

Norbert Schindler und Walter Plöger

Enaminphosphonate

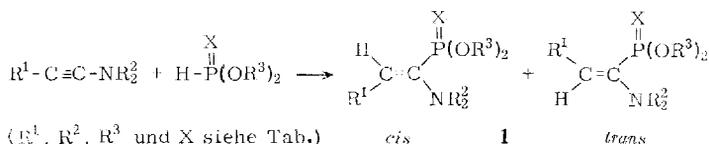
Notiz über die Addition von Phosphorigsäurediestern an Inamine

Aus den Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

(Eingegangen am 1. März 1971)

Enaminphosphonate vom Typ **1** wurden erstmals von *Groß* und *Costisella*^{1,2)} hergestellt. Ausgehend von Dimethylformamid-dimethylacetal und Diäthylphosphit wurde zunächst der Dimethylamino-methandiphosphonsäure-tetraäthylester hergestellt und daraus nach der Methode der *Hornerschen* Olefinierung mit Aldehyden das Enaminphosphonat erhalten.

Wie wir fanden, sind diese Verbindungen auch in einem Einstufenverfahren durch Addition von Phosphorigsäurediestern an Inamine zugänglich. Je nach Art der Substituenten X und R³



verlaufen die Umsetzungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Während der Thio-phosphorigsäure-*O,O*-diisopropylester bereits nach 30 Minuten bei 120° mit dem Diäthylaminopropin reagiert hatte (Kontrolle durch IR-Spektrum), erforderte die Umsetzung des Phosphorigsäure-diäthylesters mit demselben Inamin 6 Stunden bei 150°. Bei der Destillation der Reaktionsprodukte waren in der Regel schleppende Siedepunkte zu beobachten, was auf das Vorliegen von schlecht trennbaren *cis/trans*-Isomeren gemischen zurückzuführen ist. Deren eindeutige Charakterisierung erfolgte durch die Protonen kernresonanz aufgrund der bekannten Tatsache, daß in phosphonylierten *cis*-Olefinen die Kopplung $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ in der Größenordnung 10–30 Hz liegt und kleiner ist als in den entsprechenden *trans*-Olefinen, bei denen Kopplungen $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ von 30–50 Hz beobachtet werden^{3,4)}.

In der Tab. sind die Kopplungskonstanten $J_{\text{HC}=\text{CP}}$ der hergestellten Verbindungen angegeben und zugeordnet. In allen Fällen überwiegt der Anteil der *cis*-Komponente stark, mitunter war der *trans*-Anteil (nach einmaliger Destillation) durch die Kernresonanz nicht mehr zu erfassen.

Die von den Verbindungen **1a, b, e** unter ³¹P-Spinentkopplung aufgenommenen Spektren (Tab.) liefern aufgrund der mit der Erwartung übereinstimmenden Vereinfachung der Signale eine weitere Bestätigung der Struktur **1**.

Es ist darauf hinzuweisen, daß beim Umgang mit obigen Substanzen Vorsicht geboten ist, da einige Vertreter, insbesondere **1a, b**, ausgeprägte Warmblütertoxizität besitzen.

¹⁾ *H. Groß* und *B. Costisella*, *Angew. Chem.* **80**, 364 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 391 (1968).

²⁾ *H. Groß, B. Costisella* und *L. Haase*, *J. prakt. Chem.* **311**, 577 (1969).

³⁾ *G. L. Kenyon* und *F. H. Westheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3557 (1966).

⁴⁾ *C. Benezra* und *G. Ourisson*, *Bull. Soc. chim. France* **1966**, 1825.

Kopplungskonstanten J_{HCCP} und ^{31}P -Entkopplungsfrequenzen in den Verbindungen **1**

Verb.	X	R ¹	R ²	R ³	J_{HCCP} [Hz]		^{31}P -Entkopplungsfrequenz [Hz]
					<i>cis</i>	<i>trans</i>	
1a	O	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	14	43	4372 (<i>cis</i>)
1b	O	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	13	42	4246 (<i>cis</i> und <i>trans</i>)
1c	O	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	14	47	
1d	O	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	15		
1e	S	CH ₃	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	15		5885

Ein Teil der Kernresonanzmessungen wurde freundlicherweise von den Herren Dr. G. Hägele und Dipl.-Chem. K. Diemert vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. Verwendet wurde ein 60-MHz-Gerät der Firma Bruker.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Destillationen wurden über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne durchgeführt.

1-Diäthylamino-propen-(1)-phosphonsäure-(1)-diäthylester (1a): 25.4 g (0.23 Mol) *1-Diäthylamino-propin-(1)* und 31.8 g (0.23 Mol) *Phosphorigsäure-diäthylester* wurden 6 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation ging das *cis/trans*-Isomerenmischung **1a** bei 60–65°/10⁻¹ Torr über; Ausb. 46%.

C₁₁H₂₄NO₃P (249.3) Ber. C 53.00 H 9.70 N 5.62 P 12.42
Gef. C 52.22 H 9.17 N 5.46 P 11.99

Massenspektrum: *m/e* = 249.

1-Diäthylamino-propen-(1)-phosphonsäure-(1)-diisopropylester (1b): 27.5 g (0.25 Mol) *1-Diäthylamino-propin-(1)* und 41.5 g (0.25 Mol) *Phosphorigsäure-diisopropylester* wurden 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Sdp. des *cis/trans*-Isomerenmischung **1b** 63–73°/0.005 Torr; Ausb. nach zweimaliger Destillation: 25–40%.

C₁₃H₂₈NO₃P (277.4) Ber. C 56.30 H 10.18 N 5.05 P 11.17
Gef. C 55.82 H 9.95 N 4.85 P 11.01

1-Diäthylamino-propen-(1)-phosphonsäure-(1)-diphenylester (1c): 11.2 g (0.1 Mol) *1-Diäthylamino-propin-(1)* und 23.5 g (0.1 Mol) *Phosphorigsäure-diphenylester* wurden 1 Stde. auf 100–120° erhitzt. Sdp. des *cis/trans*-Isomerenmischung **1c** 158–162°/10⁻¹ Torr; Ausb. 36%.

C₁₉H₂₄NO₃P (345.4) Ber. C 66.07 H 7.00 N 4.06 P 8.97
Gef. C 66.88 H 6.86 N 3.72 P 8.54

β-Dimethylamino-styrol-phosphonsäure-(β)-diäthylester (1d): 5.00 g (0.034 Mol) *Dimethylamino-phenyl-acetylen* und 4.75 g (0.034 Mol) *Phosphorigsäure-diäthylester* wurden 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Sdp. der *cis*-Verbindung **1d** 110–114°/10⁻² Torr (Lit.¹⁾; Sdp._{0.01} 105–106°; Ausb. 25%. Bei mehrmaliger Destillation treten erhebliche Verluste durch Zers. auf.

1-Diäthylamino-propen-(1)-thiophosphonsäure-(1)-O,O-diisopropylester (1e): 22 g (0.2 Mol) *1-Diäthylamino-propin-(1)* und 36 g (0.2 Mol) *Thiophosphorigsäure-O,O-diisopropylester* wurden 30 Min. auf 120–130° erhitzt. Sdp. der *cis*-Verbindung **1e** 100–109°/10⁻¹ Torr; Ausb. 35%.

C₁₃H₂₈NO₂PS (293.4) Ber. C 53.22 H 9.62 N 4.77 P 10.56 S 10.93
Gef. C 51.53 H 8.96 N 4.82 P 10.32 S 10.26