

P H O S P H A Z O L I D I N E

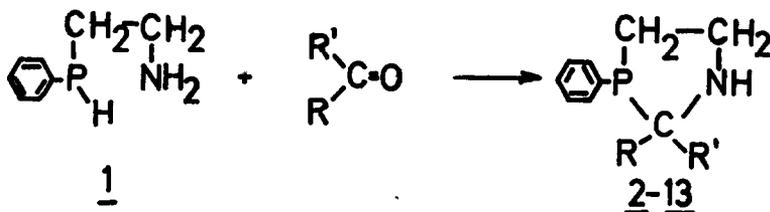
K.Issleib und H.Oehme ⁺)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle/Saale

(Received 9 January 1967)

In Fortsetzung der Untersuchungen über Synthese und Reaktionsverhalten der [ω -Aminoalkyl]-phosphine $R_2P-CH_2 \cdot CH_2-NR'_2$ ¹⁾ gelingt es relativ leicht, im Sinne einer "Eintopf-synthese", d.h. Metallieren von $C_6H_5PH_2$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu $NaPHC_6H_5$ und Zugabe einer äther.Lösung von β -Chloräthylamin, das Phenyl- β -aminoäthyl-phosphin (1) darzustellen. Während über die Bildung weiterer Vertreter dieser Art z.B. $H_2P-CH_2 \cdot CH_2-NH_2$, $RR'P-CH_2 \cdot CH_2-NH_2$ oder $[CH_2]_n(RP-CH_2 \cdot CH_2-NH_2)_2$ - $R = C_6H_5, H$; $R' = \text{Alkyl, Aryl, } CH_2 \cdot CH_2-OH, CH_2 \cdot CH_2-NH_2$ und $CH_2 \cdot CH_2-SH$ - sowie deren Komplexverhalten, Quartärsalzbildung, Protonisierung und Additionsreaktionen an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, soll hier die überraschend leicht eintretende Ringschlußreaktion zwischen 1 und Aldehyden bzw. Ketonen erörtert werden.

Entsprechend der allgemeinen Gleichung



bilden sich aus äquimolaren Mengen der Komponenten ohne Lösungsmittel und je nach Einsatz der Carbonylverbindungen in stark exothermer Reaktion die relativ luftbeständigen P-phenyl-substituierten 1-Phospha-3-aza-cyclopentanderivate (2-13), die kurz als Phosphazolidine bezeichnet werden sollen. Nach Abtrennen des gebildeten Wassers werden 2-13 durch Destillation i.Vak. bzw. durch Umkristallisieren aus Athanol/Wasser gereinigt.

⁺) Teil der Dissertation Univ.Halle/S.1967.

Tabelle 1
 Einzeldaten über Phosphazolidine (2-13)

Verbdg. Nr.	R	R'	Aldehyd bzw. Keton	Sdp. ° C/Torr	Ausb. % d.Th.	pK _A
2	H	H	Polyformaldehyd	109-112/2	71	7,52
3	H	CH ₃	Acetaldehyd	120/2	48	7,14
4	H	C ₂ H ₅	Propionaldehyd	127-130/3	65	7,20
5	H	C ₆ H ₅	Benzaldehyd	Fp.78,5-79,5	76	6,02
6	H		Furfural	155-159/2	58	5,83
7	CH ₃	CH ₃	Aceton	106-108/2	73	6,85
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Diäthylketon	130-133/2	67	6,99
9	C ₆ H ₅	CH ₃	Acetophenon	173-175/2	59	5,70
10	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Propionphenon	182-184/2,5	59	5,46
11	spiro-C ₄ H ₈		Cyclopentanon	146-147/3	86	6,83
12	spiro-C ₅ H ₁₀		Cyclohexanon	159-161/3	62	6,91
13	spiro-C ₆ H ₁₂		Cycloheptanon	165-167/3	88	6,94

Kernresonanz- und IR-Daten bestätigen die Ringstruktur von 2-13. Die ³¹P-Kernresonanzspektren von 5, 8 bzw. 13 zeigen jeweils nur ein Signal bei +2,9 ppm, 0,0 ppm bzw. -3,5 ppm ⁺⁺⁾. In den IR-Spektren tritt die für 2-13 charakteristische NH-Valenzschwingungsbande sek.Amine bei 3310 cm⁻¹ auf. Für den Reaktionsverlauf zwischen 1 und Aldehyden bzw. Ketonen ist als Primärreaktionsschritt der Angriff der Carbonylkomponente am Stickstoff und damit die Bildung des Intermediärproduktes C₆H₅(H)P-CH₂·CH₂-NH-C(OH)RR' anzusehen. Es stabilisiert sich unter intramolekularer Wasserabspaltung zu 2-13. Das Entstehen der α-Hydroxyphosphine ist hier unwahrscheinlich, da sonst mit analogen Verbindungen von 1, die in β-Stellung andere funktionelle Gruppen wie OH bzw. SH besitzen, auch unter intra-

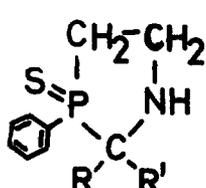
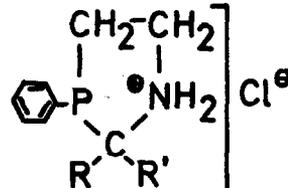
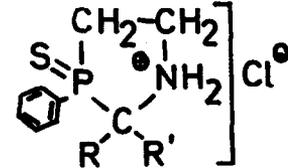
++) Doz. Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für die Durchführung der Messungen.

molekularer Wasserabspaltung P-Heterocyclen entstanden wären. Diese Reaktion wurde bisher nicht beobachtet.

Erwartungsgemäß zeigen 2-13 die typischen Additionsreaktionen des dreibindigen Phosphors. So bilden sich mit Schwefel die entsprechenden P-Sulfide in Form allgemein farblos bis hellgelber Öle, die nur in zwei Fällen (14 und 15) kristallisierten. 1-17 lösen sich in Benzol, Äthanol, Tetrahydrofuran und Aceton; 1-13 auch in Äther und Petroläther. Entgegen Imidazolidinen, die sich mit Mineralsäuren sofort in die Ausgangskomponenten - Carbonylverbindung und Äthylendiaminderivat - zersetzen ³⁾, zeichnen sich 2-13 durch besondere Stabilität gegenüber Säuren aus. 5, 8, 9 und 13 bilden mit halbkonz. Salzsäure die entsprechenden gut kristallisierten Hydrochloride 18-21. Weitere Phosphazolidinhydrochloride lassen sich auf gleiche Weise gewinnen. Die gegenüber Phosphor größere Basizität des Stickstoffs in 2-13 hat hier die Quartärsalzbildung am Stickstoff zur Folge.

Tabelle 2

Derivate der Phosphazolidine (2-13)

Verbindung	Nr.	R	R'	Ausg. Verbdg.	Schmp. ° C
	14	CH ₃	CH ₃	7	75
	15	C ₆ H ₅	H	5	158-159
	16	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	10	Öl
	17	spiro-C ₄ H ₈		11	Öl
	18	C ₆ H ₅	H	5	211-213
	19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	8	218-221
	20	C ₆ H ₅	CH ₃	9	195-198
	21	spiro-C ₆ H ₁₂		13	214-217
	22	CH ₃	CH ₃	14	224-228
	23	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	16	176-181
	24	spiro-C ₄ H ₈		17	215-220

Dies beweisen u.a. die für 2-13 in Äthanol/Wasser und 0,1 m LiCl bei 25° C potentiometrisch ermittelten pK_A -Werte. Sie liegen in einem für protonisierte Aminogruppen charakteristischen Bereich $+++)$.

Gleiche pK_A -Werte für 5, 8, 9 und 13 resultieren auch aus den Titrationsen von 18-21 mit Natronlauge.

Die Struktur von 14-17 schließt eine Quartärsalzbildung am Phosphor aus, die Wechselwirkung mit Salzsäure kann somit nur zu einer Ammoniumstruktur führen. Es entstehen so die Phosphazolidin-sulfid-hydrochloride 22-24 in Form farbloser Kristalle.

Sowohl 18-21 als auch 22-24 bilden sich aus den Komponenten in nahezu quantitativer Ausbeute und lösen sich teilweise in Äthanol bzw. Wasser, nicht hingegen in organischen Lösungsmitteln. Nach orientierenden Versuchen addieren 19 und 21 Schwefel, ein weiterer Beweis für die Ammoniumstruktur von 18-21. Der gegenüber Stickstoff ausgeprägtere nucleophile Charakter des Phosphors in 2-13 führt mit Alkylhalogeniden zu den entsprechenden Phosphoniumsalzen, wie es das Beispiel der Quartärsalzbildung von 11 mit CH_3J (Fp. 202-204° C) veranschaulicht. Einzelheiten hierzu wie auch über die Synthese weiterer Vertreter von 2-13 werden an anderer Stelle mitgeteilt.

$+++)$ Basizitätsuntersuchungen an ω -Aminoalkyl-phosphinen zeigen, daß die pK -Werte aus dem Pufferbereich etwa 6-9 der Ammonium- und die aus dem Pufferbereich < 4 der Phosphoniumgruppierung entsprechen. So werden z.B. für $(C_2H_5)_2P-CH_2 \cdot CH_2-N(C_2H_5)_2$ zwei Werte gefunden, wobei $pK_1 = 8,34$ der Ammonium- und $pK_2 = 3,37$ der Phosphoniumstruktur zuzuordnen sind. ^{31}P -NMR-Untersuchungen beweisen dieses Resultat $++)$.

Literatur:

- 1) K. Issleib und R. Rieschel, Chem. Ber. 98, 2086 (1965)
K. Issleib und D. Haferburg, Z. Naturforsch. 20b, 916 (1965)
- 2) K. Issleib und P. Knop, unveröffentlicht
- 3) G. Lob, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 859 (1936)
J. Th. L. B. Rameau, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 194 (1938)