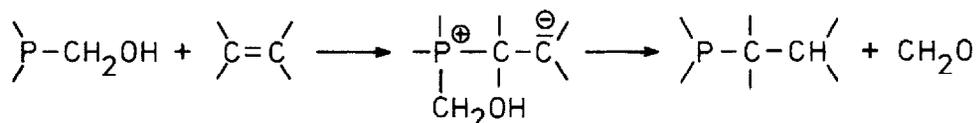


1.5-DIAZA-3.7-DIPHOSPHA-CYCLOOCTANE

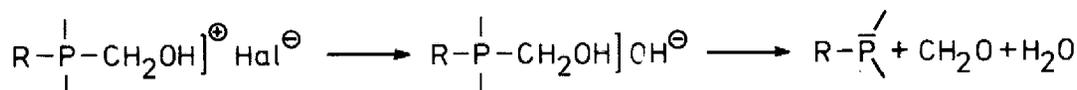
Von G. Märkl, G. Yu Jin und Ch. Schoerner
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

Summary: The alkyl(aryl)-bishydroxymethylphosphines react with primary amines to give the title compounds. With optically active amines optically active phosphines are formed.

Den Hydroxymethylphosphinen $RR'PCH_2OH$ kommt in der Synthese organischer Phosphorverbindungen eine herausragende Bedeutung zu. Sie reagieren einerseits als potentiell PH_3 ($P(CH_2OH)_3$) bzw. als potentielle primäre ($R-P(CH_2OH)_2$) und sekundäre Phosphine ($RR'PH_2OH$) mit einer gegenüber den Phosphinen (PH_3 , RPH_2 und R_2PH) erhöhten Nucleophilie, die sie zur glatten Addition an aktivierte Mehrfachbindungssysteme befähigt [1]



und deren durch Alkylierung gebildete Phosphoniumsalze durch Alkaliabbau unter Eliminierung von Formaldehyd zu den Phosphinen reduziert werden [2]:

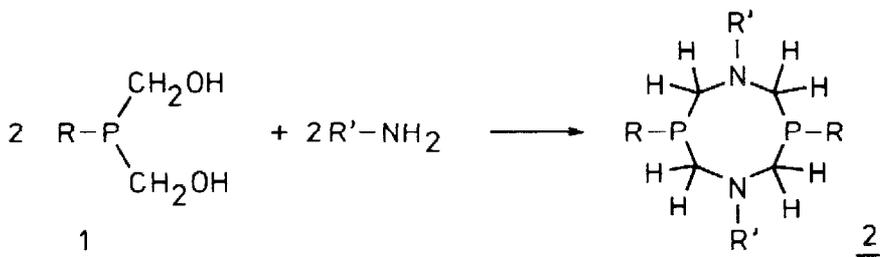


Andererseits vermögen die Hydroxymethylphosphine mannichartige Kondensationsreaktionen mit primären und sekundären Aminen zu α -Aminophosphinen einzugehen [3]:



Wir berichten hier über cyclisierende Mannichreaktionen von Bishydroxymethylphosphinen ($RP(CH_2OH)_2$) mit primären Aminen.

Bishydroxymethyl-alkyl- und -aryl-phosphine reagieren mit äquimolaren Mengen primärer aliphatischer und aromatischer Amine in siedendem Acetonitril (oder Ethanol) in meist guten Ausbeuten zu den 1.5-Diaza-3.7-diphospha-cyclooctanen 1, die z.T. bereits in der Siedehitze auskristallisieren.



2a, R = R' = C₆H₅; Schmp. 178-180 °C (Zers.); Ausb. 77 %;

2b, R = C₆H₅; R' = p-CH₃-C₆H₄; Schmp. 202 °C (Zers.); Ausb. 79 %;

2c, R = c-C₆H₁₁; R' = C₆H₅; Schmp. 206 °C (Zers.); Ausb. 72 %;

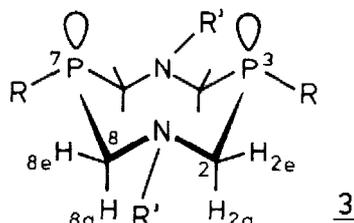
2d, R = CH₃; R' = C₆H₅; Schmp. 189-191.5 °C; Ausb. 46 %;

2e, R = C₂H₅; R' = C₆H₅; Schmp. 179-182 °C; Ausb. 43 %;

2f, R = CH₂=CH-CH₂; R' = C₆H₅; Schmp. 169-171 °C; Ausb. 48 %;

2g, R = C₆H₅; R' = α-Pyridyl; Schmp. 211 °C; Ausb. 26 %.

Die Massenspektren von 2 bestätigen die intermolekulare Mannich-Reaktion von Phosphin und Amin zu den 8-gliedrigen Ringsystemen. Modellbetrachtungen sowie die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sprechen dafür, daß die Diazadiphospha-cyclooctane 2 in der Kronenkonformation 3 vorliegen:



Im 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 2a werden die CH₂-Protonen als AB-System (3.88, 4.04; 4.33, 4.47 ppm; 3.93, 4.08; 4.48, 4.63 ppm; J_{AB} = 14.2 Hz) beobachtet, in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit vom Diederwinkel P-C-H [4] betragen die PH-Kopplungen ²J(P, H_e) ≈ 12.5 Hz (↗ P-C-H_e ≈ 60 °), ²J(P, H_a) ≈ 4.5 Hz (↖ P-C-H_a ≈ 180 °). Durch die H,H-Kopplung der CH₂-Gruppen untereinander (z.B. W-Kopplung, H_{2e}, H_{8e} und ⁴J_{P,H}-Fernkopplungen sind alle Signale stark verbreitert.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (DMF) treten die Methylen-¹³C-Signale als ein Triplet bei 57.00 ppm (¹J_{PC} ≈ 8 Hz; ³J_{PC} ≈ 8 Hz) auf.

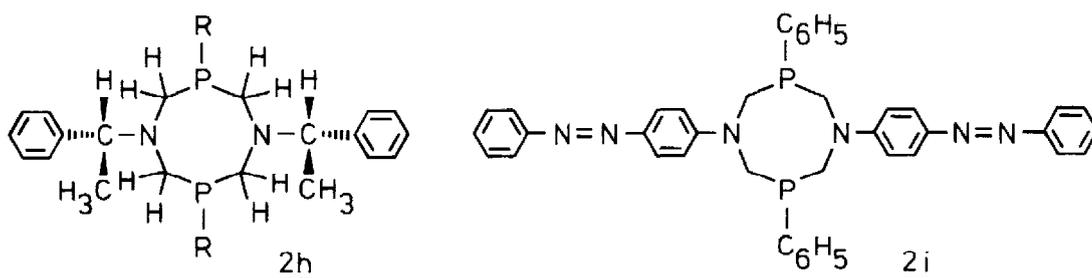
MS (70 eV), 2a, M⁺, m/e = 454 (7.5 %); [M-C₆H₅N(CH₃)CH₂.]⁺, 334 (57 %), m^{*} = 254.7; [C₆H₅N(CH₂)₂]⁺, 119 (81 %); [C₆H₅N=CH₂]⁺, 105 (90 %); [C₆H₅N]⁺, 91 (100 %).

Durch Umsetzung von 1 mit optisch aktiven primären Aminen lassen sich

optisch aktive Diaza-diphospha-cyclooctane darstellen. L(-)- und D(+)- α -Phenylethylamin reagieren mit 1, R = C₆H₅ zu (-)-2h bzw. (+)-2h.

(+)-2h, R = C₆H₅, R' = -CH(CH₃)C₆H₅ (aus D(+)-Amin; $[\alpha]_D^{25} = + 36.7^\circ$), Schmp. 146-147 °C, Ausb. 80 %; $[\alpha]_D^{25} = + 33.9^\circ$ (CHCl₃; c = 1.00 g/100 ml);
 (-)-2h (aus L(-)-Amin; $[\alpha]_D^{25} = - 36.9^\circ$), Schmp. 148 °C; Ausb. 57 %;
 $[\alpha]_D^{25} = - 37.9^\circ$ (CHCl₃; c = 1.01 g/100 ml).

Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃; Breitbandentkopplung) von 2h werden zwei verschiedene Methylen-C-Atome (57.40 ppm (t), ¹J_{PC} ≈ 9.5 Hz; ³J_{PC} ≈ 9.5 Hz; 60.44 ppm (t); >N-CH 61.30 ppm (t), ³J_{PC} ≈ 8.7 Hz; >N-CHCH₃ 20.79 ppm (s)) beobachtet, dies ist darauf zurückzuführen, daß - wie nachstehend formuliert - bei einer symmetrischen Anordnung des Phenylrestes die CH₂-Gruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung besitzen:

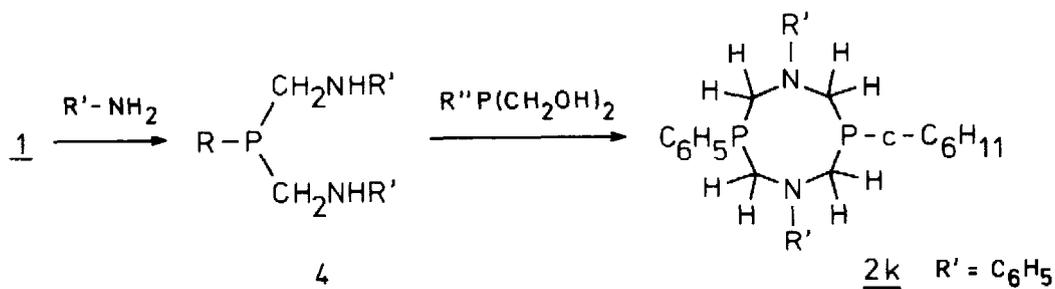


Die sehr weite Anwendbarkeit dieser Cyclisierungsreaktion wird durch die Umsetzung von 1, R = C₆H₅ mit p-Aminoazobenzol zu 2i unterstrichen.

2i, gelbe Nadeln, Schmp. 210 °C, Ausb. 46 %; UV (CHCl₃) : $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$
 $\epsilon = 53.300$.

Über die Umsetzung von 1 mit Aminosäureestern und Aminozuckern wird an anderer Stelle berichtet.

Die Bildung der 8-gliedrigen Ringsysteme 2 verläuft wahrscheinlich über die Bis-aminomethyl-phosphine 4, die sich bei der Umsetzung von 1 mit einem großen Überschuß von primärem Amin in siedendem Acetonitril darstellen lassen:

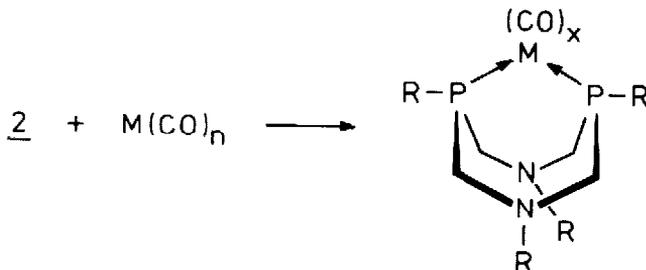


Das so in 75-proz. Ausb. erhältliche 4a, $R = R' = C_6H_5$, farblose, feine Kristalle, Schmp. 93.5 - 94.5 °C, reagiert mit 1, $R = C_6H_5$ in 81-proz. Ausb. zu 2a.

Die Bis-aminomethyl-phosphine 4 erlauben auch die Synthese der an den beiden Phosphoratomen unsymmetrisch substituierten Diaza-diphosphacyclooctane.

4a reagiert mit $c-C_6C_{11}P(CH_2OH)_2$ in siedendem Acetonitril in 57-proz. Ausb. zu 2k, Schmp. 190.5 °C.

Das Diaza-diphosphacyclooctan 2a als cyclisches Diphosphin reagiert mit $Ni(CO)_4$ wie mit $Mo(CO)_6$ in siedendem Monoglyme (Reaktionszeit 10 - 36 h) als zweizähliger Chelatligand zu dem 2a- $Ni(CO)_2$ bzw. 2a- $Mo(CO)_4$ -Komplex 5a bzw. 5b, an der Luft relativ beständige, gut kristallisierende Verbindungen:



5a, farblose Kristalle, Ausb. 56 %, Schmp. 197-198 °C (Zers.) (aus Acetonitril); IR (KBr), $\nu(CO)$: 2006, 1947 cm^{-1} ; MS (FD): M^+ , $m/e = 568$ (^{58}Ni)

5b, schwach gelbe Kristalle, Ausb. 76 %, Schmp. 193.5 - 194.5 °C (Zers.) (aus Acetonitril); IR (KBr), $\nu(CO)$: 2015, 1913, 1867 cm^{-1} ; MS (FD): M^+ , $m/e = 664$ (^{98}Mo).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Wolf u. M. Reuter, DAS. 1.082.910 (1957), Farbwerke Hoechst; G. Märkl u. H. Olbrich, Angew.Chem. 78, 598 (1966); G. Märkl, D.E. Fischer u. H. Olbrich, Tetrahedron Lett. 1970, 645.
- [2] H. Hellmann u. O. Schumacher, Angew.Chem. 72, 211 (1960); H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann.Chem. 659, 50 (1962).
- [3] H. Coates u. P.A.T. Hoyer, Brit.Pat. 842.593 (1960); C.A. 55, 4363 c (1961); H. Coates u. P.A.T. Hoyer, Ger.Pat. 1.077.214 (1960); B.A. Orlov u. G.M. Tsypina, Zh.Obshch.Khim. 32, 4017 (1962); C.A. 59, 657 c (1963); L. Maier, Helv.Chim.Acta, 49, 842 (1966); siehe auch K. Issleib u. R. Kümmel, Z.Chem. 7, 235 (1967).
- [4] J.P. Albrand, D. Gagnaire u. J.B. Robert, Chem.Comm. 1968, 1469; J.P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin u. J.B. Robert, Bull.Soc.Chim.Fr. 1969, 40; J.P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard u. J.B. Robert, Tetrahedron Lett. 1970, 4593.

(Received in Germany 29 January 1980)