

Kurt Issleib, Hartmut Oehme und Elke Leifßing

## Perhydro-1.3-azaphosphorine

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

(Eingegangen am 4. Juni 1968)

Durch radikalische Addition von Butyl- bzw. Phenylphosphin an Allylamin werden [3-Amino-propyl]-butyl- (**1**) und [3-Amino-propyl]-phenyl-phosphin (**2**) erhalten. **1** und **2** reagieren mit Carbonylverbindungen unter cyclisierender Kondensation zu Perhydro-1.3-azaphosphorinen (**4–9**), die durch Umsetzung mit HCl zu entsprechenden Hydrochloriden und durch Oxydation mit Schwefel zu *P*-Sulfiden charakterisiert werden.

In früheren Mitteilungen haben wir über die Synthese von 1.3-Azaphospholidinen durch cyclisierende Kondensation sek. 2-Amino-alkylphosphine mit Aldehyden oder Ketonen berichtet<sup>1,2</sup>. Diese Kondensationsreaktion ist auch auf 3-Amino-propylphosphine übertragbar, wobei unter analogen Bedingungen Cyclisierung zu Perhydro-1.3-azaphosphorinen erfolgt.

Als Ausgangskomponenten wurden [3-Amino-propyl]-butyl-phosphin (**1**) und [3-Amino-propyl]-phenyl-phosphin (**2**) eingesetzt. **1** und **2** lassen sich nach einem geringfügig veränderten, von *Arbuzow*<sup>3</sup> bzw. *Pellon*<sup>4</sup> zur Synthese von Alkyl- bzw. Aryl-bis-[3-amino-propyl]-phosphinen angegebenen Verfahren durch radikalische Addition der entsprechenden prim. Phosphine an Allylamin darstellen. Erhitzt man ein Gemisch von *n*-Butyl- bzw. Phenylphosphin und Allylamin im Mol.-Verh. 1 : 1 ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Azoisobuttersäuredinitril, so erhält man entsprechend Gl. (1) neben Bis-[3-amino-propyl]-butyl(phenyl)-phosphin sowie unumgesetztem prim. Phosphin etwa 30 bzw. 40% **1** und **2**. Diese sind auch durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion entsprechender [2-Cyan-äthyl]-phosphine<sup>5</sup>, die durch radikalische Addition prim. Phosphine an Acrylnitril erhältlich sind, zugänglich. Die Ausbeuten liegen hier jedoch wesentlich ungünstiger.

**1** und **2** zeigen im IR-Spektrum die charakteristischen Absorptionsbanden der prim. Aminogruppe bei 3320 und 3395 bzw. 3300 und 3370/cm und der P–H-Gruppierung bei 2280 bzw. 2285/cm. Einwirken von HCl auf **1** und **2** führt, wie aus

<sup>1</sup>) K. Issleib und H. Oehme, Tetrahedron Letters [London] 1967, 1489; Chem. Ber. 100, 2685 (1967).

<sup>2</sup>) K. Issleib, H. Oehme, R. Kümmel und E. Leifßing, Chem. Ber. 101, 3619 (1968).

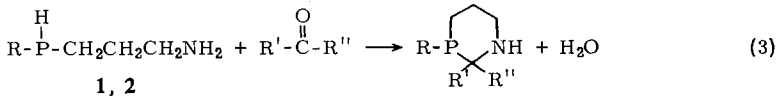
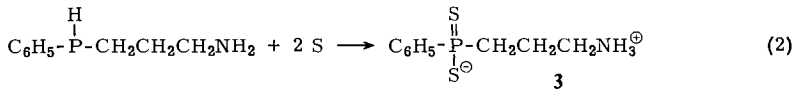
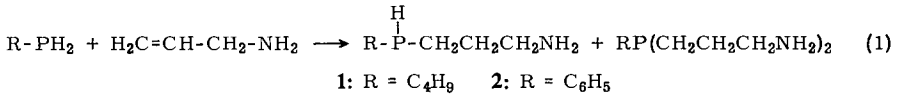
<sup>3</sup>) B. A. Arbuzow und G. M. Vinokurova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1963, 502, C. A. 59, 3947 (1963).

<sup>4</sup>) I. Pellon und W. G. Carpenter, J. Polymer Sci. A 1, 863 (1963).

<sup>5</sup>) B. A. Arbuzow, G. M. Vinokurova und I. A. Pertileva, Doklady Akad. Nauk SSSR 127, 1217 (1959), C. A. 54, 1377 (1960).

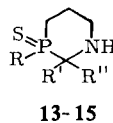
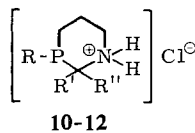
potentiometrisch ermittelten  $pK_a$ -Werten (**1**:  $pK_a = 9.03$ ; **2**:  $pK_a = 9.01$ ; gemessen in 66.7proz. Äthanol und 0.1 *m* LiCl bei 25°) hervorgeht, zur Salzbildung am Stickstoff<sup>6)</sup>.

Gegenüber Schwefel verhalten sich **1** und **2** gleich sek. Phosphinen. So wird beispielsweise **2** zur Dithiophosphinsäure **3** oxydiert, die als Betain zu formulieren ist.



	R	R'	R''
<b>4</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>5</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
<b>6</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	

	R	R'	R''				R	R'	R''
<b>10</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -				<b>13</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H			<b>14</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -				<b>15</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	



Das Verhalten von **1** und **2** gegenüber Carbonylverbindungen entspricht weitgehend dem der 2-Amino-äthylphosphine<sup>1,2)</sup>. Während letztere unter cyclisierender Kondensation zu 1.3-Azaphospholidinen reagieren, resultiert im Falle von **1** und **2** infolge der  $\gamma$ -ständigen Aminogruppe eine Sechsringstruktur. Mit einem Aldehyd oder Keton ohne Lösungsmittel im Mol.-Verh. 1:1 umgesetzt, resultieren entsprechend Gl. (3) die Perhydro-1.3-azaphosphorine **4**–**7** und **9** als farblose, relativ luftbeständige ölige Flüssigkeiten; **8** ist kristallin.

Die formulierte Struktur von **4**–**9** wird durch die IR-Spektren bestätigt. Während **4** und **9** deutlich die N–H-Absorptionsbande bei 3280 bzw. 3190/cm zeigen, ist eine P–H-Valenzschwingung nicht nachweisbar. Damit ist auch eine mögliche Ring-

<sup>6)</sup> Wir danken Herrn Dr. A. Kolbe für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. R. Tietze für die  $pK_a$ -Wert-Bestimmungen.

Ketten-Tautomerie zwischen Schiffscher Base und Azaphosphorin-Ringsystem, wie sie beispielsweise für strukturell analoge Hexahydropyrimidine beobachtet wird<sup>7)</sup>, auszuschließen.

Gegenüber wäßrigen Säuren sind **4–9** bemerkenswert stabil. Während die N-analogen Verbindungen — die Hexahydropyrimidine — im sauren wäßrigen Medium relativ rasch hydrolysiert werden<sup>7)</sup>, erfolgt bei **4–9** unter Erhaltung der Ringstruktur Protonierung am Stickstoff, ein Verhaltensunterschied, wie er auch zwischen Imidazolidinen und Azaphospholidinen beobachtet wurde<sup>1)</sup>. **5, 8** und **9** reagieren mit HCl in Äthanol zu den entsprechenden farblosen, kristallinen Hydrochloriden **10–12**. Die  $pK_a$ -Werte der durch Protonierung von **4–9** gebildeten Ammoniumverbindungen wurden durch potentiometrische Titration in 66.7proz. Äthanol (0.1 *m* LiCl, 25°) bestimmt<sup>6)</sup> (vgl. Tab. 1). **4–9** zeigen erwartungsgemäß die Additionseigenschaften des dreibindigen Phosphors. So erhält man beispielsweise durch Oxydation von **4, 8** und **9** mit Schwefel die *P*-Sulfide **13–15**.

### Beschreibung der Versuche<sup>8)</sup>

[3-Amino-propyl]-butyl-phosphin (**1**): 22.2 g *n*-Butylphosphin, 14.1 g Allylamin und 3.0 g Azoisobuttersäuredinitril werden in einem Kolben ohne Lösungsmittel vermischt und vorsichtig erwärmt. Nach kurzer Zeit setzt eine heftige Reaktion ein, wobei das Gemisch siedet. Nach 3stdg. Erhitzen in siedendem Wasserbad wird destilliert, wobei man drei Fraktionen erhält: Butylphosphin, Sdp. 80–84° (5.3 g), Bis-[3-amino-propyl]-butyl-phosphin, Sdp.<sub>4</sub> 155–158° (13.7 g), und **1**, Sdp.<sub>10</sub> 85–88°, 11.2 g (30.4%).

C<sub>7</sub>H<sub>18</sub>NP (147.2) Ber. N 9.51 P 21.04 Gef. N 9.49 P 20.99

[3-Amino-propyl]-phenyl-phosphin (**2**): Analog **1** erhält man aus 42.1 g Phenylphosphin, 21.8 g Allylamin und 3.0 g Azoisobuttersäuredinitril nach Destillation i. Vak. folgende Fraktionen: Phenylphosphin, Sdp.<sub>15</sub> 60° (8.8 g), Bis-[3-amino-propyl]-phenyl-phosphin, Sdp.<sub>1.5</sub> 166–169° (17.2 g) und **2**, Sdp.<sub>1</sub> 105–107°, 27.3 g (42.5%).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NP (167.2) Ber. N 8.38 P 18.53 Gef. N 8.87 P 18.49

[3-Amino-propyl]-phenyl-dithiophosphinsäure (**3**): 5.2 g **2** in 30 ccm Benzol werden mit 2.0 g Schwefel versetzt. **3** scheidet sich in exothermer Reaktion als farbloses Pulver ab. Es wird abgesaugt und mehrmals aus verd. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.4 g (75%); Schmp. 269–272°.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>NPS<sub>2</sub> (231.3) Ber. N 6.05 P 13.39 S 27.72 Gef. N 6.10 P 13.78 S 27.75

Darstellung der Perhydro-1.3-azaphosphorine **4–9**: In einem Schlenk-Gefäß wird das entsprechende 3-Amino-propylphosphin (**1** bzw. **2**) mit der äquimolaren Menge Aldehyd oder Keton ohne Lösungsmittel vermischt, wobei sich unter exothermer Reaktion Wasser abscheidet. Das Reaktionsgemisch wird 2–3 Stdn. in siedendem Wasserbad erhitzt und das gebildete Wasser durch Erwärmen auf 100° i. Vak. abgetrennt. **4–7** bzw. **9** werden i. Vak. destilliert und **8** aus verd. Äthanol umkristallisiert. **4–9** lösen sich in Äthanol, Benzol, THF, Aceton, Äther und Petroläther (Einzeldaten vgl. Tab. 1).

<sup>7)</sup> A. W. Titherley und G. E. K. Branch, J. chem. Soc. [London] **103**, 330 (1930).

<sup>8)</sup> Vgl. auch frühere Mitteilungen.

Tab. 1. Einzeldaten zur Darstellung der Perhydro-1.3-azaphosphorine 4–9

-perhydro-1.3-azaphosphorin	Ausgangssubstanzen		Eigenschaften	Ausb.		Analysen N P	pK <sub>a</sub>
	3-Amino-propylphosphin (g)	Carbonylverb. (g)		g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)		
3-Butyl-2-phenyl- (4)	1 (4.2)	Benzaldehyd (3.0)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>0,5</sub> 134–135°	4.5 (67)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NP (235.3)	Ber. 5.95 13.16 Gef. 5.81 13.22	7.27
3-Butyl-2.2-pentamethylen- (5)	1 (4.7)	Cyclohexanon (3.1)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>2</sub> 140–142°	5.3 (73)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NP (227.3)	Ber. 6.16 13.63 Gef. 6.47 13.90	8.35
3-Phenyl- (6)	2 (16.2)	Polyformaldehyd (2.9)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>1,5</sub> 127–130°	11.6 (67)	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NP (179.2)	Ber. 7.82 17.29 Gef. 7.79 17.30	7.68
2-Äthyl-3-phenyl- (7)	2 (4.5)	Propionaldehyd (1.6)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>1,5</sub> 119–122°	4.4 (79)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> NP (207.3)	Ber. 6.76 14.95 Gef. 6.77 15.21	7.66
2.3-Diphenyl- (8)	2 (6.3)	Benzaldehyd (4.0)	Farbl. Kristalle Schmp. 68–70°	9.3 (96)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> NP (255.3)	Ber. 5.49 12.13 Gef. 5.65 12.11	6.88
3-Phenyl-2.2-pentamethylen- (9)	2 (4.2)	Cyclohexanon (2.4)	Farbl. Flüssigkeit Sdp. <sub>2</sub> 161–163°	4.8 (77)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NP (247.3)	Ber. 5.66 12.53 Gef. 5.78 12.80	7.40

*Perhydro-1.3-azaphosphorin-hydrochloride 10–12:* 5, 8 und 9 werden in etwas Äthanol mit wenigen Tropfen wäßr. halbkonz. *Salzsäure* versetzt. Die nach kurzer Zeit ausfallenden Kristalle werden abgetrennt und aus Äthanol oder Äthanol/Äther umkristallisiert (vgl. Tab. 2).

*Perhydro-1.3-azaphosphorin-sulfide 13–15:* 4, 8 und 9 werden in Benzol mit der entsprechenden Menge *Schwefel* versetzt. Die nach kurzer Zeit entstandene klare Lösung wird i. Vak. vollständig eingengt und der ölige Rückstand aus Äthanol/Wasser bzw. Äthanol umkristallisiert (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Schmelzpunkte und Analysen der Perhydro-1.3-azaphosphorin-hydrochloride 10–12 und der *P*-Sulfide 13–15

Verbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			Ber.	Gef.
Hydrochlorid von 5 (10)	238–242°	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NP Cl (263.8)	Cl 13.44 N 5.31 P 11.74	13.42 4.99 11.98
Hydrochlorid von 8 (11)	259–262°	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NP Cl (291.8)	Cl 12.15 N 4.80 P 10.62	12.15 5.18 10.60
Hydrochlorid von 9 (12)	196–200°	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NP Cl (283.8)	Cl 12.49 N 4.94 P 10.92	12.61 4.81 10.50
<i>P</i> -Sulfid von 4 (13)	103–105°	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NPS (267.4)	N 5.24 P 11.58 S 11.99	4.95 11.95 11.91
<i>P</i> -Sulfid von 8 (14)	147–149°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> NPS (287.4)	N 4.87 P 10.78 S 11.16	4.80 10.37 11.31
<i>P</i> -Sulfid von 9 (15)	124–127°	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NPS (279.4)	N 5.01 P 11.09 S 11.48	5.04 11.49 11.21