

## Darstellung von $\alpha$ -Aminophosphonsäureestern und verwandten Verbindungen\*

Von

Hellmut Hoffmann\*\* und Heinz Förster<sup>1\*\*</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. Dezember 1967)

Aus N-Fluorsulfonylaldiminen und Phosphorigsäuredialkylestern werden N-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -amino-phosphonsäureester erhalten. Durch saure Verseifung können hieraus je nach den Bedingungen  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren oder deren Ester gewonnen werden. Durch Anlagerung sekundärer Phosphinoxide, sekundärer Phosphine oder tertiärer Phosphinhydrohalogenide an N-Fluorsulfonylaldimine entstehen in  $\alpha$ -Stellung durch die N-Fluorsulfonylamido-Gruppe substituierte tertiäre Phosphinoxide, tertiäre Phosphine oder Phosphoniumsalze.

Am Stickstoff unsubstituierte  $\alpha$ -Aminoalkanphosphonsäureester sind in mäßigen Ausbeuten aus Phosphorigsäuredialkylestern, Carbonylverbindungen und Ammoniak dargestellt worden<sup>2-6</sup>.

Wesentlich glatter verläuft nach *Kreutzkamp* und *Cordes*<sup>7</sup> die Syn-

\* Herrn Dr. Dr. h. c. *Gerhard Schrader* zum 65. Geburtstag gewidmet.

\*\* Neue Anschrift: Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Werk Wuppertal-Elberfeld.

<sup>1</sup> Auszug aus der Dissertation *H. Förster*, Mainz 1966.

<sup>2</sup> *M. I. Kabachnik* und *T. Ja. Medved*, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **83**, 689 (1952); Chem. Abstr. **47**, 2724 (1953).

<sup>3</sup> *T. Ja. Medved* und *M. I. Kabachnik*, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **84**, 717 (1952); Chem. Abstr. **47**, 3226 (1953).

<sup>4</sup> *M. I. Kabachnik* und *T. Ja. Medved*, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. **1953**, 868; Chem. Abstr. **49**, 840 (1955).

<sup>5</sup> *T. Ja. Medved* und *M. I. Kabachnik*, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. **1954**, 314; Chem. Abstr. **48**, 10 541 (1954).

<sup>6</sup> *M. E. Chalmers* und *G. M. Kosolapoff*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5278 (1953).

<sup>7</sup> *N. Kreutzkamp* und *G. Cordes*, Ann. Chem. **623**, 103 (1959).



Tabelle I. Produkte der Umsetzung von N-Fluorsulfonylaldiminen mit Phosphorigsäurediäthylester

$$R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}-\text{SO}_2\text{F}}{\text{C}}}=\text{N}-\text{SO}_2\text{F} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}-\text{PH} \rightarrow R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}-\text{SO}_2\text{F}}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$$

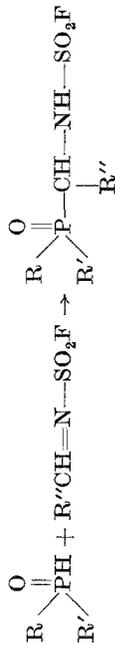
R	Ausb., (%)	Schmp., °C	Summenformel	C	H	P
$\alpha\text{-C}_2\text{H}_5$	90	51	$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{FNO}_5\text{PS}$	30,32		11,43
				ber.		
				gef.		11,19
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	90	88	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{FNO}_5\text{PS}$	32,99		
				ber.		
$\text{C}_6\text{H}_5$	98	117	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{FNO}_5\text{PS}$	32,66		
				gef.		
				ber.	5,27	
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	87	168	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{FNO}_5\text{PS}$	40,45		
				gef.	5,57	
				ber.	5,10	
				gef.	5,37	

Tabelle 2.  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren und -ester  $(R'O)_2P(=O)CH_2R-NH_2$  durch Verseifung von IV

R	R'	Ausb., (%)	Schmp./Sdp. °C (/Torr)	Summenformel	C	H	Cl	N	P
$C_6H_5$	$C_2H_5$	80	158	$C_{11}H_{18}NO_3P \cdot HCl$	ber. 47,20 gef. 46,79		12,67 12,62		
$C_6H_5$	H	94	280	$C_7H_{10}NO_3P$	ber. 44,90 gef. 44,45				
$(CH_3)_2CH$	$C_2H_5$	90	0,05/74	$C_8H_{20}NO_3P$	ber. 46,14 gef. 45,76			6,67 6,38	
$(CH_3)_2CH$	H	84	271	$C_4H_{12}NO_3P$	ber. 31,37 gef. 31,20				20,23 19,88
$C_2H_5$	$C_2H_5$	81	0,05/75	$C_7H_{18}NO_3P$	ber. 43,07 gef. 42,79	9,29 9,18			15,87 15,39
$\alpha$ - $C_{10}H_7$	H	93	270	$C_{11}H_{12}NO_3P$	ber. 55,70 gef. 55,50	5,08 5,06			

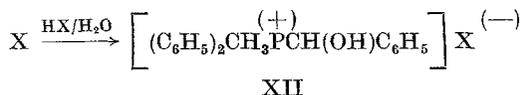


Tabelle 3. Produkte der Umsetzung von N-Fluorsulfonylaldiminen mit sekundären Phosphinoxiden



R	R'	R''	Ausb., (%)	Schmp. °C	Summenformel	C	H	P	S
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	183	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 55,28	5,73	8,38	
						gef. 55,33	6,06	8,19	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	164	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 58,61			8,23
						gef. 58,42			7,97
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90	150	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 54,08			
						gef. 53,36			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	147	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 55,33			
						gef. 55,89			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	91	168	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 60,13	5,52		7,37
						gef. 59,56	5,75		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	97	158	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> FNO <sub>3</sub> PS	ber. 59,85	4,99		7,03
						gef. 59,10	4,68		

Die Verseifung von X und XI zu den am N unsubstituierten  $\alpha$ -Aminophosphoniumsalzen gelingt nicht. In alkalischer Lösung zerfällt XI wegen des aciden  $\beta$ -ständigen Protons am N nach dem Prinzip eines Hofmannschen Abbaues in tert. Phosphin und Aldiminsulfofluorid. Auch bei der sauren Verseifung kann kein  $\alpha$ -Amino-phosphoniumsalz gefaßt werden. Aus X entsteht in saurer Lösung das  $\alpha$ -Hydroxyphosphoniumsalz XII.



Vermutlich zerfällt auch in saurer Lösung X zunächst in tert. Phosphin und N-Fluorsulfonylbenzaldimin. Letzteres hydrolysiert zu Benzaldehyd, der mit tert. Phosphin in saurer Lösung zu XII zusammentritt (vgl.<sup>12</sup>).



Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG. Den Farbwerken Hoechst AG. danken wir für die freundliche Überlassung von Chlorsulfonylisocyanat.

### Experimenteller Teil

*N*-Fluorsulfonylaldimine (Allgemeine Vorschrift, vgl.<sup>9</sup>)

Man tropft *N*-Fluorsulfonylisocyanat zu einer äquivalenten Menge Aldehyd und erwärmt anschließend bis zum Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung<sup>13</sup>. Die sehr hydrolyseempfindlichen *N*-Fluorsulfonylaldimine werden ohne Reinigung weiter umgesetzt.

*N*-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -naphthaldimin kann aus Ligroin umkristallisiert werden. Schmp. 105°, Ausb. 93%.



*N*-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphonsäurediäthylester (Tab. 1) (Allgemeine Vorschrift)

10 mMol *N*-Fluorsulfonylaldimin werden in 10—20 cm<sup>3</sup> Äther gelöst oder suspendiert, mit 1,38 g (10 mMol) Phosphorigsäurediäthylester versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der Äther abgezogen und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert.

Verseifung von *N*-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphonsäureestern (Tab. 2) (Allgemeine Vorschrift)

a) In Ameisensäure/Äthanol: 10 mMol *N*-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphonsäureester werden in 10 cm<sup>3</sup> Ameisensäure und 5 cm<sup>3</sup> Äthanol 80 Min. erhitzt.

<sup>12</sup> H. Hoffmann, Angew. Chem. 72, 77 (1960).

<sup>13</sup> Beim Einsetzen aliphatischer Aldehyde darf die Reaktionstemp. 70° C nicht übersteigen; das *N*-Fluorsulfonylisocyanat muß langsam eingetropft werden.

Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 1*n*-HCl aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Zusatz von NaOH zur wäbr. Phase scheidet sich ein Öl ab, das abgetrennt und destilliert wird. Durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung der Aminophosphonsäureester werden die Hydrochloride erhalten.

b) In 12*n*-HCl: 10 mMol N-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphonsäureester werden mit 30 cm<sup>3</sup> 12*n*-HCl einige Stdn. erhitzt. Anschließend wird im Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit 5 cm<sup>3</sup> 4*n*-NaOH versetzt. Die anfallenden Aminophosphonsäuren werden aus Wasser oder Wasser/Methanol umkristallisiert.

*N*-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphinoxide (Tab. 3) (Allgemeine Vorschrift)

10 mMol N-Fluorsulfonylaldimin und 10 mMol sek. Phosphinoxid werden in 30 cm<sup>3</sup> Äther vereinigt. In mäßig exothermer Reaktion scheidet sich sofort oder nach kurzem Stehen das Reaktionsprodukt aus. Es wird aus Benzol umkristallisiert.

$\alpha$ -Aminophosphinoxide (Allgemeine Vorschrift)

10 mMol N-Fluorsulfonyl- $\alpha$ -aminophosphinoxid werden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5 cm<sup>3</sup> 12*n*-HCl 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wird im Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und das Hydrohalogenid durch Zusatz von HCl oder HJ gefällt.

*Dibenzyl- $\alpha$ -aminobenzylphosphinoxid-hydrochlorid*, Schmp. 218°, Ausb. 92%.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>NP · HCl. Ber. C 67,85, Cl 9,55. Gef. C 67,52, Cl 9,25.

*Diphenyl- $\alpha$ -aminobenzylphosphinoxid-hydrojodid*, Schmp. 308°, Ausb. 89%.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NOP · HJ. Ber. C 52,44, J 29,16. Gef. C 52,05, J 29,38.

*Dibenzyl- $\alpha$ -aminopropylphosphinoxid-tetrafluorborat*, Schmp. 92°, Ausb. 96%.

C<sub>17</sub>N<sub>23</sub>NOP · BF<sub>4</sub>. Ber. N 3,73, P 8,25. Gef. N 3,46, P 8,18.

*N*-Fluorsulfonyl-diphenyl- $\alpha$ -aminobenzylphosphin (IX)

10 mMol N-Fluorsulfonylbenzaldimin werden in 10 cm<sup>3</sup> Äther und 5 cm<sup>3</sup> Benzol mit 1,86 g (10 mMol) Diphenylphosphin versetzt. Dabei scheiden sich 3 g (83%) IX vom Schmp. 134° aus.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>FNO<sub>2</sub>PS. Ber. C 61,28. Gef. C 60,49.

Beim Verdampfen einer benzol. Lösung von IX an der Luft entsteht in 90% Ausb. das entsprechende Oxid (vgl. Beispiel 2 in Tab. 3), Schmp. und Mischschmp. 164°.

*N*-Fluorsulfonyl-methyl-diphenyl- $\alpha$ -aminobenzyl-phosphoniumjodid (X)

3,73 g (10 mMol) IX werden in 15 cm<sup>3</sup> Äther mit 7 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>J 10 Stdn. erwärmt. Dabei scheiden sich 4,8 g (93%) X vom Schmp. 128° ab.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>FNO<sub>2</sub>PS · J. Ber. C 46,61, H 3,89. Gef. C 47,11, H 4,19.

*Verseifung von X*

a) Alkalisch. 0,52 g (1 mMol) X werden mit 10 cm<sup>3</sup> 5*n*-NaOH 30 Min. gerührt. Anschließend wird mit Äther ausgeschüttelt und durch Zugabe von CH<sub>3</sub>J 0,28 g (84%) Dimethyldiphenylphosphoniumjodid, Schmp. und Mischschmp. 251°, gefällt.

b) Sauer. 2 g (4 mMol) X werden in 10 cm<sup>3</sup> 20proz. Essigsäure 1 Stde. auf 100° erhitzt. Das ausgeschiedene Öl wird in wenig Methanol gelöst und mit Äther versetzt. 0,3 g (18%) Methyldiphenyl- $\alpha$ -hydroxybenzyl-phosphoniumjodid, Schmp. 178°.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>OP · J. Ber. C 55,16, J 29,20. Gef. C 54,86, J 29,20.

Zur Bestimmung des Benzaldehyds werden 0,44 g (1 mMol) X mit überschüss. schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung 10 Min. erhitzt. Dabei werden 0,25 g (87%) Hydrazon vom Schmp. und Mischschmp. 236° gebildet.

*N-Fluorsulfonyl-triphenyl- $\alpha$ -aminobenzyl-phosphoniumbromid (XI)*

10 mMol N-Fluorsulfonylbenzaldimin werden in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Acetonitril mit 3,43 g (10 mMol) Triphenylphosphin-hydrobromid 3 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Durch Zusatz von Äther werden 4,25 g (80%) XI abgeschieden, die aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther umgefällt werden. Schmp. (Zers.) 123°.

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>FNO<sub>2</sub>PS · Br. Ber. C 56,62, H 3,99. Gef. C 56,21, H 4,32.

*Verseifung von XI*

2,65 g (5 mMol) XI werden in 10 cm<sup>3</sup> 80proz. Essigsäure 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von Wasser scheiden sich 1,2 g (92%) Triphenylphosphin vom Schmp. und Mischschmp. 78° aus.