Das rohe Diphosphinit wird mit 2 Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 4 Std. auf 120° erhitzt. Das Produkt wird fraktioniert: 15,8 g (66,5%) V vom Sdp. $280\text{--}288^\circ/10^{-3}$ Torr. Smp. 189° (Lit. [4]: Sdp. $295\text{--}300^\circ/0,1$ Torr, Smp. $195\text{--}196^\circ$; [22]: Smp. $142\text{--}143^\circ$); ^{31}P -chem. Versch. (in EtOH) – 34,4 (Spur Verunreinigung bei $-25,2$ (wahrscheinlich Diphosphinat)).

6) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-}n)_2$ (VI): Aus 12,4 g (0,055 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 1,73 g (0,028 Mol) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ wie in 4). Das rohe Diphosphinit wird mit 2 Tropfen $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 2 Std. auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren eines leicht flüchtigen Anteils (0,5 g, Sdp. $72\text{--}100^\circ/0,1$ Torr) kristallisiert der Rückstand. Das Produkt wird 2mal aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 8,5 g (85%) VI vom Smp. $168\text{--}172^\circ$ (Lit. [7]: Smp. $170\text{--}172^\circ$) IR. (in KBr): Bande für $\text{P}=\text{O}$ bei 1143 cm^{-1} , ^{31}P -chem. Versch. (Aceton) – 54,3 ppm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ (350,5) Ber. C 61,68 H 11,50 O 9,13% Gef. C 61,28 H 11,10 O 8,69%

7) *Phenylen-1,4-bis-dibutylphosphinit*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (VII): Aus 21,7 g (0,1 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 5,5 g (0,05 Mol) Hydrochinon. Nach 15 Min. Erwärmen auf 140° waren bereits 6,1 g (83,5%) Diäthylamin abdestilliert. Nach 2 Std. Erwärmen auf 140° wurde das schwach gelbe Reaktionsgemisch destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf (0,3 g, Sdp. $65\text{--}72^\circ/0,1$ Torr, Ausgangsmaterial) erhält man 17 g (83,5%) VII vom Sdp. $180\text{--}183^\circ/0,1$ Torr. IR. (in Subst.): Banden für P-O-C bei 1220 und 1205 cm^{-1} , ^{31}P -chem. Versch. – 134,6 ppm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ (398,51) Ber. C 66,30 H 10,11% Gef. C 64,13 H 10,06%

8) *Phenylen-1,3-bis-dibutylphosphinit* $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (VIII): Aus 21,7 g (0,1 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 5,5 g (0,05 Mol) Resorcin. Nach 1 Std. Erhitzen auf 140° (entwickeltes Diäthylamin 6 g (82%)) wird das Gemisch fraktioniert. Man erhält nach 0,3 g Vorlauf (Sdp. $40\text{--}60^\circ/0,1$ Torr) 11,5 g (56,2%) VIII vom Sdp. $170\text{--}180^\circ/0,1$ Torr; ^{31}P -chem. Versch. – 133,0 ppm (Spur Verunreinigung bei $-182,4$ und $-130,0$ ppm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ (398,5) Ber. C 66,3 H 10,11 O 8,03% Gef. C 65,7 H 10,28 O 8,43%

9) *Biphenylen-4,4'-bis-dibutylphosphinit* $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (IX): Aus 21,7 g (0,1 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 9,3 g (0,05 Mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl. Nach 2 Std. Erwärmen auf 140° (entwickeltes Diäthylamin 6,4 g entspr. $87,5\%$) wird das Gemisch fraktioniert. Nach einem Vorlauf (3,6 g, Sdp. $72\text{--}130^\circ/0,1$ Torr) erhält man 15,1 g (62,4%) IX vom Sdp. $240\text{--}245^\circ/0,1$ Torr. IR. (in Substanz): Bande für P-O-C bei 1237 cm^{-1} , ^{31}P -chem. Versch. – 133,7 ppm (Verunreinigung bei $-181,8$ ppm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2$ (484,5) Ber. C 69,39 H 9,15 O 6,60% Gef. C 70,02 H 10,8 O 6,45%

10) *2,2-Bis-(4-dibutylphosphinoxy-phenyl)-propan* $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P-O-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (X):

Aus 10,8 g (0,05 Mol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 5,7 g (0,025 Mol) Bisphenol-A. Nach 4 Std. Erhitzen auf 150° werden 3,42 g (93,7%) Diäthylamin erhalten. Der Rückstand destilliert im Vakuum nicht bis 350° . Oberhalb dieser Temperatur beginnt Zersetzung. Ausbeute von X 11,1 g (84,5%). IR. (in Substanz): Banden für P-O-C bei 1230 und 1166 cm^{-1} , ^{31}P -chem. Versch. – 130,7 ppm (Spur Verunreinigung bei $-179,6$ und $-139,8$ ppm).

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{P}_2$ (526,65) Ber. C 70,69 H 9,56% Gef. C 71,09 H 9,51%

11) $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ (XI): Eine Mischung aus 11,45 g (0,05 Mol) $(C_6H_5)_2PN(CH_3)_2$ und 2,35 g (0,025 Mol) 1,2-Äthandithiol wird 2 Std. auf 130° erwärmt. Hierbei destillieren 2,1 g (93,2%) Dimethylamin ab. Der Rückstand wird fraktioniert. Man erhält nach einem Vorlauf [3,4 g, Sdp. 110–210°/2 × 10⁻³ Torr, der nach dem ³¹P-NMR. Spektrum zu über 80% aus Diphenylphosphin (+ 36,4 und + 45,4 ppm; Intensität 1:1) besteht und daneben noch folgende Signale gibt: - 44,3; - 27,5; + 13,7; + 15,5; + 18,1 ppm] eine Fraktion vom Sdp. 220–235°/2 × 10⁻³ Torr und einen Rückstand. Ein Teil dieser letzten Fraktion kristallisiert, Smp. (roh) 195–200°. Durch Umkristallisation dieses festen Anteils und durch Extraktion des Rückstandes werden insgesamt 1,7 g reines XI erhalten, vom Smp. 205–207° (Lit. [21]: Smp. 196–198°; [16]: Smp. 229–235°), ³¹P-chem. Versch. (in Benzol) - 79,2 ppm.

$C_{26}H_{24}P_2S_2$ (462,5) Ber. S 13,86% Gef. S 14,34%

12) $(C_6H_5)_2POCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (XII): Aus 11,45 g (0,05 Mol) $\phi_2PN(CH_3)_2$ und 4,45 g (0,05 Mol) $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Nach 6 Std. bei 140° waren 2,1 g (93,2%) Dimethylamin abdestilliert. Destillation des Rückstandes gibt 12,2 g (89,5%) XII vom Sdp. 122,5°/10⁻⁴ Torr. ³¹P-chem. Versch. - 112,2 ppm (J_{POCH} 7,1 cps) und eine Spur Verunreinigung bei - 28,2 ppm (wahrscheinlich Phosphinat). Das Phosphinit lagert sich bei Erwärmen auf 140° für 5 Std. in Gegenwart von Äthylbromid oder Dibromäthan nicht in das Phosphinoxid um.

$C_{16}H_{20}NOP$ (273,3) Ber. C 70,37 H 7,37 N 5,12% Gef. C 70,26 H 6,95 N 4,78%

13) *O*-(10-Undecenyl)-dibutylphosphinit $(C_4H_9)_2PO(CH_2)_9CH=CH_2$ (XIII) und 10-Undecenyl-dibutylphosphinoxid $((C_4H_9)_2P(O)(CH_2)_9CH=CH_2)$ (XIV): Aus 21,7 g (0,1 Mol) $(C_4H_9)_2PN(C_2H_5)_2$ und 17,0 g (0,1 Mol) 10-Undecen-1-ol. Nach 1 Std. bei 140° werden 94,3% Diäthylamin erhalten. Der farblose, ölige Rückstand liefert bei der Destillation nach einen Vorlauf (1,5 g, Sdp. 75–115°/0,5 Torr) 25,8 g (82,3%) XIII vom Sdp. 115–118°/0,5 Torr als farblose, ölige Flüssigkeit. ³¹P-chem. Versch. - 131,2 ppm (Spur Verunreinigung bei - 181,6 und - 52,5 ppm). IR. (in Substanz): Banden bei 1647 (C=C), 1064, 1031 (P-O-C) cm⁻¹.

Beim Versetzen des Phosphinites XIII mit 0,5 ml Dodecylbromid und anschliessendem Erwärmen auf 150° für 1¹/₂ Std. erhält man das Phosphinoxid XIV vom Sdp. 185–193°/0,01 Torr in quantitativer Ausbeute. ³¹P-chem. Versch. (in CHCl₃) - 51,0 ppm.

14) *O*-Oleyl-diäthylphosphinit $(C_2H_5)_2PO(CH_2)_8CH=CH(CH_2)_7CH_3$ (XV) und Oleyldiäthylphosphinoxid $(C_2H_5)_2P(O)(CH_2)_8CH=CH(CH_2)_7CH_3$ (XVI): Aus 4,0 g (0,025 Mol) $(C_2H_5)_2PN(C_2H_5)_2$ und 6,7 g (0,025 Mol) Oleylalkohol. Nach 4 Std. bei 140° werden 73,2% Diäthylamin erhalten. Der farblose, ölige Rückstand liefert bei der Destillation nach einem Vorlauf (1,2 g, Sdp. 154–163°/0,01 Torr) 3,4 g (38,2%) XV vom Sdp. 163–170°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,4640$; ³¹P-chem. Versch. - 135,3 ppm. IR. (in Substanz): Banden bei 1650 (C=C), 1058 und 1015 (P-O-C) cm⁻¹.

Beim Versetzen des Phosphinites XV mit 2 Tropfen Äthylendibromid und Erhitzen auf 140° für 4 Std. erhält man das Phosphinoxid XVI vom Sdp. 190–200°/0,01 Torr in 67% Ausbeute. ³¹P-chem. Versch. (in CHCl₃) - 51,0 ppm.

$C_{22}H_{45}OP$ (356,5) Ber. C 74,10 H 12,72% Gef. C 73,66 H 12,42%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXX. Mitt.: L. MAIER, *Helv.* 50, 1747 (1967).
- [2] J. E. MROCHECK, J. W. O'LAUGHLIN, H. SAKURAI & C. V. BANKS, *J. inorg. nucl. Chemistry* 25, 955 (1963); J. R. PARKER & C. V. BANKS, *ibid.* 27, 583 (1965); J. E. MROCHECK & C. V. BANKS, *ibid.* 27, 589 (1965); J. E. MROCHECK, J. W. O'LAUGHLIN & C. V. BANKS, *ibid.* 27, 603 (1965); J. R. PARKER & C. V. BANKS, *ibid.* 27, 631 (1965).
- [3] G. M. KOSOLAPOFF & R. F. STRUCK, *J. chem. Soc.* 1959, 3950.
- [4] G. M. KOSOLAPOFF & R. F. STRUCK, *J. chem. Soc.* 1961, 2423; B. N. STRUNIN, O. YU. OKHLOBYSTIN & L. I. ZAKHARKIN, *Izvest. Akad. Nauk USSR* 1963, 1373; M. I. KABACHNIK, T. A. MASTRYUKOVA & A. E. SHIPOV, *J. obšč. Chim.* 35, 1574 (1965).
- [5] J. J. RICHARD, K. E. BURKE, J. W. O'LAUGHLIN & C. V. BANKS, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1722 (1961); G. M. KOSOLAPOFF, *J. chem. Soc.* 1965, 6638; J. A. WALMSEY & S. Y. TREE, *Inorg. Chemistry* 2, 312 (1963); R. C. MORRIS & J. L. VAN WINKLE, *U.S. Pat.* 2642461 (1953); *Chem. Abstr.* 48, 8814 (1954).

- [6] J. J. RICHARD & C. V. BANKS, *J. org. Chemistry* **28**, 123 (1963); D. SEYFERTH, D. E. WELCH & J. K. HEEREN, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1100 (1964).
- [7] G. M. KOSOLAPOFF, *J. chem. Soc.* **1965**, 6638.
- [8] P. T. KEOUGH & M. GRAYSON, *J. org. Chemistry* **27**, 1817 (1962).
- [9] M. I. KABACHNIK, T. Y. MEDVED', Y. M. POLIKARPOV & K. S. YUDINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, 1584.
- [10] R. W. TURNER & A. H. SOLOWAY, *J. org. Chemistry* **30**, 4031 (1965).
- [11] M. I. KABACHNIK, T. Y. MEDVED', Y. M. POLIKARPOV & K. S. YUDINA, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1961**, 2029; *Chem. Abstr.* **11609d** (1962).
- [12] M. BAIZER, U.S. Pat. 3249521 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 7217g (1966).
- [13] V. S. TSIVUNIN, G. KAMAI, V. V. KORMACHER & G. S. UKADER, *J. obšč. Chim.* **36**, 1430 (1966); *Chem. Abstr.* **66**, 1075, 11007t (1967).
- [14] P. T. KEOUGH & M. GRAYSON, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3919 (1960).
- [15] L. MAIER, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, 27 (1963).
- [16] H. SCHINDLBAUER, L. GOLSER & V. HILZENSAUER, *Chem. Ber.* **97**, 1150 (1964); K. A. PETROV, V. A. PARSHINA & A. F. MANNILOV, *J. obšč. Chim.* **35**, 1602 (1965).
- [17] L. MAIER, *Helv.* **47**, 2129 (1964).
- [18] L. D. QUIN & H. G. ANDERSON, *J. org. Chemistry* **29**, 1859 (1964).
- [19] H. SCHINDLBAUER & V. HILZENSAUER, *Mh. Chem.* **96**, 961 (1965).
- [20] F. G. MANN & M. J. PRAGNELL, *Chemistry & Ind.* **1964**, 1386; *J. chem. Soc.* **1965**, 4120.
- [21] K. ISSLEIB & D. W. MÜLLER, *Chem. Ber.* **92**, 3175 (1959).
- [22] G. M. KOSOLAPOFF & A. D. BROWN, *J. chem. Soc. (C)* **1967**, 1789.

49. Über die Synthese von 1,4-Benzoxazepinen und ihre Umlagerung in Isochinoline¹⁾

von K. Schenker

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Schweiz

(7. II. 68)

Summary. The syntheses of 3-phenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-benzoxazepine (**2**) and 3-phenyl-5-ethoxy-1,4-benzoxazepine (**14**) are described. **2** rearranges under the influence of sodamide into the isoquinoline derivatives **4**, **5** and **6** respectively; **14** is converted quantitatively into 1-ethoxy-3-phenyl-4-hydroxy-isoquinoline (**16**) in boiling methanol, even in the absence of a strong base. Possible reaction mechanisms are discussed.

Verbindungen mit dem 1,4-Benzoxazepin-Gerüst sind in der chemischen Literatur erst in den letzten zehn Jahren – und auch dann nur sporadisch – aufgetaucht. Dabei wurde ausschliesslich die Herstellung von 2,3,4,5-Tetrahydro-1,4-benzoxazepinen [1] sowie von 3-Oxo- [2] bzw. 5-Oxo- [3] und schliesslich einer ganzen Reihe von 3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-benzoxazepinen [4] beschrieben, und in einzelnen Fällen wurden auch gewisse pharmakologische Wirkungsqualitäten dieser Verbindungsklasse hervorgehoben. Diese Ausgangslage veranlasste uns, Abkömmlinge des 1,4-Benzoxazepins selbst und seiner 4,5-Dihydrostufe herzustellen. Wir beschreiben hier unsere Synthese und berichten dann über eine interessante Umlagerung der 1,4-Benzoxazepine in Isochinoline.

¹⁾ Vorgetragen an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 19. Februar 1966 in Basel.