

ZUR BILDUNG VON 3-ELEMENT-1-PHOSPHOR-HETEROCYCLEN

K. ISSLEIB, H. OEHME und D. WIENBECK

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Saale (D.D.R.)

(Eingegangen den 4. März 1974)

Summary

The reaction of sec-amino-, hydroxy- and mercapto-alkylphosphines with carbonyl compounds leads to 3-aza-, 3-oxa- and 3-thia-phospholanes or -phosphorinanes, respectively, but the interaction of diphosphines of the type $\text{RPH}(\text{CH}_2)_n\text{PHR}$ ($n = 2, 3$) only gives α -hydroxyalkylphosphines, which are partly rearranged into t-phosphine oxides. The mechanism of the formation of 3-element-1-phosphorus heterocycles is discussed.

Zusammenfassung

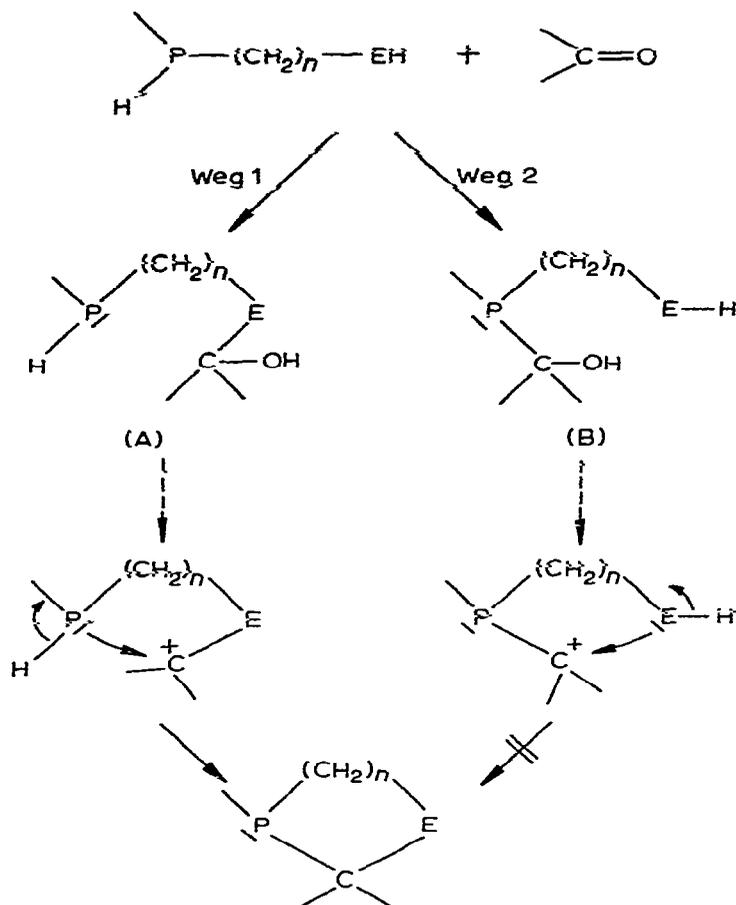
Während sek. Amino-, Hydroxy- und Mercapto-alkylphosphine mit Carbonylverbindungen zu 3-Aza-, 3-Oxa- und 3-Thiaphospholanen bzw. -phosphorinanen reagieren, führt die Umsetzung sek. Diphosphine des Typs $\text{RPH}(\text{CH}_2)_n\text{PHR}$ ($n = 2, 3$) mit Aldehyden lediglich zu α -Hydroxyalkylphosphinen, die sich teilweise in t-Phosphinoxide umlagern. Für die Bildung der 3-Element-1-Phosphor-Heterocyclen wird der Reaktionsablauf diskutiert.

Einleitung und Diskussion

Amino-, Hydroxy- und Mercapto-alkylphosphine der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{H})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{EH}$ ($\text{E} = \text{NH}$ bzw. NR' , O, S; $n = 2, 3$, z.T. 4; R = Aryl, Alkyl, Wasserstoff) reagieren mit Aldehyden sowie Ketonen zu 3-Aza-, 3-Oxa- und 3-Thiaphospholanen [1, 2, 4, 6] bzw. -phosphorinanen [3, 5, 7, 8] oder zu 3-Azaphosphhepanen [9]. Für die Bildung der Element-Phosphor-Heterocyclen sind prinzipiell 2 Reaktionswege 1 und 2 gemäss dem allgemeinen Schema 1 denkbar.

Als entscheidendes Intermediärprodukt des Ringschlusses wird die Existenz eines carboniumionartigen Zwischenzustandes diskutiert. α -ständiger Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel vermögen ein Carboniumion durch Ladungsausgleich im Sinne einer $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zu stabilisieren. Ein Reaktionsverlauf entsprechend Weg 2 über ein von dreibändigem Phosphor flankiertes Carbonium-

SCHEMA 1



ion ist hingegen unwahrscheinlich, da das Elektronenpaar des dreibindigen Phosphors nahezu ausschliesslich s -Charakter besitzt und aus Symmetriegründen nicht mit dem p_z -orbital des Carboniumkohlenstoffs zu überlappen vermag. Nach allem ist somit die cyclisierende Kondensation über Weg 1 entsprechend einer modifizierten Aminoalkylierung [10] bzw. Acetalisierung am wahrscheinlichsten. Diese Vorstellung wird auch durch das Acylierungsverhalten der Aminoalkylphosphine gestützt [11]. Dem Sachverhalt steht keineswegs die Beobachtung entgegen, dass sek. Hydroxyalkylphosphine mit Carbonylverbindungen in Abwesenheit eines sauren Katalysators zu den entsprechenden t - α -Hydroxyalkylphosphinen (B) reagieren [4]. Die der eigentlichen Cyclisierung vorgelagerte säurekatalysierte Eliminierung des Wassers unter Bildung des ionischen Zwischenzustandes erfolgt nach den zuvor genannten Gesichtspunkten gemäss Weg 1 über A. Das α -Hydroxyalkylphosphin B unterliegt als labiles Addukt der P-H-Funktion an die C=O-Gruppierung bei geringer thermischer Beanspruchung einem raschen rückläufigen Zerfall in Phosphin und Carbonylverbindung [12].

Beide Komponenten stehen somit einer Wechselwirkung im Sinne des Weges 1 zur Verfügung. Für die Bildung der Benzazaphosphilone [13] bzw. Tetrahydro-benzazaphosphorine [14] ist ein Reaktionsverlauf analog Weg 1 zutreffend.

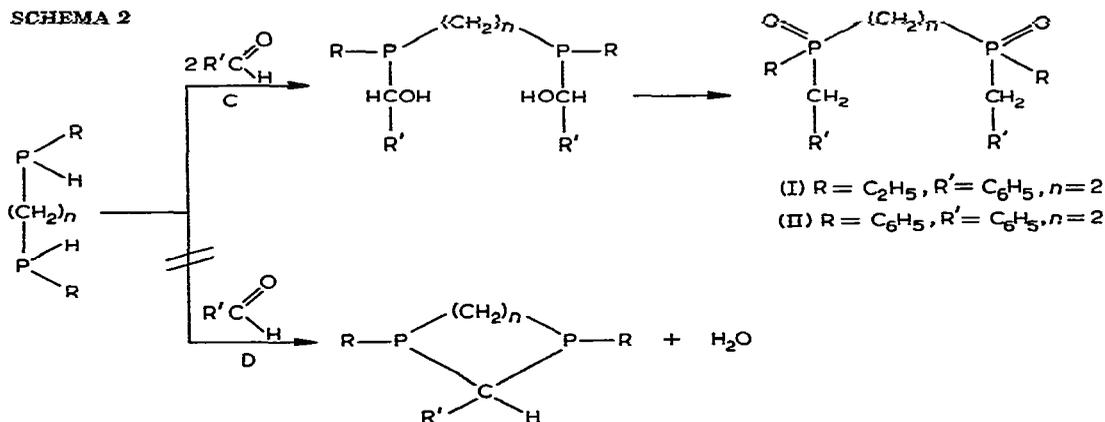
Unter diesen Aspekten war das Verhalten sek. Diphosphine der allgemeinen Formel $R(H)P-(CH_2)_n-P(H)R$ ($R = C_6H_5, C_6H_{11}, C_2H_5$; $n = 2, 3$) gegenüber carbonylfunktionellen Verbindungen, insbesondere deren Eignung zur Synthese von 1,3-Diphosphor-Heterocyclen, von Interesse. Die experimentellen Befunde aus entsprechenden Untersuchungen [15] bestätigen die obengenannten Vorstellungen einer Element-Phosphor-Heterocyclenbildung.

Aus 1,3-Bis(monophenylphosphin)propylen und Propionaldehyd oder Butyraldehyd lassen sich nach Kochen in Benzol bzw. Toluol und bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure bzw. Polyphosphorsäure als saure Katalysator nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze die eingesetzten Komponenten nahezu quantitativ zurückgewinnen. Eine Wasserabspaltung, von der eine 1,3-Diphosphorinanbildung begleitet sein sollte, war in keinem Falle zu beobachten. Auch der Einsatz von 1,2-Bis(monophenylphosphin)äthylen führte zum gleichen Resultat. Erst als 1,2-Bis(äthylphosphin)äthylen mit Benzaldehyd in Benzol und bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt wurde, liess sich ein festes kristallines Produkt I isolieren.

Das gleiche Resultat war im Falle des 1,2-Bis(monocyclohexylphosphin)-äthylens mit Benzaldehyd zu beobachten, wobei sich gleichfalls ein festes farbloses Produkt II bildete. I und II sind nach spektroskopischen Untersuchungen und anhand von Analysendaten sowie chemischen Eigenschaften als Äthylenbis(äthylbenzylphosphinoxid) (I) und als Äthylenbis(cyclohexylbenzylphosphinoxid) (II) anzusprechen. In I und II ist eine PH-Absorptionsbande nicht nachweisbar. Ausserdem zeigen die Spektren das Auftreten starker PO-Absorptionsbanden bei 1175 cm^{-1} . Beide Verbindungen lösen sich monomolekular wie die Molekulargewichtsbestimmung z.B. für II nach Rast in Campher beweist. Ausserdem zeigt das Massenspektrum ($70\text{ eV}, 20^\circ$) von I eindeutig den Molekül-Peak von 362.

I schmilzt bei $173\text{--}177^\circ$, II bei $200\text{--}203^\circ$ und die Löslichkeit gleicht anderen Phosphinoxiden. Im Filtrat von I und II lassen sich unumgesetzte Aus-

SCHEMA 2



gangsprodukte durch Destillation zurückgewinnen und die Ausbeuten an I und II betragen um etwa 10%. Die Umsetzungen der sek. Diphosphine mit Aldehyden entsprechen früheren Beobachtungen, wonach einmal α -Hydroxyphosphine durch Destillation gespalten werden [12] und zum anderen sich teilweise entsprechend Reaktionsweg C zu Phosphinoxiden umlagern (Schema 2) [16].

Das im Vergleich zu Amino-, Hydroxy- und Mercapto-alkylphosphinen abweichende Verhalten sek. Diphosphine gegenüber Carbonylverbindungen, die sich einer Cyclokondensation zu 1,3-Diphospholanen bzw. 1,3-Diphosphorinanen entziehen, bestätigt in vollem Umfang das oben skizzierte, zur Bildung der Element-Phosphor-Heterocyclen führende Reaktionsschema.

Literatur

- 1 K. Issleib und H. Oehme, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 1489.
- 2 K. Issleib, H. Oehme, R. Kümmler und E. Leissring, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3619.
- 3 K. Issleib, H. Oehme und E. Leissring, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4032.
- 4 H. Oehme, K. Issleib und E. Leissring, *Tetrahedron*, 28 (1972) 2587.
- 5 K. Issleib, H. Oehme und M. Scheibe, *Syn. Inorg. Metal-org. Chem.*, 2 (1972) 223.
- 6 K. Issleib und H.-J. Hannig, *Phosphorus*, 3 (1973) 113.
- 7 K. Issleib und H.-J. Hannig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402 (1973) 189.
- 8 H. Oehme und E. Leissring, *Z. Chem.*, 13 (1973) 291.
- 9 K. Issleib, H. Oehme und K. Mohr, *Z. Chem.*, 13 (1973) 139.
- 10 L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 1034.
- 11 H. Oehme und R. Thamm, *J. Prakt. Chem.*, 315 (1973) 526.
- 12 H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und O. Schumacher, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 659 (1962) 49.
- 13 K. Issleib, H.-U. Brünner und H. Oehme, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/71) 161.
- 14 K. Issleib, H. Winkelmann und H.-P. Abicht, *Syn. Inorg. Metal-org. Chem.*, 1. Druck.
- 15 D. Wienbeck und E. Fatteicher, *Diplomarbeiten, Universität Halle/S.*, 1973.
- 16 S. Trippet, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2813; S.A. Buckler und M. Epstein, *Tetrahedron*, 18 (1962) 1231.