

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. GANTER & J.-F. MOSER, *Helv.* 51, 300 (1968).  
 [2] H. STETTER & H.-J. MEISSNER, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599.  
 [3] P. Y. BLANC, P. DIEHL, H. FRITZ & P. SCHLÄPFER, *Experientia* 23, 896 (1967).  
 [4] H. STETTER & R. MEHREN, *Liebigs Ann. Chem.* 709, 170 (1967).  
 [4a] H. STETTER, H.-J. MEISSNER & W.-D. LAST, *Chem. Ber.* 101, 2889 (1968).  
 [5] H. W. WHITLOCK, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3412 (1962).  
 [6] B. R. VOGT, *Tetrahedron Letters* 1968, 1575.  
 [7] E. J. COREY & E. BLOCK, *J. org. Chemistry* 31, 1663 (1966); E. D. WEIL, K. J. SMITH & R. J. GRUBER, *ibid.* 31, 1669 (1966); F. LAUTENSCHLÄGER, *ibid.* 31, 1679 (1966); *idem*, *Canad. J. Chemistry* 44, 2813 (1966).  
 [8] K. WICKER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1966.  
 [9] E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Wilmington, Del., U.S. Pat. 3 347 826 (1967).

### 183. Multiple aromatische sigmatropische Umlagerung von $\gamma, \gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther

von F. Scheinmann, R. Barner<sup>1)</sup> und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(26. VII. 68)

*Summary.* The rearrangement of  $\gamma, \gamma$ -dimethylallyl phenyl ether (**1**), contrary to previous reports, gives a mixture of 4-( $\gamma, \gamma$ -dimethylallyl)-phenol (**2**), 2-( $\alpha, \beta$ -dimethylallyl)-phenol (**3**) and 2,2,3-trimethylcoumaran (**4**). The ratio of the reaction products is dependent on the solvent and the reaction temperature. The mechanism for the reaction is discussed in terms of multiple sigmatropic rearrangements.

Nach CLAISEN & TIETZE [1] wird  $\gamma, \gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (**1**) beim Kochen in Isopren und Phenol gespalten; auf Zusatz von Natriumcarbonat hingegen soll 2-( $\alpha, \alpha$ -Dimethylallyl)-phenol resultieren; experimentelle Angaben fehlen allerdings<sup>2)</sup>. Erfahrungen mit 2-( $\alpha$ -Alkylallyl)-phenolen liessen eine Wiederuntersuchung des genannten Äthers angezeigt erscheinen [3] [4] [5] [6].

Erhitzen des in üblicher Weise hergestellten, reinen Äthers **1** in N,N-Diäthylanilin im Bombenrohr auf 184° lieferte ein zur Hauptsache (70%) aus dem 4-( $\gamma, \gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**) und zu 30% aus dem «anormalen» Umlagerungsprodukt 2-( $\alpha, \beta$ -Dimethylallyl)-phenol (**3**) bestehendes Gemisch (Tabelle S. 1605). Beim Kochen in Diäthylanilin unter Rückfluss stieg die Menge von **2** auf über 80%<sup>3)</sup>.

In N,N-Dimethylformamid resultierte hingegen zu fast 90% 2-( $\alpha, \beta$ -Dimethylallyl)-phenol (**3**) neben etwa 4% **2** und 3% des cyclischen Äthers **4**. Ohne Lösungsmittelzusatz gab der Äther **1** (Experiment Nr. 4) beim Erhitzen neben viel nicht identifizierten Nebenprodukten zur Hauptsache **2** (43%). Zusatz von Soda bewirkte in nicht ganz reproduzierbarer Weise (heterogene Reaktionsmischung!) die bevorzugte Bildung der *ortho*-Umlagerungsprodukte **3** und **4**.

<sup>1)</sup> Physikalisch-chemische Abteilung der Fa. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel.

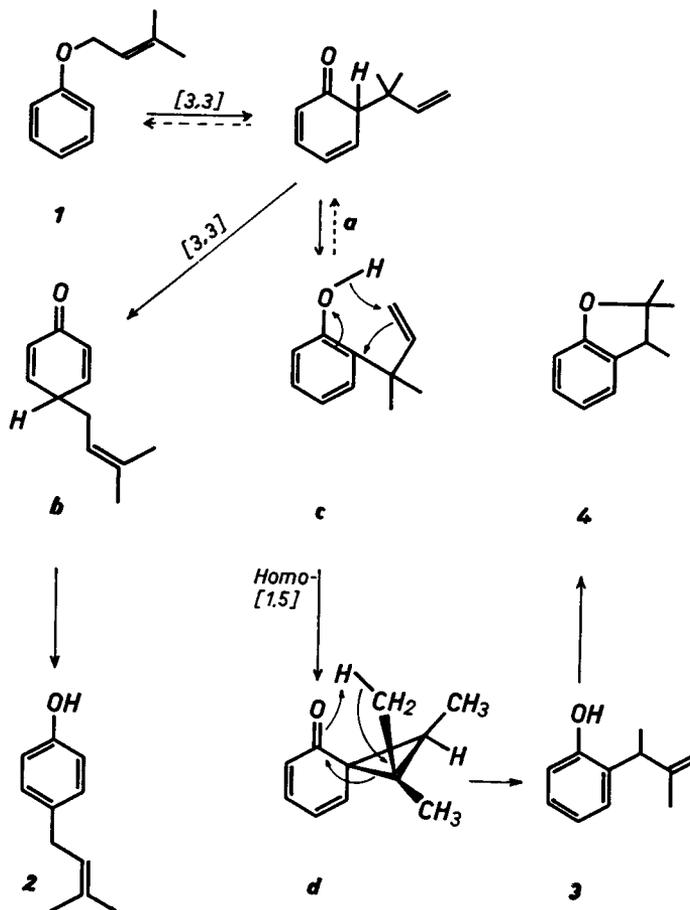
<sup>2)</sup> BAKER & SHULGIN [2] behaupten, ohne nähere experimentelle Daten zu geben, dieselben Resultate wie CLAISEN & TIETZE [1] erhalten zu haben.

<sup>3)</sup> Auch beim Erhitzen von **1** in Octan entstand überwiegend das *para*-Umlagerungsprodukt.

Die Produkte **2**, **3** und **4** werden unter den Umlagerungsbedingungen nicht oder kaum verändert<sup>4)</sup>.

Erhitzen eines Gemisches aus 1 Mol. **1** und 1 Mol. 2,6-Dimethylphenol lieferte kein Kreuzprodukt (kein 2,6-Dimethyl-4-( $\gamma,\gamma$ -dimethylallyl)-phenol), was auf den intramolekularen Bildungsweg für **2** hinweist.

Die Bildung von **2** und **3** aus **1** kann durch die Annahme von drei aromatischen, sigmatropischen Umlagerungen erklärt werden:



Im langsamen Schritt der Reaktion entsteht aus **1** durch eine CLAISEN-Umlagerung ([3,3]-sigmatropische Umlagerung) zunächst das *ortho*-Dienon **a**, in dem aus sterischen Gründen die sonst sehr rasche (heterolytische) Enolisierung zum Phenol **c** erschwert ist (vgl. [3]). Ein Teil des Dienons **a** kann sich deshalb in das *para*-Dienon **b** umwandeln, das rasch zum 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**) enolisiert. Ein anderer Teil von **a** kann sich möglicherweise zum Äther **1** rückumlagern. Ein dritter Teil

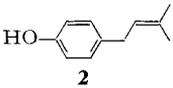
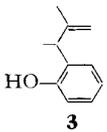
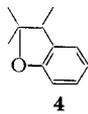
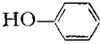
<sup>4)</sup> Aus **3** bildete sich dabei 3% des Äthers **4**.

von **a** enolisiert zu dem sterisch gehinderten 2-( $\alpha,\alpha$ -Dimethylallyl)-phenol **c**, das der sterischen Spannung durch eine homosigmatropische [1,5]-H-Verschiebung (anomale CLAISEN-Umlagerung) zum Phenol **3** ausweicht. Cyclisierung von **3** liefert dann **4**. Mit Polyphosphorsäure erfolgt die Cyclisierung in 90% Ausbeute.

Homosigmatropische, suprafaciale [1,5]-H-Verschiebungen vom Typ **c**  $\rightarrow$  **3**, die über Cyclopropyldienone vom Typ **d** verlaufen, sind schon längere Zeit bekannt [5] [7]. Die Umwandlung **c**  $\rightarrow$  **3** ist rascher als diejenige von **a** in **c**. Das **c** entsprechende normale CLAISEN-Umlagerungsphenol liess sich beim Erhitzen des  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-äthers des Östrons in siedendem Buttersäureanhydrid/Diäthylanilin als Buttersäureester abfangen [4].

Das Lösungsmittel beeinflusst stark den heterolytischen Enolisierungsschritt **a**  $\rightarrow$  **c** und damit das **2/3**-Verhältnis (vgl. [3]): Im stark polaren Dimethylformamid (Dielektrizitätskonstante = 37,6) wird die Enolisierung stark beschleunigt (**2/3** = 0,045) im Vergleich zum wenig polaren Diäthylanilin (Dielektrizitätskonstante 5,2) (**2/3** = 2,4–4)<sup>5)</sup>.

*Umlagerung von  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (**1**) bei  $184^\circ \pm 2^\circ$  im Bombenrohr<sup>a)</sup>  
Reaktionsdauer 90 Std.*

Exp. Nr.	Reaktionsmedium				
		<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	
1	N,N-Dimethylformamid (1:10 W/V)	4%	89%	3%	Spuren
2	N,N-Diäthylanilin (1:10 W/V)	72%	30%	Spuren	Spuren
3	In Substanz mit 10% (W/W) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24%	39%	18%	Spuren
		24%	45%	31%	Spuren
4	In Substanz <sup>b)</sup>	43%	2%	Spuren	7%
5	4,5 Std. in siedendem Diäthylanilin (214°) (1:10 W/V) <sup>c)</sup>	83%	20%	Spuren	Spuren

a) Reproduzierbarkeit etwa  $\pm 5\%$  bei den Hauptkomponenten.

b) Es wurde eine erhebliche Menge nicht identifizierter Stoffe gebildet.

c) Offenes System.

Die erwähnten Umlagerungsprodukte liessen sich durch Chromatographie an Kieselgel sowie durch Vakuumdestillation rein gewinnen und durch IR-, NMR-, Mas-

<sup>5)</sup> Eine direkte, thermisch «erlaubte», sterisch aber unwahrscheinliche [1,5]-Wanderung eines Allylrestes vom Sauerstoff in die *para*-Stellung beim Erhitzen eines Alkyl-allyläthers ist bisher noch nie beobachtet worden. Dieser Weg ist daher auch für die **1**  $\rightarrow$  **2**-Umwandlung sehr unwahrscheinlich. Auf jeden Fall kann die direkte [1,5]-Verschiebung nicht der einzige Bildungsweg für **2** sein, da sonst das **2/3**-Verhältnis nicht die starke Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen dürfte.

senspektren und Analysen charakterisieren. 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**) zeigte im NMR.-Spektrum neben den Signalen für die  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylgruppe ein symmetrisches  $AA',BB'$ -Quartett für die vier aromatischen Protonen. Die Verbindung erwies sich als verschieden von authentischem 2-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol [3].

Das «anomale» Umlagerungsprodukt **3** zeigt ein charakteristisches NMR.-Spektrum mit einem Multiplett für die vier aromatischen Protonen; die Struktur der Seitenkette lässt sich aus dem NMR.- und dem IR.-Spektrum ableiten.

Wir danken Herrn H. FROHOFER für Analysen und IR.-Spektren und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die gewährte Unterstützung. – F. S. dankt der University of Salford, G.B., für einen Urlaub und der ROYAL SOCIETY für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* IR.-Spektren (Film) in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektren bei 60 und 100 MHz in  $\text{CCl}_4$ .  $\delta$  der Signale oder Signalzentren in ppm, bezogen auf internes Tetramethylsilan = 0.  $S$  = Singulett;  $D$  = Dublett;  $T$  = Triplett;  $Q$  = Quartett;  $M$  = Multiplett. – Analytische Gas-Chromatogramme an einem C. ERBA Fractovap Modell C, Typ PAID/ff Gerät (FID), mit 3% Apiezon L auf silanisiertem Chromosorb G (80–100 mesh); 2,0 m  $\times$  2 mm Kolonne. Quantitative Auswertung mit Disc-Chart-Integrator. – Dünnschichtchromatogramme an MN-Polygram (MN Silicagel N-HR/UV<sub>254</sub>); Laufmittel: Pentan mit 4% oder 10% Äther; Sprühreagens: alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Die Verbindungen sind auch im UV.-Licht von 254 nm sichtbar. – Säulenchromatographie an Kieselgel MERCK (0,05–0,2 mm). – Massenspektren auf CEC-Gerät, Typ 21-110 B, bei 70 eV; Angaben in  $m/e$  (%).

1.  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (**1**). Zu einer gerührten Mischung von 17 g Phenol und 7,23 g Natriumhydroxid in 162 ml Dimethylformamid und 18 ml Wasser liess man bei 60–70° innerhalb  $\frac{1}{2}$  Std. 27 g  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbromid tropfen. Nach 4stdg. Rühren wurde mit 800 ml Wasser verdünnt und mit Pentan in der üblichen Weise aufgearbeitet. Phenolische Begleitsubstanzen hat man durch Ausschütteln mit 10-proz. Kalilauge und CLAISEN-Lauge entfernt. Der dünnschicht- und gas-chromatographisch reine Äther **1** wurde bei 116–118°/18 Torr destilliert. Ausbeute 76%. IR.: kein OH; 1673 (C=C), 1233 (C–O–C), 745 und 683 (monosubstit. Benzol). NMR.: 6,65–7,25 ( $M$ ; 5 arom. H), 5,42 ( $T$  mit Feinaufspaltung;  $J = 6,5$  Hz;  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 4,41 ( $D$ ;  $J = 6,5$  Hz;  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 1,77, 1,72 (zwei  $S$ ;  $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ). Massenspektrum: 162 ( $M^+$ ; 7), 94 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}^+$ ; 100), 69 ( $\text{C}_5\text{H}_9^+$ ; 33), 41 (38).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,60 H 8,81%

Für die Umlagerungen wurde der Äther **1** in Pentan an neutralem Alox chromatographiert und anschliessend im Hochvakuum destilliert.

2. Umlagerungen von  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (**1**). – 2.1. In  $N,N$ -Diäthylanilin: 4 g **1** in 8 ml Diäthylanilin (Sdp. 214°) wurden unter Stickstoff  $4\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit war kein Äther mehr vorhanden. Man goss die Reaktionsmischung in überschüssige 2N Salzsäure, schüttelte mit Äther aus und zog den Ätherextrakt mit 10-proz. Kalilauge und CLAISEN-Lauge aus. Die vereinigte Alkalilauge wurden unter Eiskühlung mit 5N Salzsäure auf pH  $\approx$  3–4 gebracht, die Lösung mit Äther ausgezogen und der Ätherauszug eingedampft (3,4 g). Die Chromatographie an 200 g Kieselgel erfolgte in Chloroform. Zuerst wurden ca. 150 mg 2-( $\alpha,\beta$ -Dimethylallyl)-phenol (**3**), dann eine Mischfraktion und schliesslich 2,7 g (67,5%) reines 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**) eluiert, das bei 132°/10 Torr destilliert wurde. IR.: 3330 (OH), 1668 (C=C), 817 (1,4-disubstit. Benzol). NMR.: 6,7 (Zentrum eines symmetrischen  $AA',BB'$ - $Q$  mit Feinstruktur;  $J = 8,5$  Hz; 4 H), 6,05 ( $S$ ; OH), 5,18 ( $T$  mit Feinstruktur;  $J = 7$  Hz;  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 3,17 ( $D$ ;  $J = 7$  Hz;  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 1,69, 1,65 (zwei  $S$ ;  $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ). Massenspektrum: 162 ( $M^+$ ; 54), 147 (100), 132 (11), 119 (10), 107 (35), 91 (15).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,10 H 8,66%

Die Verbindung wurde auch durch Behandlung von Natriumphenolat in 40-proz. (V/V) Alkohol mit  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylbromid bei 20° erhalten (gas- und dünn-schicht-chromatographischer Nachweis).

2.2. Bei Gegenwart von Natriumcarbonat: 7,7 g Äther **1** mit 0,7 g wasserfreiem gepulvertem Natriumcarbonat wurden im abgeschlossenen Bombenrohr 20 Std. auf 194° erhitzt. Anschliessend wurde mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Der Ätherauszug wurde mit 10-proz. Kalilauge und dann mit CLAISEN-Lauge gewaschen. Die Ätherphase gab nach dem Eindampfen 1,2 g 2,2,3-Trimethylcumaran (**4**), das zur Reinigung bei 88°/12 Torr destilliert wurde (vgl. [8]). IR. (Film): kein OH; 1389, 1370 ( $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ). NMR.: 6,4–7,1 (M; 4 arom. H), 3,03 (Q; J  $\approx$  7 Hz; H-C(3)), 1,40 (S;  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ), 1,22 (S;  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ), 1,17 (D; J  $\approx$  7 Hz; CH<sub>3</sub>-C(3)). Massenspektrum: 162 (M<sup>+</sup>; 64), 147 (100), 119 (16), 107 (12), 91 (17), 77 (12).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,18 H 8,81%

Die alkalischen Phasen wurden unter Kühlung angesäuert und mit Äther extrahiert. Man erhielt 6,8 g eines Gemisches aus 2-( $\alpha,\beta$ -Dimethylallyl)-phenol (**3**) und 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**). Durch Chromatographie an 560 g Kieselgel mit Chloroform wurden zunächst, nach Destillation bei 102°/11 Torr, 3,7 g (44%) der Verbindung **3** eluiert. IR. (Film): 3448 (OH), 889 ( $\text{>C}=\text{CH}_2$ ), 759 (o-disubstit. Benzol). NMR.: 6,55–7,1 (M; 4 arom. H), 5,45 (OH), 4,99, 4,94 (zwei breite S; =CH<sub>2</sub>), 3,56 (Q; J  $\approx$  7 Hz;  $\text{>CH}-\text{CH}_3$ ), 1,63 (S; -C=), 1,38 (D; J  $\approx$  7 Hz;  $\text{>CH}-\text{CH}_3$ ). Massenspektrum: 162 (M<sup>+</sup>; 66), 147 (100), 131 (15), 121 (25), 119 (25), 107 (22), 103 (19), 91 (37).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O (162,23) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,34 H 8,34%

Die späteren Eluate lieferten 2,3 g 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**), das in üblicher Weise mit dem unter 2.1. beschriebenen Produkt identifiziert wurde.

3. Cyclisierung von **3** zu **4**. 0,75 g des Phenols **3** wurden mit 4 ml Polyphosphorsäure 5 Min. auf 75–80° erwärmt. Die orange-gelbe Lösung liess man über Nacht bei 20° stehen. Nach Zugabe von Eis und üblicher Aufarbeitung erhielt man schliesslich 0,7 g des unter 2.2. beschriebenen Äthers, der chromatographisch und IR.-spektroskopisch identifiziert wurde.

4. Quantitative Umlagerungen von **1**. Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle wiedergegeben. Die Auswertungen erfolgten unter Verwendung von Eichkurven, die mit dem Standard Durophenol gewonnen wurden. Die Umlagerungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in evakuierten Bombenröhrchen vorgenommen. Nach beendeter Reaktion wurde der Bombeninhalt mit einer eingewogenen Menge von Durophenol in Pentan versetzt. Die Pentanlösung wurde bei Verwendung von Diäthylanilin mit 2N Schwefelsäure und Wasser gründlich ausgeschüttelt und nach dem Trocknen eingedampft. Den in wenig Äther aufgenommenen Rückstand hat man der Gas-Chromatographie unterworfen. Das Dimethylformamid hat man der Pentanphase durch Waschen mit Wasser entzogen. Bei den Versuchen ohne Lösungsmittel wurde die Pentanlösung direkt eingedampft. Jedes Experiment wurde im Duplikat ausgeführt, und von jedem Experiment wurden zwei Gas-Chromatogramme ausgewertet. Reproduzierbarkeit der gas-chromatographischen Analyse ca.  $\pm$  5% bei den hohen, ca.  $\pm$  30% bei den kleinen Prozentzahlen. Unter den Umlagerungsbedingungen erwies sich 4-( $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl)-phenol (**2**) vollständig und 2-( $\alpha,\beta$ -Dimethylallyl)-phenol (**3**) zu 95% stabil; der Rest stellte den Äther **4** dar.

$\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-phenyläther (**1**) wurde mit 1 Mol. 2,6-Dimethylphenol in N,N-Diäthylanilin (1:2 W/W) 90 Std. auf 184° erhitzt. Die Gas-Chromatographie des in üblicher Weise aufgearbeiteten Produktes zeigte in qualitativer und in quantitativer Hinsicht keinen Unterschied gegenüber dem Produkt, das ohne 2,6-Dimethylphenol-Zusatz erhalten wurde.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. CLAISEN, J. prakt. Chem. [N. F.] 105, 65 (1922); L. CLAISEN & E. TIETZE, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 2344 (1926); 58, 275 (1925).  
 [2] A. W. BAKER & A. T. SHULGIN, J. Amer. chem. Soc. 81, 4524 (1959).

- [3] J. BORGULYA, H.-J. HANSEN, R. BARNER & H. SCHMID, *Helv.* **46**, 2444 (1963); GY. FRÁTER, Dissertation, Universität Zürich 1967.
- [4] A. JEFFERSON & F. SCHEINMANN, *Chem. Commun.* **1966**, 239.
- [5] A. JEFFERSON & F. SCHEINMANN, *Quart. Rev.* **1968**, im Druck.
- [6] H. SCHMID, Vortrag am Symposium der Chemical Society über Stereochemie, Sheffield, Dez. 1966.
- [7] W. M. LAUER & W. F. FILBERT, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1388 (1936); W. M. LAUER, G. A. DOLDOURAS, R. E. HILEMAN & R. LIEPINS, *J. org. Chemistry* **26**, 4785 (1961), und weitere dort angegebene Literatur; W. M. LAUER & T. A. JOHNSON, *ibid.* **28**, 2913 (1963); A. HABICH, R. BARNER, R. M. ROBERTS & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1943 (1962); A. HABICH, R. BARNER, W. V. PHILIPSBORN & H. SCHMID, *ibid.* **48**, 1297 (1965); E. N. MARVELL, D. R. ANDERSON & J. ONG, *J. org. Chemistry* **27**, 1109 (1962); R. M. ROBERTS, R. G. LANDOLT, R. N. GREENE & E. W. HEYER, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1404 (1967).
- [8] W. M. LAUER & O. MOE, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 289 (1943).

## 184. Organische Phosphorverbindungen XXXV.

### Die $\alpha$ -Aminoalkylierung von elementarem weissem Phosphor und von Biphosphinen. Darstellung und Reaktionen von dialkylaminomethyl-substituierten tertiären Phosphinoxiden [1]<sup>1)</sup>

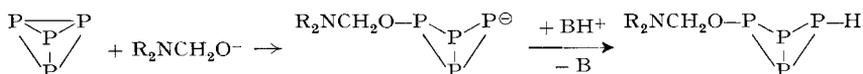
von Ludwig Maier

MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

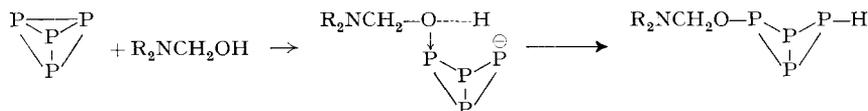
(2. VIII. 68)

*Summary.* Further examples of the  $\alpha$ -aminoalkylation of white phosphorus and of a biphosphine are reported. The reaction is described using C-methyl piperidines, methylamine, ethylamine or propylamine as the amine component, and formaldehyde or benzaldehyde as the carbonyl component. The reaction mechanism has been clarified. Furthermore the direct synthesis of the diethylamine salt of phosphorous acid is reported. In addition, some physical and chemical properties of tris (dialkylamino-methyl)-phosphine oxides are given and their coordination compounds with nickel halides are described.

Vor kurzem berichteten wir über die  $\alpha$ -Aminoalkylierung von elementarem weissem Phosphor, die vorwiegend zur Bildung von Tris-dialkylaminomethyl-phosphinoxiden, Bis-dialkylaminomethyl-phosphinsäuren und von Dialkylaminomethyl-phosphonsäuren führte [2]. Als erster Schritt wurde dabei in basischem Medium ein nucleophiler Angriff durch das Dialkylaminomethoxy-Ion postuliert:



Da die Reaktion aber auch noch bei pH 7 abläuft, scheint auch ein direkter nucleophiler Angriff des N-Hydroxymethyl-dialkylamines möglich:



<sup>1)</sup> Vorgetragen am XI. I.C.C.C. im September 1968 in Haifa, Israel.