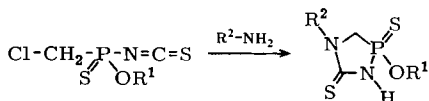


Rudolf Merten und Christian Weber

Notiz über eine neue Synthese von Derivaten des 1.4.2-Diazaphospholidins

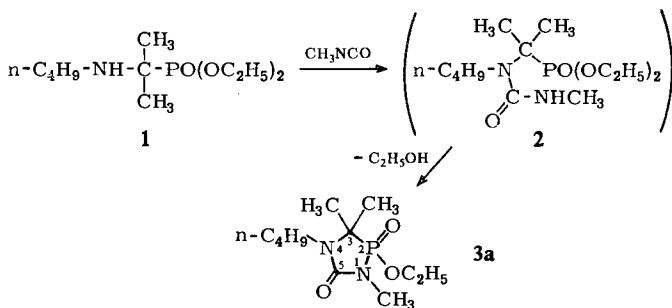
Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
(Eingegangen am 30. November 1968)

Derivate des 1.4.2-Diazaphospholidins sind bisher durch die folgende Ringschlußreaktion dargestellt worden¹⁾:



Wir fanden einen neuen Syntheseweg, der die Darstellung einer großen Zahl von Derivaten des 1.4.2-Diazaphospholidins ermöglicht.

Durch Umsetzung von Isocyanaten mit α -Alkylamino-alkanphosphonsäureestern (Typ 1) erhielten wir über die Zwischenstufe der α -Ureido-alkanphosphonsäureester (Typ 2) durch Cyclisierung Derivate des 1.4.2-Diazaphospholidins, z. B. 2-Äthoxy-1.3.3-trimethyl-4-butyl-1.4.2-diazaphospholidinon-(5)-2-oxid (3a).



α -Alkylamino-alkanphosphonsäureester werden durch Addition von Dialkyl- oder Diarylphosphit an Schiffsche Basen dargestellt^{2,3)}. Die Isocyanate werden an die α -Alkylamino-alkanphosphonsäureester in einem gegen Isocyanate inerten Lösungsmittel in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Raumtemperatur addiert. Ohne Isolierung der α -Ureido-alkanphosphonsäureester (Typ 2), die im IR durch die C=O-Bande bei 1640 und die Bande für die NH-Deformationsschwingung bei 1530/cm charakterisiert werden können, kann auch direkt bei höherer Temperatur addiert und der Ringschluß herbeigeführt werden. Die IR-Spektren der Derivate des 1.4.2-Diazaphospholidinons-(5), z. B. 3a, zeigen eine C=O-Bande bei 1700–1720/cm. Das von uns aufgefundene Syntheseprinzip kann auf zahlreiche Iso-

¹⁾ Farbenfabriken Bayer AG (1960) (Erf.: G. Schrader), D.A.S. 1111196, C. A. 56, P 87506 (1962).

²⁾ E. K. Fields, J. Amer. chem. Soc. 74, 1528 (1952).

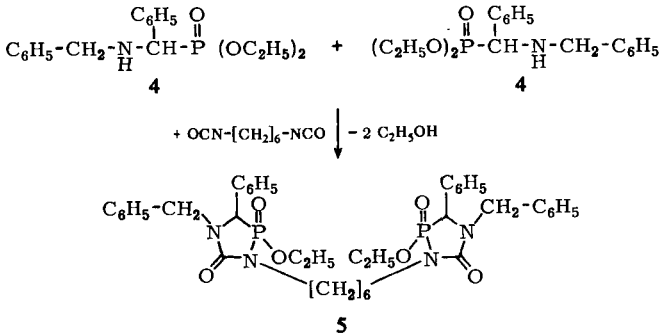
³⁾ H. Hellmann und G. Opitz, „ α -Aminoalkylierung“, S. 80–83, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1960.

cyanate und α -Alkylamino-alkanphosphonsäureester übertragen werden. Als Beispiele seine die 1.4.2-Diazaphospholidinone **3a-f** angeführt:

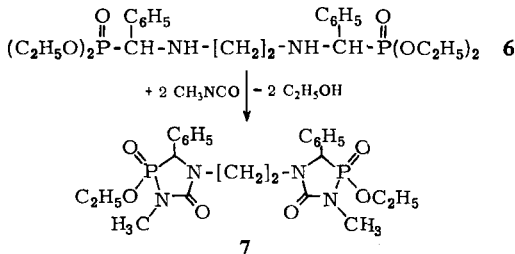
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Sdp./Torr od. Schmp.	
	3a	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	143-147°/0.4
	3b	CH ₃	H	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	CH ₃	CH ₃	161-163°
	3c	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	125-130°/0.2
	3d	i-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	170-175°/0.2
	3e	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	104-106°/0.2
	3f	C ₆ H ₅ -CH ₂	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Öl

Alkylen-bis-1.4.2-diazaphospholidine (**5** bzw. **7**) kann man auf zwei Wegen darstellen:

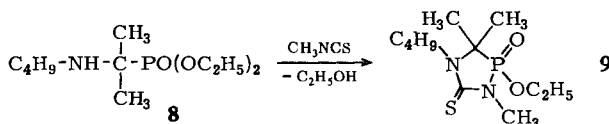
1. Umsetzung von Diisocyanaten, wie Hexamethylen-diisocyanat, mit α -Alkylamino-alkanphosphonsäureestern (z. B. **4**):



2. Umsetzung von Monoisocyanaten mit *N,N'*-Alkylen-bis- $[\alpha$ -amino-alkanphosphonsäureestern] (z. B. **6**):



Bei Umsetzung von Diisocyanaten mit dem Typ **6** entstehen polymere 1.4.2-Diazaphospholidine. — Der Ringschluß läßt sich auch mit Senfölen erzielen. So erhält man 2-Äthoxy-1.3.3-trimethyl-4-butyl-1.4.2-diazaphospholidinthion-(5)-2-oxid (**9**) aus Methylisothiocyanat und 2-Butylamino-propanphosphonsäure-(2)-diäthylester (**8**):



Im IR-Spektrum des Produktes **9** fehlt die NH-Valenzschwingung bei 3300/cm, die bei einem substituierten offenen Thioharnstoff vorliegen würde.

Beschreibung der Versuche

Die Struktur der hier beschriebenen neuen Verbindungen wurde durch die spektroskopischen Daten bestätigt. IR-Spektren und NMR-Spektren zusammen mit Fräulein Dr. D. Lauerer, Wiss. Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

Die α -Alkylamino-alkanphosphonsäureester wurden nach lit.-bekanntem Verfahren hergestellt²⁾.

Als Beispiele für 1.4.2-Diazaphospholidin-Derivate seien genannt:

2-Äthoxy-1.3.3-trimethyl-4-butyl-1.4.2-diazaphospholidinon-(5)-2-oxid (**3a**): 50.2 g (0.2 Mol) 2-Butylamino-propanphosphonsäure-(2)-diäthylester werden in 200 g Methylenchlorid mit 11.4 g (0.2 Mol) Methylisocyanat und 500 mg 1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Methylenchlorid wird i. Vak. vertrieben. Anschließende Destillation des Produkts unter Stickstoff bei 143–147°/0.4 Torr liefert 32 g gelbliches Öl (60%), n_D^{20} 1.4710. IR: C=O-Bande bei 1700–1720/cm.

$C_{11}H_{23}N_2O_3P$ (262.3) Ber. C 50.4 H 8.8 N 10.7 P 11.8
Gef. C 50.4 H 8.9 N 11.1 P 11.9

2-Methoxy-1.4-dimethyl-3-[*p*-chlor-phenyl]-1.4.2-diazaphospholidinon-(5)-2-oxid (**3b**): 52.7 g (0.2 Mol) α -Methylamino-*p*-chlor-benzylphosphonsäure-dimethylester und 400 mg 1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan werden in 200 ccm Xylol suspendiert und mit 11.4 g (0.2 Mol) Methylisocyanat über Nacht stehengelassen. Danach wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am absteigenden Kühler werden 100 ccm Methanol/Xylol-Gemisch bei Normaldruck abdestilliert. Nach dem Abdestillieren des restlichen Xylols i. Vak. hinterbleiben 35 g eines glasigen Harzes, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisiert (60%). Schmp. 161–163° (aus Aceton).

$C_{11}H_{14}ClN_2O_3P$ (288.7) Ber. Cl 12.3 N 9.7 P 10.8 Gef. Cl 12.0 N 9.7 P 10.5

Analog wurden **3c**–**3f** hergestellt und über die Stickstoffanalysen und die IR-Spektren (im Vergleich zu **3a** und **3b**) charakterisiert.

1.1'-Hexamethylen-bis-[2-äthoxy-3-phenyl-4-benzyl-1.4.2-diazaphospholidinon-(5)-2-oxid] (**5**): Ein Ansatz aus 167 g (0.5 Mol) α -Benzylamino-benzylphosphonsäure-diäthylester, 1 g 1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, 500 ccm *o*-Dichlorbenzol und 42 g (0.25 Mol) Hexamethylen-diisocyanat wird bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Dann erhitzt man 3 Stdn. auf 160–170° und destilliert am absteigenden Kühler 30 ccm Äthanol ab. Nach Verreiben des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 180 g eines öligen Produkts, das im IR die charakteristische C=O-Bande bei 1700/cm zeigt.

$C_{40}H_{48}N_4O_6P_2$ (742.8) Ber. N 7.5 P 8.3 Gef. N 7.7 P 8.1

2-Äthoxy-1.3.3-trimethyl-4-butyl-1.4.2-diazaphospholidinthion-(5)-2-oxid (**9**): Ein Ansatz aus 50.2 g (0.2 Mol) 2-Butylamino-propanphosphonsäure-(2)-diäthylester, 400 mg 1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, 200 g Xylol und 14.6 g (0.2 Mol) Methylsenfölsäure wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am absteigenden Kühler werden im Laufe von 3 Stdn. 50 ccm Äthanol/Xylol-Gemisch bei Normaldruck, der Rest Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 32 g (58%). Sdp._{0.3} 150–159°, n_D^{20} 1.5170.

$C_{11}H_{23}N_2O_2PS$ (278.3) Ber. N 10.1 P 11.2 S 11.5 Gef. N 10.6 P 11.6 S 11.3

[542/68]