

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 325

Oktober 1963

Heft 3-4, S. 113-224

Über Diamino-diphosphine $R_2N(R)P-P(R')NR_2$

Von W. SEIDEL¹⁾ und K. ISSLEIB

Inhaltsübersicht

Aus Organodichlorphosphinen $R'PCL_2$ und sek. aliphatischen Aminen entstehen unter Abspaltung von HCl Dialkylamino-organochlorphosphine $R_2NPR'Cl$, die mit Hilfe von Alkalimetallen reaktiv zu Diaminodiorgano-diphosphinen $R_2N(R')P-P(R')NR_2$ enthalogeniert werden können.

Bei Einwirkung von Brom wird die P-P-Bindung unter Bildung entsprechender Bromphosphine $R_2NPR'Br$ gespalten. Die Addition von Schwefel führt zu Bis-P-sulfiden, die in verschiedenen Formen auftreten.

Summary

Dialkylamino-organochlorphosphines — $R_2NPR'Cl$ — are synthesized by reaction of organo-dichlorophosphines — $R'PCL_2$ — with sec. aliphatic amines under elimination of hydrogen chloride. These compounds react with alkali metals yielding diamino-diorgano-diphosphines — $R_2N(R')P-P(R')NR_2$.

Bromine cleaves the P-P-linkage giving the corresponding bromophosphines — $R_2NPR'Br$. By addition of sulfur diphosphines-disulfides are obtained with different configurations.

Sowohl P-aryl-²⁾ als auch P-alkylsubstituierte⁴⁾ „Aminophosphine“ wurden wiederholt in der Literatur beschrieben und deren Quartärisierungstendenz sowie komplexchemisches Verhalten untersucht. Die präparativen Anwendungsmöglichkeiten der „Aminophosphine“ zur Synthese von Chlorphosphinen⁵⁾⁶⁾ einerseits und ihre Eignung als Komplexliganden andererseits lassen es sinnvoll erscheinen, die Darstellung weiterer Vertreter dieser

¹⁾ Unter technischer Mitarbeit von Fräulein IRMGARD BÜRGER; ihr sei an dieser Stelle für ihre gewissenhafte Tätigkeit gedankt.

²⁾ A. MICHAELIS u. G. SCHLÜTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1041 (1898); A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **315**, 43 (1901).

³⁾ G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE u. A. P. LANE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3984; daselbst weitere Lit.-Zit. über dieses Gebiet.

⁴⁾ K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

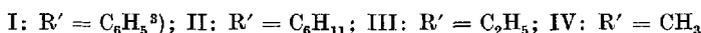
⁵⁾ W. SEIDEL, Dissertation Jena 1959.

⁶⁾ A. B. BURG u. J. I. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

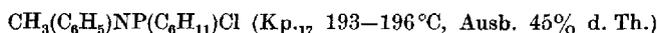
Substanzklasse zu versuchen. In Analogie zur Bildung der Tetraorganodiphosphine⁴⁾ kann auch die reduktive Kupplung von Dialkylamino-organo-chlorphosphinen zu Bis(dialkylamino)-diorgano-diphosphinen erreicht werden; wie dies auch im Falle des Tetrakis-(dimethylamino)-diphosphins⁷⁾ erfolgte.

Darstellung der Dialkylamino-organo-chlorphosphine

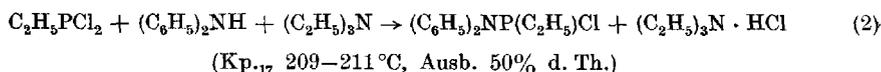
Als Ausgangsmaterial zur Synthese sogenannter Diamino-diphosphine dienen Amino-organo-chlorphosphine. Diese können generell durch Umsetzung der Organodichlorphosphine mit sek. aliphatischen Aminen erhalten werden. Während im Falle des Phosphortrichlorids bevorzugt mono- und trisubstituierte Verbindungen gebildet werden⁸⁾, reagieren in den Dichlorphosphinen die Halogenatome stufenweise³⁾. Gemäß der allgemeinen Gleichung



resultieren beispielsweise in Äther nach Abtrennen des Diäthylaminhydrochlorids die Amino-organo-chlorphosphine I—IV als farblose Flüssigkeiten. Die Darstellung dieser Substanzen ist auch unter Verwendung von Methylphenylamin auf gleiche Weise möglich, wie es das Beispiel

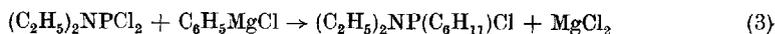


repräsentiert. Wird hingegen an Stelle des Methylphenylamins das Diphenylamin eingesetzt, so ist zur Bindung des Chlorwasserstoffs entsprechend



die Zugabe einer stärkeren Base wie Triäthylamin erforderlich.

Bei der Umsetzung von Diäthylamino-dichlorphosphin mit Cyclohexylmagnesiumchlorid⁴⁾ entstand neben Diäthylamino-dicyclohexylphosphin auch II, welches sich nun gemäß Gleichung 3 in guten Ausbeuten bildet.



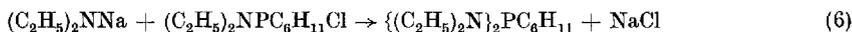
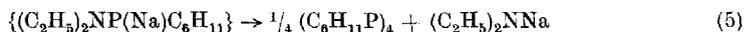
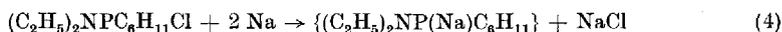
Diese Darstellungsweise auch für andere Amino-organo-chlorphosphine anzuwenden, war unzweckmäßig, da sich die Reaktionsprodukte der allgemeinen Formel R_2NPCl_2 , $R_2NPR'Cl$ und $R_2NPR'_2$ nur schwer trennen ließen.

⁷⁾ H. NÖTH u. H. J. VETTER, Chem. Ber. **94**, 1505 (1961).

⁸⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **326**, 154 (1903).

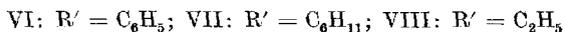
Umsetzung der Diäthylamino-organo-chlorphosphine mit Alkalimetallen

In Analogie zur Bildung der Tetraalkyldiphosphine⁴⁾ wurde zunächst versucht, aus Diäthylamino-organo-chlorphosphinen durch reduktiven Halogenentzug mittels Natrium in siedendem Dioxan die Diamino-diphosphine darzustellen. Unter diesen Bedingungen entstand aber aus $(C_2H_5)_2NP-(C_6H_{11})Cl$ nicht das zu erwartende Tetraäthyldiamino-dicyclohexyl-diphosphin. Als P-haltige Reaktionsprodukte konnten hingegen nach Abfiltrieren des Natriumchlorids aus der Lösung das Tetracyclohexyl-cyclotetraphosphin⁹⁾ und das Bis(diäthylamino)-cyclohexylphosphin (V) isoliert werden. Das Entstehen dieser Verbindungen läßt vermuten, daß sich zunächst aus $(C_2H_5)_2NP(C_6H_{11})Cl$ und Natrium das instabile Intermediärprodukt $(C_2H_5)_2NP(Na)C_6H_{11}$ bildet, das dann in $(C_6H_{11}P)_4$ und $(C_2H_5)_2NNa$ zerfällt. Letzteres würde dann unumgesetztes $(C_2H_5)_2NP(C_6H_{11})Cl$ zu V substituieren. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Für die Umsetzungen von Diäthylamino-phenyl-chlorphosphin mit Natrium treffen analoge Verhältnisse zu. Nach allem war es daher zur Bildung einer P—P-Bindung der Diamino-diphosphine erforderlich, günstigere Reaktionsbedingungen anzuwenden.

Aus Diäthylamino-organo-chlorphosphinen entstanden in Äther bei -10 bis $-20^\circ C$ mit einer Natrium-Kalium-Legierung nach der Gleichung

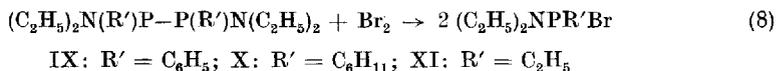


die Diamino-diphosphine VI, VII und VIII. Sie ließen sich aus der Ätherlösung durch Destillation im Vakuum in Form farbloser, luftempfindlicher Flüssigkeiten gewinnen. Für die Darstellung von VI und VII konnte sowohl I bzw. II als auch die Metallegierung in Äther vorgelegt und die zweite Komponente zugetropft werden. Um Nebenreaktionen wie die Bildung von Metallphosphiden auszuschließen, war es notwendig, die Ätherlösung von III mit der Metallegierung umzusetzen. Während VI und VII in guten Ausbeuten erhalten werden konnten, entstanden bei der Darstellung von VIII auch entsprechend Gl. 4—6 Disproportionierungsprodukte wie $\{(C_2H_5)_2N\}_2PC_2H_5$ und $(C_2H_5P)_4$.

⁹⁾ K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. **303**, 155 (1960).

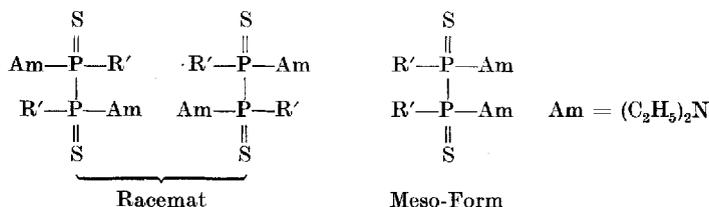
Zur Umsetzung der Bis(diäthyldiamino)-diorgano-diphosphine mit Brom und Schwefel

Wie im Falle der Tetraorgano-diphosphine⁴⁾ reagierten auch die Diamino-phosphine VI–VIII mit elementarem Brom unter Spaltung der P–P-Bindung gemäß



zu Diäthylamino-organo-bromphosphinen IX–XI, so daß auch hier ein analoger Reaktionsverlauf⁴⁾ zu diskutieren ist.

Zur weiteren Charakterisierung der Diamino-diphosphine VI–VIII wurden mit Schwefel die entsprechenden Bis-P-sulfide dargestellt. Da diese Verbindungen 2 asymmetrische Phosphoratome enthalten, sind optische Isomere – racem.- und meso-Form – zu erwarten, wie sie schon von Bis-



P-sulfiden unsymmetrischer Diphosphine¹⁰⁾ bzw. ditert. Phosphine¹¹⁾ beschrieben wurden. Bisher gelang aber nur durch Kristallisation eine Auftrennung der Bis-P-sulfide von VI und VII in eine höher- (vermutlich meso-Form) und niedrigerschmelzende Form (racem.). Die jeweils höher schmelzende Verbindung löst sich schwerer in Benzol, so daß sie sich leichter und in besseren Ausbeuten isolieren ließ. Während sich die Schmp. des Bis-(diäthyldiamino)-dicyclohexyl-diphosphindisulfids (191 °C und 158–160 °C) erheblich unterscheiden, liegen die des Bis(diäthyldiamino)-diphenyl-diphosphins (123 °C und 128 °C) überraschend nah beieinander. Für letzteres führten weitere Reinigungsversuche nicht zur Änderung der Schmp. und der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen betrug 105 °C. Aus VIII und Schwefel resultierte stets ein öliges Bis-P-sulfid, das sich Kristallisationsversuchen hartnäckig widersetzte.

Die Umsetzung von VI–VIII und anderen Diamino-diphosphinen mit Alkylhalogeniden, Halogenwasserstoff und Alkalimetallen sowie ihr Komplexverhalten zu Metallsalzen wird z. Z. untersucht, ihre Ergebnisse sollen später publiziert werden.

¹⁰⁾ L. MAIER, Chem. Ber. **94**, 3043 (1961).

¹¹⁾ K. ISSLEIB u. F. KRECH, Chem. Ber. **94**, 2656 (1961).

Versuchsteil

Mit Ausnahme der Isolierung der Bis-P-sulfide werden alle Versuche in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden nach bekannten Verfahren getrocknet.

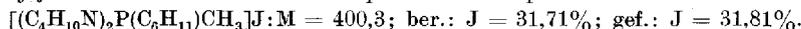
Diäthylamino-phenyl-chlorphosphin (I): In einem 1000-ml-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden 117 g Phenyldichlorphosphin in 300 ml Äther gelöst. Bei Kühlung des Kolbens in einer Eis-Kochsalzmischung läßt man unter Rühren 100 g Diäthylamin und anschließend noch etwa 100 ml Äther zutropfen. Nach Abtrennen des Niederschlages und Waschen mit Äther erhält man aus dem Filtrat 112 g I (= 80% der Theorie) durch Destillation im Vakuum; Kp.₁₂ 142 bis 143°C. I ist luftempfindlich und löst sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln.
 $C_{10}H_{15}ClNP:M = 215,7$; ber.: Cl = 16,43%; gef.: Cl = 16,45%.

Diäthylamino-cyclohexyl-chlorphosphin (II): Analog I erhält man aus 88 g $C_6H_{11}PCl_2$ und 70 g $(C_2H_5)_2NH$ in Äther 82 g II = 78% der Theorie; Kp.₁₆ 143–144°C.
 $C_{10}H_{21}ClNP:M = 221,7$; ber.: Cl = 15,99%; gef.: Cl = 15,71%.

Diäthylamino-äthyl-chlorphosphin (III): Entsprechend I entstehen aus 50 g $C_2H_5PCl_2$ und 56 g $(C_2H_5)_2NH$ 45 g III = 70% der Theorie; Kp. 196°C bzw. Kp.₁₅ 81–82°C.
 $C_6H_{15}ClNP:M = 167,6$; ber.: Cl = 21,15%; gef.: Cl = 20,94%.

Diäthylamino-methyl-chlorphosphin (IV): Wie zuvor, bilden sich aus 42 g CH_3PCl_2 und 52 g $(C_2H_5)_2NH$ 36 g IV = 65% der Theorie; Kp. 184°C bzw. Kp.₁₇ 71–72°C.
 $C_5H_{13}ClNP:M = 153,7$; ber.: Cl = 23,07%; gef.: Cl = 23,16%.

Bis(diäthylamino)-cyclohexylphosphin (V): Diäthylaminocyclohexyl-chlorphosphin wird mit der entsprechenden Menge Natrium in Dioxan unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Benzol behandelt und vom $(C_6H_{11}P)_4$ abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man V durch Destillation im Vakuum als farblose und luftempfindliche Flüssigkeit vom Kp.₆ 133–135°C. Aus V und Methyljodid entsteht in Äther das entsprechende Phosphoniumsalz.



Bis(diäthylamino)-diphenyl-diphosphin (VI): In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, wird in Äther eine Legierung aus 4 g Na und 12,5 g K suspendiert. Bei Kühlung des Kolbens in Eis-Kochsalzmischung werden 96 g I in 50–100 ml Äther langsam zugetropft. Anschließend läßt man noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Eisbad und darauf ebensolange bei Zimmertemperatur rühren. Der graublau Niederschlag wird abgetrennt, mit Äther gewaschen und aus der Lösung VI durch Destillation im Vakuum isoliert. Die Ausbeute beträgt 53 g = 66% der Theorie; Kp.₁₅ 236–238°C bzw. Kp._{1–2} 188–190°C.

Bis(diäthylamino)-dicyclohexyl-diphosphin (VII): Analog VI erhält man aus 92 g II und 3,5 g Na sowie 12,5 g K in Äther 56,5 g VII = 73% der Theorie; Kp.₁₅ 234 bis 235°C bzw. Kp._{1–2} 180–182°C.

Bis(diäthylamino)-diäthyl-diphosphin (VIII): In einem Dreihalskolben werden 56 g III in 200 ml Äther gelöst und unter Kühlung und Rühren eine in Äther feinverteilte Legierung aus 2,5 g Na und 10 g K aus dem Tropftrichter portionsweise zugesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Destillation getrennt.

a) Kp.₁₂ 80–85°C: 17 g eines Gemisches von III und Bis(diäthylamino)-äthylphosphin

b) Kp_{12} 142–145 °C: 20 g VIII = 46% der Theorie

c) Kp_{12} 190–200 °C: Tetraäthyl-cyclotetraphosphin¹²⁾.

Fraktion a) enthält noch 14% Cl. Mit Äthyljodid entsteht in Äther das Bis(diäthylamino)-diäthylphosphoniumjodid.

$[(C_4H_{10}N)_2P(C_2H_5)_2]J$: M = 360,3; ber.: J = 35,23%; gef.: J = 35,30%.

Diäthylamino-phenyl-bromphosphin(IX): In einem 250-ml-Dreihalskolben werden 9 g VI in 100 ml Benzol gelöst und unter Rühren 4,3 g Brom, gelöst in 50 ml Benzol, langsam zutropft. Aus der Lösung erhält man IX durch Destillation. Die Ausbeute beträgt 8,7 g = 68% der Theorie; Kp_{13} 156–157 °C.

$C_{10}H_{15}BrNP$: M = 260,1; ber.: Br = 30,72%; gef.: Br = 30,15%.

Diäthylamino-cyclohexyl-bromphosphin(X): Analog IX, aus 9 g VII und 4 g Brom. Die Ausbeute beträgt 8,4 g = 65% der Theorie; Kp_{15} 152–154 °C.

$C_{10}H_{21}BrNP$: M = 266,2; ber.: Br = 30,02%; gef.: Br = 30,83%.

Diäthylamino-äthyl-bromphosphin(XI): Wie zuvor, aus 11 g VIII und 6,6 g Brom. Die Ausbeute beträgt 12,5 g = 71% der Theorie; Kp_{12} 96–97 °C.

$C_6H_{15}BrNP$: M = 212,1; ber.: Br = 37,67%; gef.: Br = 38,30%.

Bis(diäthylamino)-dicyclohexyldiphosphin-disulfid: In einem Schlenk-Gefäß werden 20 g VII in 40 ml Benzol gelöst und 3,4 g Schwefel zugegeben. Anschließend wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht.

a) Nach Stehen über Nacht werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 10 g = 43% der Theorie; Schmp. 185–189 °C.

b) Das Filtrat wird auf ein Drittel eingengt und der Kristallisation überlassen. Ausbeute 6 g = 26% der Theorie, Schmp. 144–150 °C.

c) Das Filtrat von b) wird mit Methanol auf das doppelte Volumen verdünnt. Ausbeute 2 g = 8,5% der Theorie, Schmp. ab 125 °C.

Die Gesamtausbeute beträgt 77,5% der Theorie.

Fraktion a) wird mehrmals aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 191 °C.

Aus den Fraktionen b) und c) werden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Methanol schließlich Kristalle vom Schmp. 158–160 °C isoliert.

$C_{20}H_{42}N_2P_2S_2$: M = 436,6;

ber.: C = 55,04%; H = 9,70%; N = 6,42%; P = 14,19%; S = 14,68%;

gef.: a) C = 55,03%; H = 9,55%; N = 6,45%; P = 14,18%; S = 14,84%;

b) P = 14,32%; S = 14,76%.

Bis(diäthylamino)-diphenyldiphosphin-disulfid: Wie zuvor beschrieben, erhält man aus VI und Schwefel das Bis-P-sulfid in etwa 50proz. Ausbeute. Der in Benzol schwerer lösliche Teil liefert durch mehrmaliges Umkristallisieren Kristalle vom Schmp. 128 °C. Aus den niedriger schmelzenden Fraktionen erhält man durch Umkristallisationen aus Methanol Kristalle vom Schmp. 123 °C.

$C_{20}H_{30}N_2P_2S_2$: M = 424,5; ber.: P = 14,60%; S = 15,10%;

gef.: a) P = 14,59%; S = 15,18%;

b) P = 14,78%; S = 15,05%.

¹²⁾ K. ISSLEIB u. B. MITSCHERLING, Z. Naturforsch. **15b**, 267 (1960).

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Halle, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1963.