

Kurt Issleib und Hartmut Oehme*)

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, LI¹⁾

Synthese und Reaktionsverhalten des [β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphins

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle/S.

(Eingegangen am 7. März 1967)

NaP(H)C₆H₅ reagiert in fl. NH₃ mit β -Chlor-äthylamin zu [β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphin (**1**). Dessen Oxydation mit Wasserstoffperoxid oder Schwefel liefert [β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphinsäure bzw. -dithiophosphinsäure (**2**, **3**). **1** läßt sich in fl. NH₃ mit Natrium zu C₆H₅P(Na)CH₂CH₂NH₂ metallieren, das mit Alkylchloriden tert. (**5**, **6**) bzw. mit α,ω -Dihalogen-alkanen ditert. [β -Amino-äthyl]-phosphine (**12–14**), mit Epoxiden [β -Amino-äthyl]-[β -hydroxy-alkyl]-phosphine (**11**) und mit β -Chlor-äthylamin 4-Phenyl-perhydro-1.4-azaphosphorin (**9**) bildet. Die Kondensation zwischen **1** und Aldehyden bzw. Ketonen führt zu *P*-phenylsubstituierten 1.3-Azaphospholidinen (**18–29**).

In Fortführung der Untersuchungen über Synthese und Eigenschaften der ω -Amino-alkylphosphine²⁾ soll im folgenden das Reaktionsverhalten des [β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphins (**1**) beschrieben werden.

1 läßt sich relativ leicht und in guten Ausbeuten durch Metallieren des Phenyl-phosphins mit Natrium in fl. NH₃ zu NaP(H)C₆H₅ und Umsetzen mit einer äther. Lösung des β -Chlor-äthylamins nach Gl. (1) darstellen.

1 ist eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, deren IR-Spektrum die für prim. Amino- und sek. Phosphingruppen charakteristischen Absorptionsbanden bei 3300 und 3370/cm bzw. 2290/cm zeigt. Versuche zur Salzbildung von **1** mit CH₃I, HJ und HCl führen nur zu uneinheitlichen Reaktionsprodukten. Mit Wasserstoffperoxid bzw. mit Schwefel reagiert **1** in der für sek. Phosphine charakteristischen Weise entsprechend Gl. (2) unter Bildung der [β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphinsäure (**2**) bzw. -dithiophosphinsäure (**3**). **2** und **3** sind farblos, kristallin und besitzen, wie aus Löslichkeitseigenschaften sowie potentiometrisch ermittelten pK_a-Werten hervorgeht (**2**: pK_a = 9.33; **3**: pK_a = 9.19, gemessen in Äthanol/Wasser = 1:1 und 0.1 *m* LiCl bei 25°), Betainstruktur.

1 enthält am Phosphor ein relativ saures Proton, das leicht durch Alkalimetall ersetzt werden kann. Die NH-Bindung ist allgemein infolge des höheren sp³-Hybrid-Bindungsanteils im Vergleich zu Phosphor weniger sauer³⁾. Die Metallierung von **1** mit Natrium in fl. NH₃ gemäß Gl. (3) führt daher unter Erhalt der prim. Aminogruppe zu

*) Teil der Dissertat. H. Oehme, Univ. Halle/S. 1967.

1) L. Mitteil.: K. Issleib und B. Walther, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 88 (1967).

2) K. Issleib und D. Haferburg, Z. Naturforsch. 20b, 916 (1965); K. Issleib und R. Rieschel, Chem. Ber. 98, 2086 (1965).

3) K. Issleib und R. Kümmel, J. Organometal. Chem. 3, 84 (1965).

Natrium- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphid (**4**). Auf eine Isolierung des in NH_3 gelb-orangefarben löslichen **4** wurde verzichtet; die Lösungen wurden unmittelbar für verschiedenartige Umsetzungen eingesetzt. **1** reagiert in indifferenten organ. Lösungsmitteln mit Butyllithium zu Lithium- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphid, das in Form eines hellgelben, stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers ausfällt. Für diese Metallierung dürfen nur 80% der berechneten Menge an Butyllithium eingesetzt werden, da andernfalls uneinheitliche bzw. verharzte Produkte entstehen.

Die Alkaliderivate von **1** zeichnen sich durch besondere Reaktivität aus und reagieren wie üblich z. B. mit halogenfunktionellen Verbindungen im Sinne einer Kuppelung oder mit Epoxiden unter substituierender Addition. Die Lösung von **4** in fl. NH_3 bildet mit Alkylchloriden entsprechend Gl. (4) die tert. Phosphine **5** und **6**. Das IR-Spektrum von **6** besitzt die Valenzschwingungsbanden prim. Amine bei 3290 und 3380/cm. Aus der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Li})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ mit Trimethylchlorsilan in Äther/THF (1:1) resultiert Trimethylsilyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphin. Es zeigt im IR-Spektrum die charakteristischen Banden bei 1260/cm bzw. 3300 und 3370/cm. Das Phosphin zersetzt sich in Wasser zu **1** und Trimethylsilanol. Die Wechselwirkung des β -Chlor-äthylamins mit **4** in fl. NH_3 führt nach Gl. (5) zunächst zu Bis- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphin (**7**), das nach destillativer Aufarbeitung unter Abspalten von Ammoniak 4-Phenyl-perhydro-1,4-azaphosphorin (**9**) liefert. Daß **7** als Intermediärprodukt in fl. NH_3 vorliegt, läßt sich durch Überführen in das Dihydrochlorid **10** beweisen. Im IR-Spektrum von **9** tritt die NH-Valenzschwingungsbande sek. Amine bei 3290/cm auf. Zur weiteren Charakterisierung von **9** wurde mit Schwefel das *P*-Sulfid **8** hergestellt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum⁴⁾ von **10** zeigt eine Resonanzlinie bei $\delta = 35.8$ ppm, deren Lage die Ammoniumstruktur beweist.

Die beobachtete Ringschlußreaktion von **7** zu **9** war Anlaß, entsprechende $[\beta$ -Amino-äthyl]- $[\beta$ -hydroxy-alkyl]-phosphine zu synthetisieren und zu versuchen, ob hier unter NH_3 - oder H_2O -Abspaltung auch eine Cyclisierung möglich ist. Für die Untersuchung wurde als Beispiel das $[\beta$ -Amino-äthyl]- $[\beta$ -hydroxy-propyl]-phenyl-phosphin (**11**) aus **4** und Propylenoxid in fl. NH_3 nach Gl. (6) hergestellt. **11** läßt sich unzersetzt i. Vak. destillieren und ist in Abwesenheit wasserabspaltender Mittel bis etwa 250° beständig.

Im Zusammenhang komplexchemischer Studien über ditert. Phosphine wurde schließlich noch **4** mit α,ω -Dihalogen-alkanen umgesetzt. Die nach Gl. (7) erhaltenen Aminoäthyl-phosphine **12**–**14** fallen als farblose Öle an, die sich bei der Destillation zersetzen. Zur näheren Charakterisierung wurden daher die entsprechenden Bis-*P*-sulfide bzw. die Dihydrochloride dargestellt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum mit $\delta = 29.0 \pm 1$ ppm⁴⁾ charakterisiert **15** eindeutig als Ammoniumsalz. Daß **4** mit 1,2-Dichlor-äthan in fl. NH_3 im Sinne von Gl. (7) reagiert und ein Metall-Halogen-Austausch auszuschließen ist⁵⁾, wurde durch Umsetzung mit Schwefel zu dem Bis-*P*-sulfid **17** bewiesen.

Die β -Amino-alkylphosphine besitzen zwei basische Zentren, die erwartungsgemäß unterschiedlich quartärisierbar sind. Die gegenüber Phosphor stärkere Basizität des

⁴⁾ Herrn Doz. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn Dr. A. Kolbe, Univ. Halle/S., für die Durchführung der IR-Untersuchungen.

⁵⁾ K. Issleib und D. Jacob, Chem. Ber. **94**, 107 (1961); K. Issleib und G. Döll, ebenda **94**, 2664 (1961).

Die pK_a -Werte für die Amin- und die Phosphingruppierung liegen weit auseinander, so daß zwei getrennte Puffergebiete entstehen. Die pK_a -Werte um 6–9 sind dem Stickstoff zuzuordnen, wie es auch die ^{31}P -NMR-Spektren der entsprechenden Verbindungen beweisen. Die Werte für die Phosphingruppierung sind kleiner als 3 und mit der angewandten Methode nicht exakt bestimmbar. Mit Ausnahme von **8** und **9** unterscheiden sich die untersuchten Verbindungen nur durch die Substituenten am Phosphor, was eine geringe Änderung der Basizität der β -ständigen Aminogruppe und damit der entsprechenden pK_a -Werte bedingt. Die unterschiedlichen pK_a -Werte von **8** und **9** sind auf induktive Substituenteneinflüsse zurückzuführen. Bemerkenswert sind die relativ großen Unterschiede zwischen den 1. und 2. Dissoziationsstufen von **10**, **13** und **14**. Als Ursache ist wahrscheinlich ein durch räumliche Annäherung beider Aminogruppen begünstigter Feldeffekt verantwortlich zu machen.

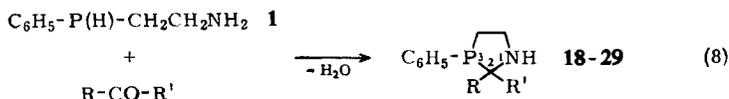
Die Aminstruktur von **1** läßt eine Kondensation mit Carbonylverbindungen zu Schiffschen Basen erwarten, die mit der relativ aciden P–H-Gruppierung unter intramolekularer Addition weiterreagieren. Wir erhielten in exothermer Reaktion nach Gl. (8) die 1.3-Azaphospholidine **18**–**29**⁸⁾. Sie lassen sich durch Destillation i. Vak. als farblose und relativ luftbeständige Flüssigkeiten isolieren. Die Ringstruktur von **18**–**29** wird durch NMR- und IR-Spektren bewiesen. So zeigen z. B. **21** und **24** die für NH-Valenzschwingungen sek. Amine charakteristische Absorptionsbande bei 3350 bzw. 3310/cm. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **21**, **24** und **29** weisen je nur ein Signal bei +2.9, 0.0 und –3.5 ppm auf. Eine P–H-Gruppierung ist somit in diesen Verbindungen wie allgemein in **18**–**29** auszuschließen.

Im Gegensatz zu Imidazolidinen, die mit Mineralsäuren sofort in das entsprechende Äthylendiaminderivat und die Carbonylverbindung zersetzt werden, zeichnen sich **18**–**29** durch besondere Stabilität gegenüber Säuren aus. Mit halbkonz. Salzsäure bilden sich die Hydrochloride (z. B. **31**–**34**). Die durch potentiometrische Titration mit NaOH ermittelten pK_a -Werte für **31**–**34** entsprechen jenen durch Titration mit Salzsäure für die freien Verbindungen **21**, **24**, **25** und **29** ermittelten Werten. In Analogie zu β -Amino-alkylphosphinen erfolgt die Protonierung auch hier am Stickstoff. Eine Interpretierung der ermittelten pK_a -Werte von **18**–**29**⁸⁾ auf der Grundlage induktiver Beeinflussung der Aminogruppe durch die Substituenten am C-Atom 2 der Azaphospholidine ist unzureichend. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der Wechsel der Substituenten R und R' einen wesentlichen Einfluß auf die Solvatationseigenschaften der Moleküle ausübt.

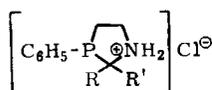
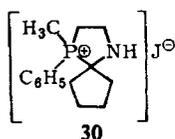
Die gegenüber Stickstoff höhere Nucleophilie des Phosphors sollte aber mit Alkylhalogeniden zur Phosphoniumsalzbildung führen. Entsprechende Reaktionen von **22**, **23**, **25** und **26** in Benzol mit Methyljodid liefern aber nur zähflüssige Öle, die sich Kristallisationsversuchen hartnäckig widersetzen. Nur das Phosphoniumsalz **30** aus **27** ließ sich in kristalliner Form isolieren.

Als tert. Phosphine reagieren **18**–**29** mit Schwefel zu P-Sulfiden. Auch hier gelang es nur in zwei Fällen, kristalline Verbindungen zu erhalten (**35** und **36**).

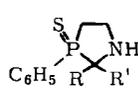
⁸⁾ K. Issleib und H. Oehme, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1489, dort als „Phosphazolidine“ bezeichnet.



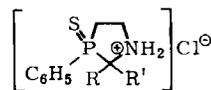
	R	R'		R	R'
18	H	H	24	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
19	CH ₃	H	25	C ₆ H ₅	CH ₃
20	C ₂ H ₅	H	26	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
21	C ₆ H ₅	H	27	-[CH ₂] ₄ -	
22		H	28	-[CH ₂] ₅ -	
23	CH ₃	CH ₃	29	-[CH ₂] ₆ -	



	R	R'
31	C ₆ H ₅	H
32	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
33	C ₆ H ₅	CH ₃
34	-[CH ₂] ₆ -	



	R	R'
35	C ₆ H ₅	H
36	CH ₃	CH ₃



	R	R'
37	CH ₃	CH ₃
38	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
39	-[CH ₂] ₄ -	

Die Phosphinsulfide **35** und **36** sind nur noch am Stickstoff-Atom protonierbar. Entsprechend gelangt man von **23**, **26** und **27** nach Schwefel-Addition und anschließender Umsetzung mit HCl in Äthanol zu den Azaphospholidin-sulfid-hydrochloriden **37–39**.

Über weitere Untersuchungen zur Reaktivität der Azaphospholidine **18–29** wird später berichtet, ebenso über Cyclisierungsreaktionen zwischen analog strukturierten Verbindungen von **1** und Aldehyden bzw. Ketonen.

Beschreibung der Versuche⁹⁾

[β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphin (**1**): Zu einer Lösung von 4,9 g Natrium in 250 ccm fl. NH₃ läßt man 23,5 g Phenylphosphin tropfen, bis die ursprünglich blaue Lösung gelborangefarben wird. Danach wird so viel einer äther. β -Chlor-äthylamin-Lösung zugegeben, bis vollständige Entfärbung eintritt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand mit Äther versetzt, NaCl abfiltriert und die Lösung durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet. Ausb. 27,1 g (83%); Sdp.₇ 115°. **1** löst sich in organischen Lösungsmitteln, in wäßr. Mineralsäuren, nicht aber in Wasser.

C₈H₁₂NP (153,2) Ber. C 62,74 H 7,90 N 9,15 P 20,22
Gef. C 62,43 H 8,05 N 9,28 P 20,27

⁹⁾ Vgl. frühere Mitteil.

[β -Amino-äthyl]-phenyl-phosphinsäure (2): 4.7 g **1** werden in 100 ccm Aceton portionsweise mit 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wird die Lösung i. Vak. eingengt. Nach Lösen des farblosen Öls in n-Propanol und Zugabe von Äther erhält man farblose Kristalle. Ausb. 3.6 g (63%); Schmp. 265°. **2** löst sich in Wasser und Äthanol und ist unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther und Dioxan.

$C_8H_{12}NO_2P$ (185.2) Ber. N 7.56 P 16.72 Gef. N 7.57 P 16.93

[β -Amino-äthyl]-phenyl-dithiophosphinsäure (3): Eine Lösung von 3.1 g **1** in 70 ccm Benzol wird mit 1.3 g Schwefel versetzt, wobei sich in exothermer Reaktion **3** als farbloses Pulver abscheidet. Nach kurzem Kochen des Reaktionsgemisches wird **3** abfiltriert und mehrmals aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (95%); Schmp. 250—255°. Die Löslichkeit von **3** gleicht der von **2**.

$C_8H_{12}NPS_2$ (217.3) Ber. N 6.45 P 14.26 S 29.51 Gef. N 6.51 P 14.30 S 28.80

Lithium- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphid: 4.6 g **1** in 130 ccm n-Hexan werden unter Schütteln mit 1.54 g Butyllithium (80% der ber. Menge) in Petroläther (50—60°) versetzt. Die Lösung erwärmt sich, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein hellgelbes, pulvriges Produkt ab. Es wird abgetrennt, mit n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet, ist löslich in THF, Dioxan, nicht löslich in Benzol, Äther und zersetzt sich in Wasser bzw. Äthanol. Ausb. 1.5 g (31%).

$LiC_8H_{11}NP$ (159.1) Ber. Li 4.36 P 19.46 Gef. Li 4.40 P 18.30

[β -Amino-äthyl]-butyl-phenyl-phosphin (**5**): 9.3 g **1** werden in 150 ccm fl. NH_3 mit 1.4 g Natrium zu Natrium- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphid (**4**) metalliert. Zu der gelben Lösung läßt man 5.6 g n-Butylchlorid tropfen, wobei unter Bildung von NaCl Entfärbung eintritt. Nach Einengen wird der Rückstand mit Äther versetzt, NaCl abfiltriert und die Lösung fraktioniert destilliert. Ausb. 7.5 g (59%); Sdp.₃ 130—132°. **5** löst sich in Äthanol, Äther, Benzol und Aceton.

$C_{12}H_{20}NP$ (209.3) Ber. N 6.69 P 14.80 Gef. N 7.07 P 15.00

[β -Amino-äthyl]-cyclohexyl-phenyl-phosphin (**6**): Analog **5** werden 10.5 g **1** in 100 ccm NH_3 mit Natrium zu **4** metalliert und dieses mit 8.1 g Cyclohexylchlorid in Äther umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man eine farblose Flüssigkeit. Ausb. 8.2 g (51%); Sdp.₃ 166 bis 168°. Die Löslichkeitseigenschaften entsprechen denen von **5**.

$C_{14}H_{22}NP$ (235.3) Ber. N 5.95 P 13.16 Gef. N 6.31 P 13.34

Trimethylsilyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphin: 19.0 g **1** werden in 250 ccm Äther/THF (1:1) mit Butyllithium in n-Hexan metalliert. Zu der orangegelben Lösung gibt man 13.4 g Trimethylchlorsilan, wobei sofort Entfärbung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das LiCl in gut filtrierbarer Form ab. Das Filtrat wird zu Trimethylsilyl- $[\beta$ -amino-äthyl]-phenyl-phosphin durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet. Ausb. 21.0 g (75%); Sdp.₅ 122—124°. Das Phosphin löst sich in organischen Lösungsmitteln und zersetzt sich in Wasser zu **1** und $(CH_3)_3SiOH$.

$C_{11}H_{20}NPSi$ (225.4) Ber. C 58.63 H 8.96 P 13.75 Gef. C 58.37 H 8.75 P 13.77

4-Phenyl-perhydro-1.4-azaphosphorin (**9**): 7.3 g **1** werden in fl. NH_3 mit Natrium metalliert. Die orangegelbe Lösung wird mit β -Chlor-äthylamin in Äther versetzt, wobei unter Bildung von NaCl Entfärbung eintritt. Nach Verdampfen von NH_3 wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 3.7 g (43%); Sdp.₃ 145—147°. Die Löslichkeitseigenschaften von **9** gleichen denen von **5**.

$C_{10}H_{14}NP$ (179.2) Ber. C 67.03 H 7.87 N 7.82 P 17.29
Gef. C 66.83 H 7.89 N 8.16 P 17.31

4-Phenyl-perhydro-1.4-azaphosphorin-P-sulfid (**8**): 1.7 g **9** und 0.3 g Schwefel werden in 30 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen des Filtrats mit Petroläther (30–60°) fallen farblose Kristalle aus, die mehrmals aus Benzol/Petroläther (30–60°) umkristallisiert werden. Ausb. 1.4 g (70%); Schmp. 114–115°. **8** löst sich in Äthanol und Benzol und ist unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

$C_{10}H_{14}NPS$ (211.3) Ber. N 6.63 P 14.66 S 15.18 Gef. N 6.96 P 14.65 S 15.45

Bis-[\beta-amino-äthyl]-phenyl-phosphin-dihydrochlorid (**10**): Eine aus 13.0 g **1** in 250 ccm NH_3 mit Natrium bereitete Lösung von **4** wird bis zum Farbumschlag von Gelborange nach Farblos mit einer äther. Lösung von β -Chlor-äthylamin versetzt. Nach Verdampfen des Ammoniaks wird mit Äther aufgenommen und NaCl abfiltriert. Während des Einleitens von HCl in die Ätherlösung fällt **10** zunächst als farbloses Öl an, das nach längerer Zeit teilweise kristallisiert. Der Äther wird abgetrennt und der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (23%); Zers.-P. 255°. **10** löst sich in Wasser und Äthanol und ist unlöslich in Äther, Benzol und Benzin.

$C_{10}H_{19}N_2P_2Cl_2$ (269.3) Ber. Cl 26.35 N 10.41 P 11.50 Gef. Cl 26.30 N 10.56 P 11.55

[\beta-Amino-äthyl]-[\beta-hydroxy-propyl]-phenyl-phosphin (**11**): Zu der aus 13.3 g **1** und Natrium bereiteten Lösung von **4** in 200 ccm fl. NH_3 werden 5.1 g Propylenoxid getropft, wobei nach kurzer Zeit Entfärbung eintritt. Nach Verdampfen des Ammoniaks versetzt man mit Wasser, trennt das gebildete Öl ab und destilliert i. Vak. Ausb. 12.0 g (65%); Sdp.₄ 212–214°. **11** löst sich in Äthanol und Methanol und ist unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

$C_{11}H_{18}NOP$ (211.2) Ber. N 6.63 P 14.67 Gef. N 6.92 P 14.95

Äthylen-bis-[(\beta-amino-äthyl)-phenyl-phosphin] (**12**): 14.0 g **1** werden in 200 ccm fl. NH_3 mit 2.1 g Natrium metalliert und anschließend mit 4.1 g 1.2-Dichlor-äthan umgesetzt. Nach Verdampfen von NH_3 wird mit Äther versetzt, NaCl abfiltriert und die Lösung i. Vak. auf 160° erhitzt. Man erhält **12** als Rückstand in Form eines farblosen, hochviskosen Öls. Ausb. 12.6 g (83%). **12** löst sich in Äthanol, Äther, Aceton und Essigester und ist unlöslich in Petroläther und Wasser.

$C_{18}H_{26}N_2P_2$ (332.4) Ber. N 8.43 P 18.64 Gef. N 8.55 P 18.65

Trimethylen-bis-[(\beta-amino-äthyl)-phenyl-phosphin] (**13**): Analog **12** werden 13.0 g **1** in 250 ccm fl. NH_3 mit Natrium metalliert und mit 4.8 g 1.3-Dichlor-propan umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man ein farbloses, nichtdestillierbares Öl. Ausb. 10.5 g (72%). Die Löslichkeitseigenschaften von **13** gleichen denen von **12**.

$C_{19}H_{28}N_2P_2$ (346.4) Ber. N 8.09 P 17.88 Gef. N 7.87 P 17.85

Tetramethylen-bis-[(\beta-amino-äthyl)-phenyl-phosphin] (**14**): Wie zuvor beschrieben, erhält man aus 15.5 g **1**, 2.3 g Natrium und 6.4 g 1.4-Dichlor-butan **14** als nichtdestillierbaren Rückstand. Die Löslichkeitseigenschaften entsprechen denen von **12**. Ausb. 12.4 g (68%).

$C_{20}H_{30}N_2P_2$ (360.4) Ber. N 7.77 P 17.19 Gef. N 8.20 P 17.25

Dihydrochlorid von 14 (**15**): 5.1 g **1** werden wie üblich in fl. NH_3 mit Natrium metalliert und mit 1.4-Dichlor-butan umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Äther versetzt und NaCl abgetrennt. In die äther. Lösung von **14** wird Chlorwasserstoff geleitet, wobei **15** als farbloses kristallines Produkt ausfällt. Ausb. 4.5 g (63%); Zers.-P. 285° (aus Äthanol). **15** löst sich in Wasser und teilweise in Äthanol und Methanol.

$C_{20}H_{32}N_2P_2Cl_2$ (433.4) Ber. Cl 16.36 N 6.46 P 14.30 Gef. Cl 17.44 N 6.69 P 14.14

Tetramethylen-bis-[(\beta-amino-äthyl)-phenyl-phosphin]-P.P'-disulfid (**16**): 5.1 g **1** werden in der üblichen Weise mit Natrium und 1.4-Dichlor-butan in fl. NH_3 umgesetzt. Zu der nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen äther. Lösung von **14** werden 1.1 g Schwefel und 50 ccm Ätha-

nol gegeben. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß scheidet sich **16** in Form farbloser Kristalle ab. Sie werden mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (44%); Schmp. 164–166°. **16** löst sich in Äthanol, Methanol und Benzol, nicht aber in Äther, Petroläther und Wasser.

$C_{20}H_{30}N_2P_2S_2$ (424.6) Ber. N 6.59 P 14.59 S 15.11 Gef. N 6.47 P 14.55 S 16.50

*Äthylen-bis-[(β -amino-äthyl)-phenyl-phosphin]-P,P'-disulfid (**17**):* 4.0 g **12** und 0.8 g Schwefel werden in 50 ccm Äthanol kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Das zunächst erhaltene farblose Öl kristallisiert nach Digerieren mit Essigester. Ausb. 2.7 g (56%); Schmp. 107–109°. Die Löslichkeitseigenschaften von **17** gleichen denen von **16**.

$C_{18}H_{26}N_2P_2S_2$ (396.5) Ber. N 7.06 P 15.62 S 16.17 Gef. N 7.20 P 15.60 S 15.95

[(β -Amino-äthyl)-diphenyl-phosphin: 14.0 g *Diphenylphosphin* werden in 200 ccm fl. NH_3 mit *Natrium* metalliert und mit β -Chlor-äthylamin umgesetzt. Man erhält das Phosphin nach üblicher Aufarbeitung durch Destillation i. Vak. Ausb. 14.1 g (82%); Sdp.₃ 176–177°.

$C_{14}H_{16}NP$ (229.3) Ber. N 6.11 P 13.51 Gef. N 6.39 P 13.60

*Darstellung der Azaphospholidine **18–29**:* In einem Schlenk-Gefäß wird **1** mit der entsprechenden Menge *Aldehyd* oder *Keton* ohne Lösungsmittel vermischt. Dabei kommt es

Tab. 1. Einzeldaten zur Darstellung der 1.3-Azaphospholidine **18–29**

Ausgangssubstanzen 1 (g)	Carbonyl- verbindung (g)	-1.3-azaphospholidin	Eigenschaften *)	Ausb. g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
						Ber.	Gef.
6.5	Polyformaldehyd (1.3)	3-Phenyl- (18)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 109–112°	5.0 (71)	$C_9H_{12}NP$ (165.2)	N 8.48 P 18.75	8.47 19.17
4.8	Acetaldehyd (1.4)	2-Methyl-3-phenyl- (19)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 120°	2.7 (48)	$C_{10}H_{14}NP$ (179.2)	N 7.82 P 17.29	7.88 17.25
7.5	Propionaldehyd (2.7)	2-Äthyl-3-phenyl- (20)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₃ 127–130°	6.2 (65)	$C_{11}H_{16}NP$ (193.2)	N 7.25 P 16.03	7.62 16.20
8.6	Benzaldehyd (6.0)	2.3-Diphenyl- (21)	Farbl. Kristalle Schmp. 78.5–79.5°	11.2 (83)	$C_{15}H_{16}NP$ (241.3)	C 74.67 H 6.69 N 5.81 P 12.84	75.23 6.75 5.84 12.87
6.3	Furfural (3.9)	3-Phenyl-2-[furyl- (22)]	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 155–159°	5.5 (58)	$C_{13}H_{14}NOP$ (231.2)	N 6.06 P 13.40	6.25 13.55
6.5	Aceton (2.5)	2.2-Dimethyl-3-phenyl- (23)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 106–108°	6.5 (79)	$C_{11}H_{16}NP$ (193.2)	N 7.25 P 16.03	7.41 15.97
12.2	Diäthylketon (6.9)	2.2-Diäthyl-3-phenyl- (24)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 130–133°	11.8 (67)	$C_{13}H_{20}NP$ (221.3)	N 6.33 P 14.00	6.92 13.75
7.8	Acetophenon (6.1)	2-Methyl-2.3-diphenyl- (25)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₂ 173–175°	7.6 (59)	$C_{16}H_{18}NP$ (255.3)	N 5.49 P 12.13	5.46 12.30
13.0	Propiophenon (11.4)	2-Äthyl-2.3-diphenyl- (26)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. _{2,5} 182–184°	13.6 (60)	$C_{17}H_{20}NP$ (269.3)	N 5.20 P 11.50	5.14 11.71
9.2	Cyclopentanon (5.1)	3-Phenyl-2.2-tetramethylen- (27)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₃ 146–147°	11.3 (86)	$C_{13}H_{18}NP$ (219.3)	N 6.39 P 14.13	6.41 14.36
5.7	Cyclohexanon (3.7)	3-Phenyl-2.2-pentamethylen- (28)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₃ 159–161°	5.4 (62)	$C_{14}H_{20}NP$ (233.3)	N 6.00 P 13.28	5.82 13.60
10.8	Cycloheptanon (7.9)	3-Phenyl-2.2-hexamethylen- (29)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. ₃ 165–167°	15.4 (88)	$C_{15}H_{22}NP$ (247.3)	N 5.66 P 12.53	5.70 12.60

*) Die Verbindungen sind löslich in Äthanol, Benzol, THF, Aceton, Äther und Petroläther.

unter oftmals stark exothermer Reaktion zur Ausscheidung von Wasser. Bei Verwendung von Aceton, Diäthylketon, Acetophenon und Propiophenon wird zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit 2–3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Durch kurzzeitiges Erwärmen auf 100° i. Vak. wird das gebildete Wasser abgetrennt. Anschließend werden **18**, **19** und **21** bis **29** i. Vak. destilliert; **20** kristallisiert man aus Äthanol/Wasser um. Einzeldaten vgl. Tab. 1.

3-Methyl-3-phenyl-2,2-tetramethylen-1,3-azaphospholidinium-(3)-jodid (30): 3.3 g **27** werden in 50 ccm Benzol mit 2.1 g CH_3J kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich ein farbloses Öl ab, das nach Entfernen des Benzols und Behandeln mit Äthanol kristallisiert. Ausb. 0.8 g (15%); Schmp. 202–204°.

$C_{14}H_{21}NPJ$ (361.2) Ber. J 35.13 P 8.57 Gef. J 35.70 P 8.56

1,3-Azaphospholidin-hydrochloride 31–34: **21**, **24**, **25** und **29** werden jeweils mit wäbr. halbkonz. *Salzsäure* versetzt, wobei farblose Kristalle ausfallen, die aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert werden (Tab. 2).

Tab. 2. Schmelzpunkte und Analysen der 1,3-Azaphospholidin-hydrochloride **31–34**, der *P*-Sulfide **35** und **36** und der *P*-Sulfid-hydrochloride **37–39**

Verbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			Ber.	Gef.
Hydrochlorid von 21 (31)	211–213°	$C_{15}H_{17}NPJCl$ (277.7)	Cl 12.77 P 11.15	12.71 11.17
Hydrochlorid von 24 (32)	218–221°	$C_{13}H_{21}NPJCl$ (257.8)	Cl 13.75 P 12.02	13.78 12.02
Hydrochlorid von 25 (33)	195–198°	$C_{16}H_{19}NPJCl$ (291.8)	Cl 12.15 P 10.61	12.12 10.60
Hydrochlorid von 29 (34)	214–217°	$C_{15}H_{23}NPJCl$ (283.8)	Cl 12.49 P 10.92	12.40 10.96
<i>P</i> -Sulfid von 21 (35)	158–159°	$C_{15}H_{16}NPS$ (273.3)	N 5.13 P 11.33 S 11.73	5.61 11.24 11.95
<i>P</i> -Sulfid von 23 (36)	75°	$C_{11}H_{16}NPS$ (225.3)	N 6.22 P 13.75 S 14.23	6.68 13.77 14.55
<i>P</i> -Sulfid-hydrochlorid von 23 (37)	224–228°	$C_{11}H_{17}NPSJCl$ (261.8)	Cl 13.54 N 5.35 P 11.83	13.62 5.77 11.86
<i>P</i> -Sulfid-hydrochlorid von 26 (38)	176–181°	$C_{17}H_{21}NPSJCl$ (337.9)	Cl 10.49 N 4.15 P 9.17	10.40 4.27 8.75
<i>P</i> -Sulfid-hydrochlorid von 27 (39)	215–220°	$C_{13}H_{19}NPSJCl$ (287.8)	Cl 12.32 N 4.87 P 10.76	12.78 5.24 10.83

1,3-Azaphospholidin-sulfide 35 und *36*: **21** und **23** werden in Benzol mit der entsprechenden Menge *Schwefel* umgesetzt. Nach Einengen i. Vak. erhält man zunächst hellgelbe Öle, die nach Digerieren mit Äthanol bzw. Äthanol/Äther kristallisieren (Tab. 2).

1,3-Azaphospholidin-sulfid-hydrochloride 37–39: **23**, **26** und **27** werden jeweils in Benzol mit *Schwefel* oxidiert. Man engt die Reaktionsgemische vollständig ein, löst in Äthanol und versetzt mit wenig konz. *Salzsäure*. Nach kurzer Zeit kristallisieren **37–39** aus und werden aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert (Tab. 2).

[110/67]