

## Die Synthese aliphatischer Organophosphorverbindungen mit Hilfe von Diäthylaminodichlorphosphin

Von

**Kurt J. Irgolic, Lyle R. Kallenbach und Ralph A. Zingaro**

Aus dem Chemistry Department, Texas A&M University, College Station,  
TX 77843, U.S.A.

(Eingegangen am 11. November 1970)

### *Synthesis of Aliphatic Organophosphorus Compounds*

Diethylaminodichlorphosphine, prepared from  $\text{PCl}_3$  and diethylamine, reacted with  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  to give dioctylphosphinous acid,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ . Oxidation of this compound with  $\text{H}_2\text{O}_2$  produced dioctylphosphinic acid,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ . In an analogous reaction sequence employing  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_8\text{MgBr}$  polyoctamethylenephosphinic acid was obtained in 67% yield. This polymer is insoluble in organic solvents.

Diäthylaminodichlorphosphin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPCl}_2$ , hergestellt aus  $\text{PCl}_3$  und Diäthylamin, reagierte mit  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$  zu Dioctylphosphinigsäure,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ , die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Phosphinsäure oxidiert wurde. Polyoctamethylenphosphinsäure wurde in 67% Ausbeute als eine in organischen Lösungsmitteln unlösliche weiße Substanz in ähnlicher Weise, unter Verwendung von  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_8\text{MgBr}$ , erhalten.

Vor kurzem wurde gezeigt, daß Reaktion von Diäthylaminodichlorarsin und Bis(diäthylamino)chlorarsin mit Grignard-Reagentien Diäthylaminoalkylarsine gibt, die sich leicht durch Hydrolyse und nachfolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in die aliphatischen Arsin-<sup>1</sup> und Arsonsäuren<sup>2</sup> verwandeln lassen. Diese Reaktionen sind besonders gut für die Synthese von langkettigen aliphatischen Arsenverbindungen geeignet. Arsin- und Arsonsäuren, die Alkylgruppen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, wurden so in Ausbeuten von 50 bis 80% dargestellt. Die Reaktion von Diäthylaminodichlorarsin mit aliphatischen difunktionellen Grignard-Verbindungen lieferte polymere Arsinsäuren<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> K. J. Irgolic, R. A. Zingaro und M. R. Smith, J. Organometal. Chem. **6**, 17 (1966).

<sup>2</sup> C. F. McBrearty, K. J. Irgolic und R. A. Zingaro, ibid. **12**, 377 (1968).

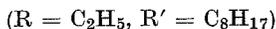
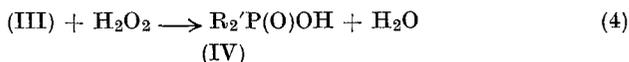
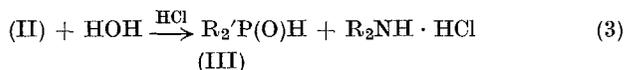
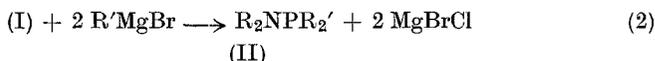
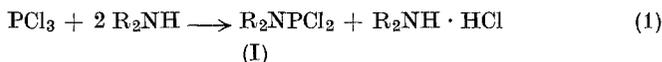
<sup>3</sup> L. R. Kallenbach, K. J. Irgolic und R. A. Zingaro, Europ. Polymer J. **6**, 479 (1970).

Die wasserunlöslichen, langkettigen Arsinsäuren werden gegenwärtig auf ihre Eignung als Reagentien für die Extraktion von Metallionen untersucht. Analoge Phosphorverbindungen haben auf diesem Gebiet weite Anwendung gefunden<sup>4</sup>.

Die Untersuchungen, die in dem vorliegenden Beitrag beschrieben werden, wurden unternommen, um zu prüfen, ob sich die für die Arsenverbindungen bewährten Methoden auch zur Darstellung von aliphatischen, langkettigen Phosphinsäuren verwenden lassen.

### Resultate und Diskussion

Da die Reaktivität der organischen Halogenide gegenüber Magnesium mit zunehmender Länge der Alkylgruppe abnimmt, wurden die Versuche mit dem noch relativ reaktiven und leicht erhältlichen 1-Octylbromid durchgeführt. Die Darstellung der Dioctylphosphinsäure wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben:



Die Synthese des Diäthylaminodichlorphosphins erfolgte nach einer Methode, die für Aminochlorarsine ausgearbeitet worden war. Die verwendete Apparatur machte es möglich, die Synthese des Aminochlorphosphins, die Filtration des Aminhydrochlorids, die Destillation des Lösungsmittels und die Vakuumdestillation des Endproduktes unter Stickstoffatmosphäre auszuführen. Mengen bis zu vier Molen  $\text{PCl}_3$  können in einem Reaktionsgang verarbeitet werden\*. Die Ausführung dieser Reaktion unter trockenem Stickstoff ist von besonderer Wichtigkeit, da die Aminochlorphosphine äußerst leicht hydrolysiert werden. Sie reagieren mit flüssigem Wasser mit explosiver Heftigkeit. Die physikalischen Eigenschaften des gereinigten Endproduktes, das in 60%

\* Einzelheiten über die Apparatur werden an anderer Stelle veröffentlicht, sobald die Untersuchungen über die Aminochlorarsine abgeschlossen sind.

<sup>4</sup> Y. Marcus und A. S. Kertes, „Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes“, Wiley, New York 1969, p. 521.



eine untere Grenze für das Molekulargewicht von (VII) anzugeben. Auf diese Weise wurde errechnet, daß  $n$  in (VII) zumindest den Wert 10 annehmen muß; daraus folgt als Mindestmolekulargewicht 1760.

Die Unlöslichkeit von (VII) in organischen Lösungsmitteln vereitelte die Anwendung der meisten Methoden, die für die Molekulargewichtsbestimmungen an polymeren Substanzen herangezogen werden. Ein Versuch, Lichtstreuungsverfahren einzusetzen, ergab unbefriedigende, viel zu hohe Resultate. Viskositätsmessungen in wässriger Natriumhydroxydlösung mußten in Gegenwart von 2 Molen NaCl pro Liter Lösung durchgeführt werden, um die Streckung der Polyelektrolytmoleküle bei Verdünnung zu vermeiden<sup>8</sup>. Die wirkliche Viskosität  $[\eta] = 0.03$  ist charakteristisch für eine polymere Substanz mit relativ niedrigem Molekulargewicht. Da die Konstanten in der Gleichung  $[\eta] = K \cdot M^a$  für (VII) nicht bestimmt werden konnten, wurden die Werte  $K = 2.42 \cdot 10^{-5}$  und  $a = 0.85$ , die für Natriumpolymethacrylat bestimmt worden waren<sup>8</sup>, verwendet. Das so errechnete Molekulargewicht von 6460 zeigt einen Polymerisationsgrad von  $n = 36$  an.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Robert A. Welch Foundation of Houston, Texas, der U.S. Atomic Energy Commission, Contract No. AT-40-1(2733) und dem Research Council, Texas A&M University, College Station, Texas.

### Experimenteller Teil

#### *Diäthylaminodichlorphosphin*

$\text{PCl}_3$  (4 Mole) wurden in Diäthyläther (3 l, getrocknet über Na-Draht) gelöst. Zu dieser Lösung wurden im Verlauf von 2 Stdn. 8 Mole  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  unter heftigem Rühren bei  $0-10^\circ$  zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Filtration des Hydrochlorids, die Destillation des Lösungsmittel und die Fraktionierung des freien Phosphins wurden unter trockenem  $\text{N}_2$  ausgeführt. Das klare, farblose Produkt (60% Ausbeute) hatte  $\text{Sdp.}_{16} 73-74^\circ$ .

$^1\text{H-NMR}$  (TMS,  $\tau$ ): 8.85 ( $\text{CH}_3$ , Triplett), 6.68 ( $\text{CH}_2$ , Multiplett).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NP}$ . Ber. C 27.62, H 5.76, P 17.80.

Gef. C 27.62, H 5.79, P 17.61.

#### *Bis(diäthylamino)chlorphosphin*

$\text{PCl}_3$  (1.5 Mole), gelöst in 3 l Diäthyläther, wurde mit 6 Molen Diäthylamin versetzt. Das Produkt, eine klare gelbliche Flüssigkeit (19% Ausbeute), destillierte bei  $50^\circ$  (0.25 Torr).

$^1\text{H-NMR}$  (TMS,  $\tau$ ): 8.90 ( $\text{CH}_3$ , Triplett), 6.89 ( $\text{CH}_2$ , Multiplett).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{P}$ . Ber. C 45.63, H 9.50, P 14.72.

Gef. C 45.41, H 9.66, P 14.62.

<sup>8</sup> A. Oth und P. M. Doty, J. Physic. Chem. 56, 43 (1952).

*Diocetylphosphinigsäure*

Zu Diäthylaminodichlorphosphin (0.055 Mole), gelöst in 300 ml absol. Äther, wurde bei 0—10° unter kräftigem Rühren eine äther. Lösung von Octylmagnesiumbromid (0.110 Mole) zugetropft (weißer Niederschlag). Nach vollendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das gekühlte Gemisch wurde dann mit 50 ml 6*M*-HCl hydrolysiert. Nach ½stdg. Kochen hatten sich alle Magnesiumsalze gelöst. Die klare Ätherschicht wurde abgehoben und eingedampft; die Diocetylphosphinigsäure schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan bei 85° (47% Ausbeute).

IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 2360 (P—H), 1155 (P=O), 720—760 (P—C).

C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>OP. Ber. C 70.01, H 12.77, P 11.31.  
Gef. C 69.95, H 12.90, P 11.08.

*Diocetylphosphinsäure*

Diocetylphosphinigsäure (4 g) wurde in CCl<sub>4</sub> (250 ml) gelöst. Nach Zugabe von 40 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde 8 Stdn. gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 0.5*M*-NaOH (590 ml) extrahiert. Die Phosphinsäure schied sich nach Neutralisation des Extraktes mit 3*M*-HCl als weiße, kristalline Masse in 48% Ausb. ab. Schmp. (aus Hexan) 85°.

IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 2650, 2360, 1660 (OH), 1160 (P=O), 715—760 (P—C).

C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>P. Ber. C 66.26, H 12.10, P 10.65.  
Gef. C 66.87, H 11.32, P 9.97.

Äquivalentgewicht: Ber. 290, Gef. 291.

*Polyoctamethylenphosphinsäure*

1.8-Octamethylenbis(magnesiumbromid)<sup>3</sup> (0.055 Mole) wurde unter kräftigem Rühren bei 0—10° zu einer Lösung von Diäthylaminodichlorphosphin (0.055 Mole) in 500 ml absol. Äther getropft. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit 100 ml 1.9*M*-HCl hydrolysiert. Die Magnesiumsalze wurden durch mehrstdg. Kochen in Lösung gebracht, der unlösliche Rückstand wurde in 1*M*-NaOH gelöst und mit 50 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 Stdn. gekocht. Nach Extraktion mit Ligroin wurde die wäßr. Phase mit 3*M*-HCl neutralisiert. Die polymere gelbe Säure war nach Waschen mit Wasser, mit 1 : 1 (V/V) Äthanol/Butanol bei 50° und mit Äther weiß und schmolz bei 178—180° (67% Ausbeute).

IR-Banden (cm<sup>-1</sup>): 2625, 2370, 1660 (OH), 1160 (P=O), 715—760 (P—C).

[(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>PO<sub>2</sub>H]<sub>n</sub>. Ber. C 54.59, H 9.71. Gef. C 54.48, H 9.42.

*Bestimmung der physikalischen Eigenschaften*

Die H<sup>1</sup>NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 Spektrometer ohne Lösungsmittel mit *TMS* als internem Standard aufgenommen. Ein Beckman IR-12-Spektrophotometer lieferte die IR-Spektren. Für die Säuren wurden KBr-Preßlinge verwendet. Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter mit einer Zeitkonstante von 80 Sekunden ausgeführt.