

Kurt Issleib, Hartmut Oehme, Rolf Kümmel und Elke Leifring

1.3-Azaphospholidine

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

(Eingegangen am 13. Mai 1968)

2-Amino-äthylphosphine, die sowohl P–H- als auch N–H-Funktionen besitzen, reagieren mit Aldehyden und Ketonen unter cyclisierender Kondensation zu 1.3-Azaphospholidinen (**1–12**), deren Struktur IR-spektroskopisch sowie nach Umsetzung mit Schwefel als P-Sulfide (**13**) bzw. Dithiophosphinsäuren (**14, 15**) mit Betainstruktur bewiesen wurde.

Im Rahmen von Untersuchungen über ω -Amino-alkylphosphine gelang die Synthese des [2-Amino-äthyl]-phenyl-phosphins und dessen cyclisierende Kondensation mit Aldehyden und Ketonen zu 3-Phenyl-1.3-azaphospholidinen^{1,2}. In Fortführung dieser Arbeiten war zu beobachten, daß diese Ringschlußreaktion allgemein im Falle der 2-Amino-alkylphosphine³ des Typs $R'P(H)-CH_2-CH_2-NHR''$ stattfindet. So bilden sich aus äquimolaren Mengen des 2-Amino-äthylphosphins und der Carbonylkomponente ohne Lösungsmittel gemäß Gl. (1) in häufig stark exothermer Reaktion die entsprechenden 1.3-Azaphospholidine **1–12**. Diese werden nach Abtrennen des bei der Reaktion gebildeten Wassers durch Vakuumdestillation als farblose, relativ luftbeständige, ölige Flüssigkeiten isoliert. Es gelang jedoch nicht, auf gleiche Weise durch Kondensation von $H_2PCH_2CH_2NH_2$ mit Formaldehyd das unsubstituierte 1.3-Azaphospholidin zu synthetisieren. Trotz Anwendung eines Verdünnungsmittels treten intermolekulare Kondensationsreaktionen in den Vordergrund, die zur Bildung eines offenbar hochmolekularen, nicht destillierbaren und nicht näher untersuchten Reaktionsproduktes führen.

Über den Mechanismus der Ringschlußreaktion liegen detaillierte Untersuchungen noch nicht vor. Es ist aber anzunehmen, daß nach einer primären Addition der N–H-Bindung an die Carbonylfunktion Cyclisierung nach einem modifizierten Mannich-Mechanismus eintritt. Diesem Reaktionsverlauf entspricht die von Coates und Hoyer⁴ bzw. Maier⁵ beschriebene „Aminoformylierung“ prim. und sek. Phosphine mit Diäthylamin und Formaldehyd.

Die Vorstellung einer prim. Wechselwirkung zwischen N–H- und CO-Gruppe wird u. a. durch Versuche gestützt, β -Hydroxy- oder β -Mercapto-alkylphosphine⁶ bzw. Äthylen-bis-phenylphosphin mit Carbonylverbindungen zu kondensieren. Es

¹) K. Issleib und H. Oehme, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1489.

²) K. Issleib und H. Oehme, Chem. Ber. **100**, 2685 (1967).

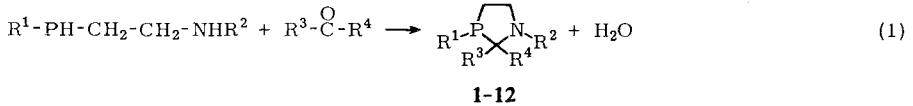
³) K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme und I. Meißner, Chem. Ber. **101**, 3612 (1968), vorstehend.

⁴) Albright and Wilson Ltd. (Erf. H. Coates und P.A.T. Hoyer), D.A.S. 1 096 905 (1958), C. A. **55**, 4363 (1961).

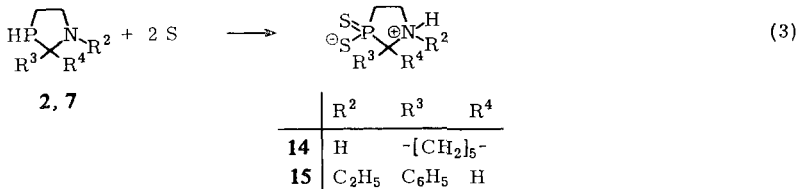
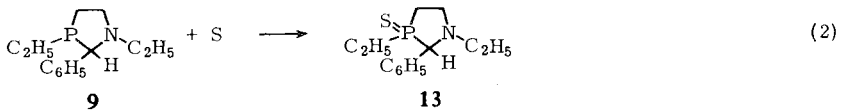
⁵) L. Maier, Helv. chim. Acta **49**, 842 (1966).

⁶) K. Issleib und D. Franze, unveröffentl.

bilden sich nach Vermischen der Komponenten in exothermer Reaktion lediglich relativ instabile α -Hydroxy-alkylphosphine, die im Verlauf destillativer Aufarbeitung der Ansätze in die Ausgangsverbindungen zerfallen. Eine Wasserabspaltung unter Bildung entsprechender P,O-, P,S- oder P,P-Heterocyclen findet also nicht statt.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	H	H	C ₆ H ₅	H	7	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
2	H	H	-[CH ₂] ₅ -		8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
3	C ₄ H ₉	H	H	H	9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
4	C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	H	10	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
5	C ₄ H ₉	H	-[CH ₂] ₅ -		11	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
6	H	C ₂ H ₅	H	H	12	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	-[CH ₂] ₅ -	



Die Struktur von **1-12** als P,N-Heterocyclen wird durch die IR-Spektren bestätigt⁷⁾. Während beispielsweise **1** und **2** die für die N-H-Valenzschwingung sekundärer Amine charakteristische Absorptionsbande bei 3240 bzw. 3270/cm und die P-H-Valenzschwingungsbande bei 2290 bzw. 2260/cm zeigen, sind diese Absorptionen bei **10** und **11** nicht nachweisbar. **1-12** zeigen die typischen Reaktionen sowohl des dreiwertigen Phosphors als auch des Amin-Stickstoffs. Mit Halogenwasserstoff wird der Stickstoff protoniert. Durch potentiometrische Titration von **1-12** in 66,7% Äthanol (0,1 *m* LiCl, 25°) wurden die pK_a-Werte der gebildeten Ammoniumverbindungen bestimmt⁷⁾ (vgl. Tab.).

Während die *P*-substituierten 1,3-Azaphospholidine durch Schwefel entsprechend Gl. (2) zu *P*-Sulfiden, hier als Beispiel die Reaktion von **9** zu **13**, oxidiert werden, reagieren die P-H-funktionellen Vertreter gemäß Gl. (3) in der für sekundäre Phosphine charakteristischen Weise zu Dithiophosphinsäuren (**14**, **15**), die unter Berücksichtigung der stark basischen Aminogruppe als Betaine³⁾ zu formulieren sind.

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. A. Kolbe für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. R. Tietze für die pK_a-Wert-Bestimmungen.

Einzeldaten zur Darstellung der 1.3-Azaphospholidine 1–12

-1.3-azaphospholidin	Ausgangssubstanz 2-Amino-alkylphosphin (g)	Carbonyl- verbindung (g)	Sdp./Torr*	Ausb. g (%)	Summen- formel (Mol.-Gcw.)	Analyse N P	pK _a
2-Phenyl- (1)	2-Amino-äthylphosphin (4.3)	Benzaldehyd (5.9)	108—111°/2	4.3 (47)	C ₉ H ₁₂ NP (165.2)	Ber. 8.48 18.75 Gef. 8.48 18.69	6.93
2.2-Pentamethylen- (2)	2-Amino-äthylphosphin (5.0)	Cyclohexanon (6.4)	79—82°/2	7.9 (78)	C ₈ H ₁₆ NP (157.2)	Ber. 8.91 19.70 Gef. 9.22 19.65	7.82
3-Butyl- (3)	[2-Amino-äthyl]-butyl- phosphin (3.9)	Polyformaldehyd (0.9)	80—82°/3	2.9 (68)	C ₇ H ₁₆ NP (145.2)	Ber. 9.65 21.33 Gef. 9.67 21.71	8.05
3-Butyl-2-phenyl- (4)	[2-Amino-äthyl]-butyl- phosphin (4.2)	Benzaldehyd (3.3)	138—139°/0.5	6.2 (89)	C ₁₃ H ₂₀ NP (221.3)	Ber. 6.33 14.00 Gef. 6.22 14.21	6.70
3-Butyl-2.2-penta- methylen- (5)	[2-Amino-äthyl]-butyl- phosphin (4.4)	Cyclohexanon (3.2)	129—130°/3	6.0 (85)	C ₁₂ H ₂₄ NP (213.3)	Ber. 6.57 14.52 Gef. 6.91 14.42	8.01
1-Äthyl- (6)	2-Äthylamino- äthylphosphin (4.9)	Polyformaldehyd (1.4)	61—64°/15	2.8 (51)	C ₅ H ₁₂ NP (117.1)	Ber. 11.96 26.45 Gef. 12.19 26.21	7.58
1-Äthyl-2-phenyl- (7)	2-Äthylamino- äthylphosphin (5.1)	Benzaldehyd (5.1)	88—90°/0.5	8.1 (86)	C ₁₁ H ₁₆ NP (193.2)	Ber. 7.25 16.03 Gef. 7.08 15.98	6.34
1.3-Diäthyl- (8)	Äthyl-[2-äthylamino- äthyl]-phosphin (3.3)	Polyformaldehyd (0.9)	75—80°/21	2.0 (56)	C ₇ H ₁₆ NP (145.2)	Ber. 9.65 21.33 Gef. 9.78 21.55	7.57
1.3-Diäthyl-2-phenyl- (9)	Äthyl-[2-äthylamino- äthyl]-phosphin (3.9)	Benzaldehyd (3.1)	159—161°/15	5.9 (91)	C ₁₃ H ₂₀ NP (221.3)	Ber. 6.33 14.00 Gef. 6.77 14.00	6.14
1-Äthyl-3-phenyl- (10)	[2-Äthylamino-äthyl]- phenyl-phosphin (4.4)	Polyformaldehyd (0.7)	117—118°/3.5	3.8 (81)	C ₁₁ H ₁₆ NP (193.2)	Ber. 7.25 16.03 Gef. 7.68 16.24	6.91
1-Äthyl-2.3-diphenyl- (11)	[2-Äthylamino-äthyl]- phenyl-phosphin (5.3)	Benzaldehyd (3.1)	172—174°/2	4.9 (62)	C ₁₇ H ₂₀ NP (269.3)	Ber. 5.20 11.50 Gef. 5.65 11.83	5.90
1-Äthyl-3-phenyl-2.2- pentamethylen- (12)	[2-Äthylamino-äthyl]- phenyl-phosphin (4.7)	Cyclohexanon (2.5)	139—141°/0.5	5.0 (74)	C ₁₆ H ₂₄ NP (261.3)	Ber. 5.36 11.85 Gef. 5.28 12.00	7.00

*) Durchweg farblose Flüssigkeiten.

Beschreibung der Versuche⁸⁾

Darstellung der 1.3-Azaphospholidine 1–12: In einem Schlenk-Gefäß wird das entsprechende 2-Amino-äthylphosphin mit der äquimolaren Menge Aldehyd oder Keton ohne Lösungsmittel vermischt. Dabei kommt es unter stark exothermer Reaktion zur Ausscheidung von Wasser. Nach 2–3stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbad wird das gebildete Wasser durch Erwärmen auf 100° i. Vak. abgetrennt. Anschließend werden 1–12 i. Vak. destilliert. 1–12 lösen sich in Äthanol, Benzol, THF, Aceton, Äther und Petroläther; Einzeldaten vgl. Tab.

1.3-Diäthyl-2-phenyl-1.3-azaphospholidin-P-sulfid (13): 2.9 g 9 und 0.42 g Schwefel werden in 30 ccm Benzol so lange bei Raumtemp. geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zunächst erhaltene farblose Öl kristallisiert beim Behandeln mit Äthanol. Ausb. 1.9 g (57%); Schmp. 74–76°.

$C_{13}H_{20}NPS$ (253.4) Ber. N 5.53 P 12.23 S 12.66 Gef. N 5.72 P 12.45 S 12.45

Betain 14: Eine Lösung von 3.6 g 2 in 30 ccm Benzol wird mit 1.5 g Schwefel versetzt, wobei sich in exothermer Reaktion 14 als farbloses Pulver abscheidet. 14 wird abfiltriert und mehrmals aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (71%); Schmp. 235–238°.

$C_8H_{16}NPS_2$ (221.3) Ber. N 6.33 P 14.00 S 28.97 Gef. N 6.30 P 13.60 S 28.75

Betain 15: Analog 14 resultiert aus 3.9 g 7 und 1.3 g Schwefel in 30 ccm Benzol 15, aus verd. Äthanol Ausb. 4.2 g (81%); Schmp. 241–243°.

$C_{11}H_{16}NPS_2$ (257.4) Ber. N 5.44 P 12.04 S 24.92 Gef. N 5.21 P 12.28 S 25.02

⁸⁾ Vgl. frühere Mitteilungen.