



Doctoral Thesis

Ueber organische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Author(s):

Zimmerli, Willi

Publication Date:

1960

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091262> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3051

Über organische Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

V o n d e r
E i d g e n ö s s i s c h e n T e c h n i s c h e n
H o c h s c h u l e i n Z ü r i c h

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

WILLI ZIMMERLI

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Unterentfelden (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach

Juris-Verlag Zürich

1960

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Aminen wurde an einigen Beispielen untersucht. Als Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von polymeren P-N-Verbindungen aus Diaminen und Phosphordihalogeniden geplant.

2. Der Reaktionsverlauf wurde an Monoaminen als Modellsubstanzen studiert.

3. Die Reaktion von Anilin mit Phosphoroxychlorid, in Toluol als Lösungsmittel, lieferte das sehr stabile Trianilino-N-phosphinoxyd mit 88 % Ausbeute.

4. Aus Anilinchlorhydrat und Phosphoroxychlorid wurde bei 120 - 135^o Oxyphosphazobenzolanilid mit 78 % Ausbeute erhalten.

5. Phenyl-dichlorphosphinoxyd wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin, n-Hexylamin und mit Cyclohexylamin zu den entsprechenden tertiären N-Phosphinoxyden kondensiert.

Die erhaltenen tertiären N-Phosphinoxyde sind sehr beständig gegen Laugen. Sie werden aber von alkoholischer Chlorwasserstofflösung verseift.

6. Sekundäre Amine reagieren unter den gleichen Bedingungen mit Phenyl-dichlorphosphinoxyd nur mit einem Chloratom.

7. Phenyl-dichlorphosphinoxyd kondensierte mit Aethyldiamin zu niedermolekularen, wasserlöslichen Produkten. Eine Ringbildung wurde nicht beobachtet.

8. Die Polykondensationen von Phenyl-dichlorphosphinoxyd mit Hexamethyldiamin und p,p'-Diamino-dicyclohexylmethan sind vom Chlorwasserstoffakzeptor abhängig. Pyridin, Tributylamin und Pottasche sind ungeeignet, während mit Triäthylamin 81 % bzw. 94 % erhalten wurden.

Die Löslichkeit der Polykondensate in organischen Lösungsmitteln ist gering. Nur in siedendem Dimethylsulfoxyd waren sie löslich.

9. Die Schmelztemperaturen der Kondensate mit \overline{MG} ca. 1000 liegen zwischen 50 bis 200^o, wobei einige in klare Schmelzen übergehen. Die Kondensate aus Hexamethyldiamin schmelzen tiefer als diejenigen aus p,p'-Diamino-dicyclohexylmethan.

10. Methyl-dichlorphosphinoxyd eignet sich für Polykondensate weniger als Phenyl-dichlorphosphinoxyd wegen leichterer Verseifbarkeit.