

HEINRICH NÖTH und HANS JOACHIM VETTER

Dialkylamino-phosphane, VII¹⁾

Tris(dimethylamino)-phosphonium-Salze

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Dezember 1964)

Tris(dimethylamino)-phosphan addiert Halogene (Cl_2 , Br_2 , J_2) zu Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogeniden. Einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben.

Aminophosphane $\text{X}_n\text{P}(\text{NR}_2)_{3-n}$ repräsentieren Systeme, die durch eine Häufung freier Elektronenpaare an benachbarten Atomen gekennzeichnet sind. Ein typischer Vertreter ist das Tris(dimethylamino)-phosphan, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (I)²⁾. Es ist verständlich, daß Verbindungen dieser Art als Komplexliganden von Interesse sind. In dieser Hinsicht durchgeführte Untersuchungen weisen den Phosphor als Donoratom aus³⁻⁵⁾. Der bevorzugte Aufbau einer koordinativen Phosphor-Metall-Bindung vor einer Stickstoff-Metall-Bindung erscheint einleuchtend. Während jedoch BH_3 ebenfalls am P-Atom von I addiert wird^{6,7)}, erklärt sich die Spaltung der P—N-Bindungen von I durch $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁾, BF_3 ⁷⁾, HCl ⁹⁾ oder PCl_3 ⁹⁾ zwanglos unter der Annahme eines elektrophilen Angriffs dieser Agentien auf die Stickstoffatome.

Die Tendenz des dreibindigen Phosphoratoms in den vierbindigen Zustand überzugehen, ist allgemein bekannt. Wenn sich an I Halogen addiert, kann auch eine fünfbindige Phosphorverbindung, ein Tris(dimethylamino)-dihalogen-phosphoran $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PX}_2$ mit trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung erreicht werden, das zu einem Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenid $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PX}\}\text{X}$ isomer ist. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, untersuchten wir die Einwirkung der Halogene Cl_2 , Br_2 und J_2 auf I.

DARSTELLUNG

Der Abbau von $\text{P}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{P}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$ mit Brom führt u. a. zu den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PBr}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NPBr}_4$, die auf Grund ihrer Eigenschaften als Salze $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PBr}_2\}\text{Br}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NPBr}_3]\text{Br}$ formuliert wurden¹⁰⁾.

¹⁾ VI. Mittel.: H. J. VETTER und H. NÖTH, Chem. Ber. **96**, 1816 [1963].

²⁾ A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **82**, 2145 [1960].

³⁾ G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE und A. P. LANE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3984.

⁴⁾ H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1479 [1963].

⁵⁾ R. B. KING, Inorg. Chem. **2**, 936 [1963].

⁶⁾ TH. REETZ und B. KATLAFFSKY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5036 [1960].

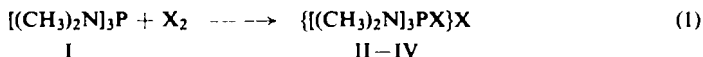
⁷⁾ H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1298 [1963].

⁸⁾ R. R. HOLMES und R. P. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 587 [1962].

⁹⁾ H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1109 [1963].

¹⁰⁾ H. NÖTH und H. J. VETTER, Chem. Ber. **94**, 1505 [1961].

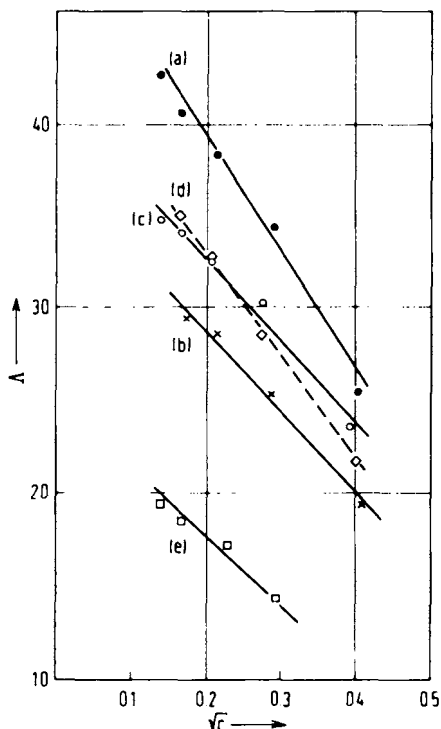
Das in der Reihe $\{[(CH_3)_2N]_{4-n}PBr_n\}Br$ noch fehlende Glied mit $n = 1$ ist leicht in exothermer Reaktion nach Gl. (1) zu gewinnen. Hingegen bereitet die Darstellung des entsprechenden Chlorides beträchtliche Schwierigkeiten wegen der großen Tendenz zur Bildung eines Trichlorides nach Gl. (2). Die Umsetzung von I mit Jod verläuft glatt. In allen Fällen ist es jedoch erforderlich, die stark exothermen Reaktionen



durch Verwendung von Lösungsmitteln, wie Benzol, Petroläther, Tetrachloräthan, Äther oder Dioxan, zu mäßigen und die exakte Stöchiometrie der Umsetzungen einzuhalten.

EIGENSCHAFTEN

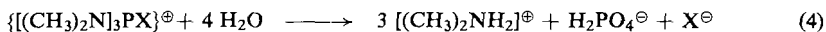
Die nach (1) erhältlichen Halogenaddukte von I (II–IV) zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte sowie Löslichkeit in stark polaren Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Acetonitril, Wasser, Alkohol, Aceton) und Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Petroläther) aus. Dies legt eine Salznatur der Verbindungen nahe. In Nitrobenzol-Lösung verhalten sie sich, ebenso wie das leicht aus I und CH_3J zugängliche



Äquivalentleitfähigkeit von $\{[(CH_3)_2N]_3PCH_3\}J$ (a), $\{[(CH_3)_2N]_3PCl\}Cl$ (b), $\{[(CH_3)_2N]_3PBr\}Br$ (c), $\{[(CH_3)_2N]_3PJ\}J$ (d) und $\{[(C_2H_5)_4N]J\}J$ (e) in Nitrobenzol

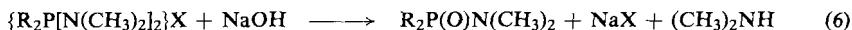
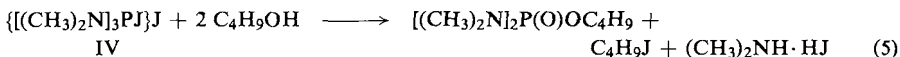
↳ $\{[(CH_3)_2N]_3PCH_3\}J$ als 1:1-Elektrolyte, wie ein Vergleich mit Tetraäthylammonium-jodid zeigt. Die Äquivalentleitfähigkeit steigt in Richtung vom Chlorid zum Jodid hin an, was auf eine vollständigere Dissoziation des Jodids hinweisen mag.

In den frisch bereiteten wäbr. Lösungen von $\{[(CH_3)_2N]_3PCH_3\}Cl$ und $\{[(CH_3)_2N]_3PBr\}Br$ ist etwa die Hälfte des Halogens als Halogenid titrierbar. Hingegen läßt sich sofort alles Jod in $\{[(CH_3)_2N]_3PJ\}J$ als Jodid erfassen. Dies lehrt, daß zunächst nur eine einfache Dissoziation gemäß (3) stattfindet, während die Hydrolyse des Kations



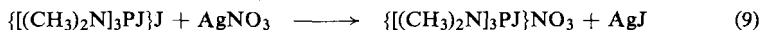
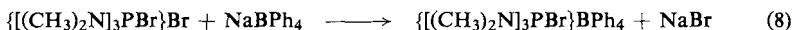
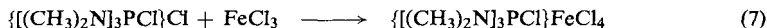
nach (4) außer für $X = J$ langsam genug erfolgt, um die Hälfte des Halogengehaltes der Salze als Halogenid bestimmen zu können.

Die Alkohololyse der Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-Salze wurde nur am Beispiel der Butanololyse von IV untersucht. Unter Rückflußbedingungen entsteht Bis(dimethylamino)-butylphosphat nach (5). Mit der Annahme von $[(CH_3)_2N]_3PJ-(OC_4H_9)$ als Zwischenprodukt, das unter C_4H_9J -Abspaltung $[(CH_3)_2N]_3PO$ liefert, welches in Gegenwart von Butanol und HJ zum isolierbaren Endprodukt desaminiert wird, erklären sich die Reaktionsprodukte zwanglos. Damit gleicht diese Butanololyse



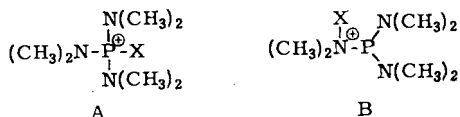
formal der alkalischen Hydrolyse von Diaryl-bis(dimethylamino)-phosphonium-halogeniden¹¹⁾.

Der Salzcharakter der Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide läßt sich auch durch die folgenden Reaktionen demonstrieren:



STRUKTUR

Die relativ große hydrolytische Stabilität der untersuchten Verbindungen legt ihre Formulierung als Phosphoniumsalze vom Typ A nahe, schließt aber die Formulierung als Ammoniumsalz vom Typ B nicht völlig aus.



Weitere Hinweise auf die Phosphoniumsalzstruktur A lieferten die Protonenresonanz- und IR-Spektren.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen $\{[(CH_3)_2N]_3PBr\}Br$ und $\{[(CH_3)_2N]_3PCH_3\}J$, in $CHCl_3$ -Lösung aufgenommen, sind sehr einfach. Das Bromid

¹¹⁾ A. MICHAELIS und R. KAENE, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1048 [1898].

zeigt ein Dublett bei $-182.2 \text{ Hz}^{12)}$ mit $J_{\text{P-H}}$ 13.5 Hz. Danach sind alle Protonen magnetisch gleichartig. Die Ammoniumsalzstruktur B ist damit auszuschließen¹³⁾. Im Spektrum des Jodids finden sich zwei Dubletts, nämlich bei -174.5 Hz (Protonen der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe) und -137.7 Hz (Protonen der CH_3 -P-Gruppe) mit $J_{\text{P-H}}$ 10.0 bzw. 14.5 Hz im erwarteten Flächenverhältnis 6:1. Damit kommt dieser Verbindung eindeutig die Phosphoniumsalzstruktur zu.

In der Tabelle sind Lage und Intensität der beobachteten IR-aktiven Banden einer Reihe von Tris(dimethylamino)-phosphonium-Salzen angeführt. Man erkennt, daß sich die IR-Spektren der verschiedenen Salze sowohl bezüglich der Lage wie der Stärke der Banden sehr ähneln, was auf den gleichartigen Bau der Kationen hinweist.

IR-Spektren einiger Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-Salze $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PX}\}\text{Y}$, aufgenommen in Hostafion- und Nujol-Suspensionen. Die Intensität der Banden ist geschätzt (sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, s = schwach, br = breit)

| X = Y = | Cl Cl | Br Br | J J | Cl AlCl ₄ | Cl FeCl ₄ | Cl Cl ₃ | CH ₃ J |
|------------|-----------|----------|----------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| | 2940 st | 2958 st | | 2930 st | 2940 st | 2962 st | 2958 st |
| | 2895 st | 2910 st | 2895 st | 2863 mst | 2860 st | 2910 st | 2916 st |
| | 2830 mst | 2890 mst | 2824 mst | 2830 mst | | 2830 mst | 2863 mst |
| | | 2824 mst | 2760 mst | | 2785 st | | 2818 mst |
| | 2410 s | | 2350 s | | 2450 s | | |
| | | 1656 s | | | | | |
| | 1482 st | 1494 mst | 1470 sst | 1494 st | 1488 st | 1486 st | 1494 mst |
| | 1458 st | 1452 mst | 1450 m | 1458 st | 1451 st | 1465 st | 1450 st |
| | | | | | | | 1440 st |
| | 1418 st | 1416 m | 1418 st | 1420 m | 1418 m | 1415 m | 1420 m |
| | 1311 mst | 1310 mst | 1312 st | 1318 st | 1314 st | 1311 st | 1311 st |
| | 1250 st | | | | | 1280 st | |
| | 1164 st | 1160 st | 1168 mst | 1174 st | 1172 sst | 1168 st | 1174 st |
| | | | | 1160 st | 1160 st | 1155 st | |
| | 1064 st | 1075 st | 1072 mst | 1066 st | 1062 st | 1064 st | 1078 st |
| | 1000 sst | 987 sst | 987 sst | 1012 sst | 1005 sst | 1000 st | 996 sst |
| | br | br | br | | br | br | |
| | | | 935 s | | | 935 s | |
| | 878 mst | | | 898 s | 898 s | 872 m | 908 st |
| | 792 st | | | 795 s | | 793 st | 796 st |
| | 766 m, br | 762 st | 760 mst | 768 mst | 767 mst | 765 st | |
| | 660 st | | | 660 st | 662 st | 656 st | |

Die Abwesenheit von NH-Valenzschwingungen weist auf nicht hydrolysierte Verbindungen hin. Im Bereich von 2962–2760/cm finden sich, mehr oder minder gut aufgelöst, 3–4 C–H-Valenzschwingungen. Bei 1495–1430/cm sind sehr deutlich CH_3 -Deformationsbanden zu erkennen. Die Bande bei 1165/cm dürfte der asymmetrischen

¹²⁾ Bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als inneren Standard; Werte zu geringeren Feldstärken negativ gezählt. Die Spektren wurden mit einem Varian A-60-Modell aufgenommen.

¹³⁾ Ein sehr rasches Wechseln des elektrophilen Teilchens X in B auf die anderen N-Atome ist für $\text{X} = \text{CH}_3$ oder Br wohl auszuschließen.

NC_2 -Valenzschwingung zuzuordnen sein. Sie ist im Vergleich mit $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ zu höheren Wellenzahlen verschoben¹⁴⁾. Dort findet sie sich bei 1155/cm. Die stärkste Verschiebung erleidet bei der Salzbildung die PNC -Valenzschwingung, die bei I als Dublett bei 935 und 950/cm beobachtet wurde¹⁴⁾ und in den Salzen als starke Bande zwischen 988 und 1012/cm leicht erkennbar ist. Gleiches gilt auch für die asymmetrische PN_2 -Valenzschwingung, die von 660 nach 720–735/cm angehoben wird. Der $\text{P}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung dürfte eine Bande bei 660/cm zuzuordnen sein, da diese nur beim Kation $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PCl}\}^+$ anzutreffen ist.

Die Verschiebung von νPNC und νPN_2 zu größeren Wellenzahlen kann als Verstärkung der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung gewertet werden. Da aber bereits für die $\text{P}-\text{N}$ -Bindung in I auf Grund chemischer Eigenschaften eine Delokalisierung der N-Elektronenpaare gefordert wird¹⁵⁾ — die Basizität des P-Atoms ist größer als die der N-Atome — sollte der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung in den hier beschriebenen Salzen eine Bindungsordnung größer als 1 zukommen. Zu einer analogen Schlußfolgerung kamen auch W. A. HART und H. H. SISLER¹⁶⁾.

Man darf aber nicht außer Acht lassen, daß auch durch Polarisierungseffekte eine Verstärkung der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung beim Übergang von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ zum Phosphoniumsalz zu erwarten ist. Ob mesomerer oder induktiver Effekt von größerer Bedeutung ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gilt unser Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit ebenso wie Herrn R. SCHWERTHÖFER für die saubere Durchführung präparativer und analytischer Aufgaben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Lösungsmittel und Reagenzien reinigten wir nach bekannten Methoden. Sie wurden wasserfrei eingesetzt. Gearbeitet wurde meist in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre. $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (I) entstand bei der Dimethylaminolyse von PCl_3 ²⁾, Sdp.₁₀ 48.2°, n_D^{20} 1.4660.

Tris(dimethylamino)-chloro-phosphonium-chlorid (II): Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 4.0 g I (24.5 mMol) in 50 ccm Äther tropften während 1 Stde. unter Rühren 13.8 ccm 1.8 m Chlor-Lösung (24.8 mMol) in Trichloräthylen. Nach Auftauen auf Raumtemp. fiel durch Versetzen mit Äther noch gelöstes Produkt aus. Mehrmaliges Waschen mit Äther führte zu 5.72 g II (nach Trocknen i. Hochvak.). Ein nur in Äther durchgeführter Versuch lieferte ein farbloses Produkt (Gef. Cl 30.28, N 17.76) vom Schmelzbereich 258–271° (Zers.). Nicht völlig Trichloräthylen-freie Verbindungen schmolzen bei 145–160°. Umkristallisieren aus Nitrobenzol/Äther, Acetonitril/Äther, Trichlor- oder Tetrachloräthylen lieferte niedriger schmelzende oder sogar ölige Produkte. Die besten Ergebnisse erzielt man entweder mit Äther oder Tetrachloräthylen als Lösungsmittel.

II löst sich sehr gut in Acetonitril, Nitrobenzol, Trichloräthylen und Chloroform. In Äther und Petroläther ist es unlöslich.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{P}$ (234.1) Ber. Cl 30.28 N 17.95 Gef. Cl 30.30 N 17.62

In neutraler oder schwach saurer wäßr. Lösung erfaßten wir argentometrisch 14.9% Cl. Erst nach längerer Hydrolyse mit 2n NaOH wird der Gesamt-Cl-Gehalt titrierbar.

¹⁴⁾ H. H. SISLER und N. L. SMITH, J. org. Chemistry **26**, 4733 [1961].

¹⁵⁾ R. BURGADA, Dissertat., Faculté des Sciences, L'Université de Paris, 1963.

¹⁶⁾ W. A. HART und H. H. SISLER, Inorg. Chem. **3**, 617 [1964].

Tris(dimethylamino)-chloro-phosphonium-trichlorid: In eine Lösung von 8.0 g I (49.0 mMol) in 100 ccm Trichloräthylen perlen unter Rühren bei -60° ein langsamer Chlorstrom (90 Min., getrocknet mit H_2SO_4 und P_2O_5). Bei Raumtemp. fällte die Zugabe von Äther gelbe Kristalle. Ausb.: 15.0 g = 100%, Schmp. $65-75^\circ$ (Zers.)¹⁷⁾. Umsetzung einer CH_3CN -Lösung dieses Produktes mit KJ-Lösung und Titration des freigesetzten Jods mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Lösung lieferte den Gehalt an aktivem Chlor. Der Gesamtchlorgehalt ließ sich nach Reduktion des aktiven Chlors mit H_2O_2 und Aufschluß im alkalischen Gebiet erfassen.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{P}\text{Cl}_3$ (305.0) Ber. $\text{Cl}_{\text{ges.}}$ 46.49 $\text{Cl}_{\text{akt.}}$ 23.25 N 13.78
Gef. $\text{Cl}_{\text{ges.}}$ 46.03 $\text{Cl}_{\text{akt.}}$ 22.90 N 13.45

Tris(dimethylamino)-bromo-phosphonium-bromid (III): Wie oben kamen 4.0 g I (24.5 mMol) mit 24.5 mMol Br_2 in Benzol (insgesamt 106 ccm) zur Reaktion. Das schwach gelbstichige Produkt bildete aus Nitrobenzol/Äther farblose Nadeln, Schmp. $244-248^\circ$ (Zers.); Ausb.: 7.55 g (95.4%)

Das hygroskopische Salz löst sich in stark polaren Lösungsmitteln. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom. In Äther, Petroläther und Benzol ist III praktisch unlöslich. In wäßr. Lösung waren 24.9% Br^- (50.4% des Gesamt-Br-Gehaltes) faßbar, nach alkalischer Hydrolyse in der Hitze der Gesamtgehalt.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{P}\text{Br}$ (323.0) Ber. Br 49.48 N 13.00 Gef. Br 49.25 N 13.45

Tris(dimethylamino)-jodo-phosphonium-jodid (IV): Die Darstellung erfolgte aus 4.0 g I (24.5 mMol) in 20 ccm Dioxan und 57 ccm 0.44 M Jod-Lösung in Dioxan. Die blaßgelben Kristalle schmolzen bei $238-245^\circ$ (Zers.); 9.85 g (96.3%). Umkristallisieren aus CH_3CN /Äther erhöht den Reinheitsgrad nur unwesentlich. Die Verbindung verfärbt sich bei $50-60^\circ$ und wird oberhalb von 195° tiefgelb.

In wäßr. Lösung ließen sich 58–59 Gew.-% Jod erfassen. Zweckmäßiger ist aber der alkalische Aufschluß in der Hitze.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{JN}_3\text{P}\text{J}$ (417.0) Ber. J 60.86 N 10.08 Gef. J 60.90 N 10.10

Tris(dimethylamino)-methyl-phosphonium-jodid: 4.0 g I in 50 ccm Äther reagierten exotherm mit 3.5 g CH_3J . Nach 2 Stdn. ließen sich 7.5 g (100%) Salz abfiltrieren, Schmp. $>360^\circ$.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_3\text{P}\text{J}$ (305.2) Ber. J 41.59 N 13.77 Gef. J 41.50 N 13.59

Tris(dimethylamino)-chloro-phosphonium-tetrachloroaluminat und -tetrachloroferrat: Zur feinen Suspension von II in Äther fügten wir die berechneten Mengen (Molverhältnis 1:1) von AlCl_3 bzw. FeCl_3 in Ätherlösung. Nach 3–4 Stdn. waren die Salze in 90–99-proz. Ausbb. abzufritten. $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PCl}\}\text{AlCl}_4$, Schmp. $260-265^\circ$ bzw. $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PCl}\}\text{FeCl}_4$, Schmp. $220-230^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{P}\text{AlCl}_4$ (367.5) Ber. Cl 48.25 N 11.44 Al 7.34 Gef. Cl 47.70 N 11.60 Al 6.95

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{P}\text{FeCl}_4$ (396.3) Ber. Cl 44.73 N 10.60 Fe 14.09 Gef. Cl 44.30 N 10.50 Fe 14.20

Tris(dimethylamino)-bromo-phosphonium-tetraphenylborat: 1.76 g III ergaben bei der Umsetzung mit 5.3 mMol NaBPh_4 in Aceton nach 4 stdg. Rückflußkochen 3.5 g unlösliches Produkt, dessen NaBr-Gehalt mit Wasser herausgelöst wurde. Umkristallisieren aus Acetonitril lieferte ein Produkt vom Schmp. $243-244^\circ$. Die Ausb. wurde nicht ermittelt.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{P}\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (562.4) Ber. C 64.08 H 6.80 Br 14.21 N 7.47
Gef. C 62.17 H 6.56 Br 14.9 N 6.62

¹⁷⁾ Umkristallisieren aus z. B. CH_3CN /Äther ergibt Verluste an aktivem Chlor. Beim langsamen Aufheizen in offenen Röhrchen schrumpfen die Produkte und schmelzen dann bei $155-165^\circ$.

Tris(methylamino)-jodo-phosphonium-nitrat: 2.1 g IV lieferten, mit 1.7 g AgNO_3 in Acetonitril umgesetzt, einen gelben Niederschlag von AgJ, nach Trocknen i. Hochvak. 2.26 g. Abziehen des Lösungsmittels führte zu einem Öl, das erst mit Entfernung letzter Lösungsmittelspuren erstarrte. Durch Umkristallisieren war keine Reinigung zu erzielen. Das Rohprodukt zersetzte sich langsam bei 130–135°; bei 160–170° werden braune NO_2 -Dämpfe frei. Die folgenden Analysenwerte ergaben sich vom Rohprodukt.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{NO}_3$ (352.1) Ber. N_{Amin} 11.93 J 36.04 Gef. N_{Amin} 10.85 J 35.8

Butanolyse von IV: 4.5 g IV und 40 ccm absol. Butanol lieferten nach halbstdg. Rückflußkochen, Abdestillieren von 20 ccm Butanol und Versetzen mit 150 ccm Äther 1.8 g $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{J}$ (Ber. J 73.36, N 8.10, Gef. J 73.3, N 7.79), Schmp. 158° (aus Butanol/Petroläther).

Vom Filtrat wurden Äther und Butanol abfraktioniert, der Äther verworfen und das Butanol mit dem der 1. Destillation vereint. Zugabe von etwas Methanol und Verdünnen mit Wasser lieferte zwei Schichten. Die leichtere behandelte man wie vorher im Scheidetrichter, wobei sich Butyljodid als schwerste Schicht abschied. Nachdem nochmals mit dem Butyljodid in dieser Weise verfahren war, wurde mit CaCl_2 getrocknet. Die Destillation gab 1.2 g (60.4%) $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$, Sdp.₇₁₆ 127°, n_D^{20} 1.4982. Fraktionierte Destillation des Filtratrückstandes i. Vak. führte zu 1.5 g (66.7%) *Bis(dimethylamino)-butylphosphat*, Sdp.₁ 52°, n_D^{20} 1.4412.

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (208.2) Ber. C 46.14 H 10.17 N 13.45 Gef. C 45.40 H 10.36 N 13.68

[597/64]