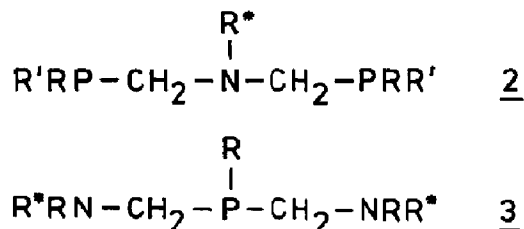
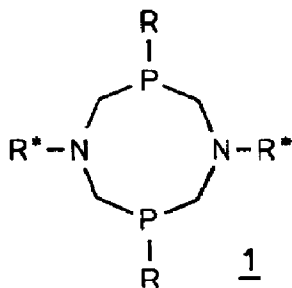


1,5-DIAZA-3-PHOSPHA-CYCLOHEPTANE
 N,N'-BIS-[PHOSPHINOMETHYL]-ETHYLENDIAMINE MIT
 OPTISCH AKTIVEN SEITENKETTEN

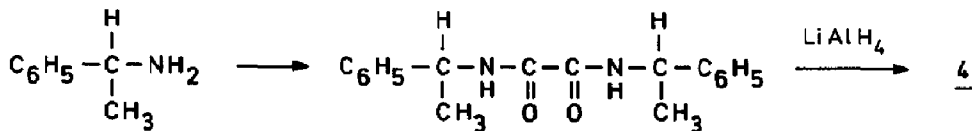
G. Märkl und G.Yu Jin
 Institut für Chemie der Universität Regensburg

Summary: Optically active N,N'-bis[(1-phenyl)-1-ethyl]-ethylendiamine reacts with aryl- and alkyl-bis-hydroxymethylphosphines and diaryl-hydroxymethyl-phosphines to give the title compounds. The molybdenum-complexes of the diphosphines are described.

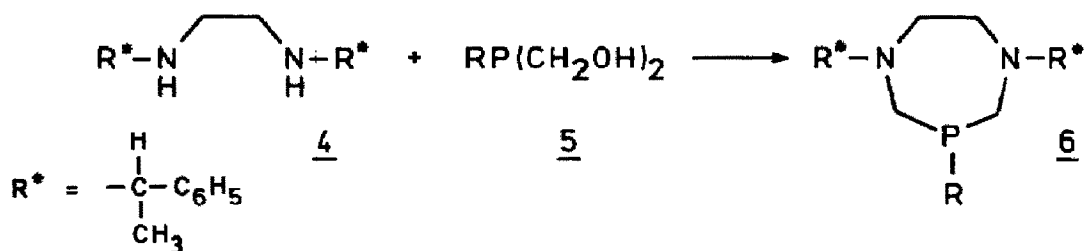
Wir berichteten kürzlich über die mannichartigen Kondensationsreaktionen von primären und sekundären Phosphinen mit Formaldehyd und primären und sekundären Aminen zu 1,5-Diaza-3,7-diphospha-cyclooctanen 1 [1], Bis(phosphinomethyl)-aminen 2 [2] und Bis(aminomethyl)-phosphinen 3 [2] mit optisch aktiven Seitenketten:



Ausgehend von D(+)- bzw. L(-)- α -Phenylethylamin haben wir in Analogie zu M. Fiorini [3] das optisch aktive D(+)- bzw. L(-)-N,N'-Bis[(1-phenyl)-1-ethyl]-ethylendiamin 4 ($[\alpha]_D^{25} = +$ bzw. -65.6° (neat)) als farbloses Öl in 64-proz. Ausb. dargestellt:



Die Umsetzung von 4 mit Aryl- und Alkyl-bishydroxymethyl-phosphinen 5 (Acetonitril, Rkt.zeit 6-7h bei 80-90 °C) liefert in 71-92-proz. Ausbeute die optisch aktiven 1.5-Diaza-3-phospha-cycloheptane 6 als farblose, viskose Öle:



6a, R = C₆H₅; 6b, R = n-C₆H₁₁; 6c, R = C₂H₅; 6d, R = CH₃

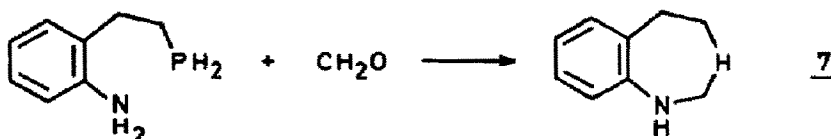
6a (aus D(+)-4), Sdp. 250 °C (Kugelrohr)/5·10⁻⁵ Torr; Ausb. 92%; MS (70 eV), M⁺, 402 (12%); [M-C₈H₁₀]⁺, 296 (93 %); [M-C₆H₅PH₂]⁺, 292 (100 %); das Bruchstück höchster Intensität ist [PhCHCH₃]⁺, 105 (7500%!); [α]_D²⁵ = +18.0° (c = 1.132, alle Messungen in CHCl₃).

6b (aus L(-)-4), Sdp. 230-250 °C/5·10⁻⁵ Torr; Ausb. 71 %; [α]_D²⁵ = -15.4° (c = 0.812).

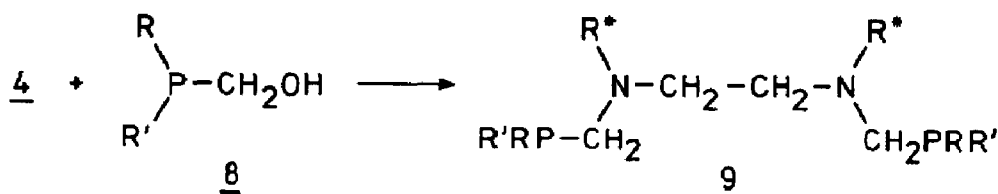
6c (aus L(-)-4), Sdp. 190-195 °C/4·10⁻⁵ Torr; Ausb. 82 %; [α]_D²⁵ = -13.7° (c = 1.142).

6d (aus D(+)-4), Sdp. 200-210 °C/7·10⁻⁵ Torr; Ausb. 82 %; [α]_D²⁵ = +11.6° (c = 2.30); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz, ppm); P-CH₃: 0.77 (d), J_{P,H} = 3.17 Hz; C-CH₃: 1.31 (d), 1.38 (d), J_{H,H} = 6.68 Hz, ⁵J_{P,H} = 1.76 Hz; C-H: 3.75 (2q), ⁴J_{P,H} = 2.64 Hz; N-CH₂CH₂-N: 2.64 (s); P-CH₂-N: 2.70-3.20 (m).

Über die Synthese von 1.3-Azaphospholanen, 1.3-Azaphosphorinanen, Tetrahydro-1.3-Benzazaphosphorinanen und Tetrahydro-1.3-benzazaphosphepinen 7 aus α,ω-Aminophosphinen durch die "Mannich"-Reaktion mit Aldehyden wurde von K. Issleib u. Mitarb. [4] berichtet:



Die Diaryl-hydroxymethyl-phosphine 8 reagieren mit 4 unter analogen Reaktionsbedingungen (Acetonitril, 80-90 °C, 6-7h) zu den optisch aktiven Bis-phosphinomethyl-ethylen-diaminen 9:



9a, R= R'= Ph; 9b, R= Ph; R'= p-F-C₆H₄; 9c, R= Ph, R'= p-Cl-C₆H₄

Die für die Darstellung von 8 nötigen sekundären Phosphine (RR'PH) 8b und 8c werden aus den nach der Methode von L. Horner [5] aus Phenyl-dialkylamino-chlorphosphin synthetisierten Diaryl-chlorphosphinen (RR'PCL) durch Reduktion mit LiAlH₄ erhalten.

Die hochviskosen Diphosphine 9 können nicht mehr unzersetzt destilliert werden, ihre Reindarstellung erfolgt säulenchromatographisch. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak nur im FD-Spektrum zu beobachten.

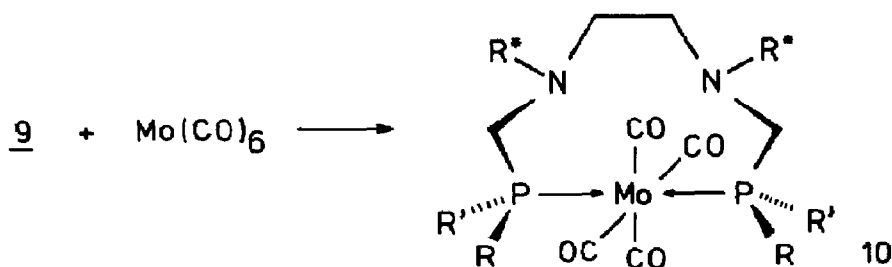
9a (aus D(+)-4), Ausb. 97 %; MS (70 eV), M⁺, m/e = 664 tritt nicht auf; [M⁺PPH₂]⁺, 479 (100 %); M²⁺, 332 (71 %); [α]_D²⁵ = -24.2° (c= 1.267).

9b (aus L(-)-4), Ausb.quant.; [α]_D²⁵ = +31.3° (c= 2.017).

9c (aus L(-)-4), Ausb.quant.; [α]_D²⁵ = +23.9° (c= 1.228).

Die Diphosphine 9b, 9c sind Diastereomeregemische (R(Amin), S(Phosphin), S(Phosphin); R,S,R; R,R,R, entsprechend mit L(Amin)).

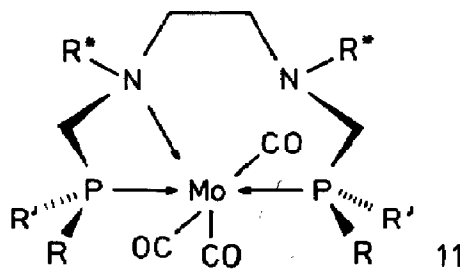
Die Diphosphine 9 reagieren in Monoglyme bei 90-100 °C mit Mo(CO)₆ (Rkt.zeit 20h) zu den stabilen, kristallinen, 9-gliedrigen Mo(CO)₄⁻ Komplexen 10:



10a, R= R'= C₆H₅; 10b, R= C₆H₅; R'= p-F-C₆H₄

10c, R= C₆H₅, R'= p-Cl-C₆H₄

10a (aus (-)-9a), bräunlich-gelbe Kristalle (aus Acetonitril/Ethanol 1:2); Schmp. 135 °C (Zers.); Ausb. 68 %; $\nu(\text{CO})$: 2015 (s), 1915 (s), 1880 (vs); da auch im FD-Massenspektrum statt des für 10 zu erwartenden Molekülpeaks nur $[\text{M-CO}]^+$, $m/e = 844$ gefunden wird, kann trotz der für 10 sprechenden Elementaranalysen eine bicyclische Struktur 11 unter Beteiligung eines Aminrestes an der Komplexbildung nicht ausgeschlossen werden:



$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +97.14^{\circ}$ ($c = 1.775$, CHCl_3).

10b (aus (+)-9b), gelbliche Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 73-76 °C (Zers.); Ausb. 67 %; $\nu(\text{CO})$: 2080 (w), 2040 (s), 1910 (w), 1880 (vs); $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -71.96^{\circ}$ ($c = 1.477$).

10c (aus (+)-9c), mikrokristallines, gelbes Pulver (aus Ethanol), Schmp. ab 95 °C (Zers.), Ausb. 55 %; $\nu(\text{CO})$: 2040 (s); 1910 (m); 1885 (vs); $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -89.7^{\circ}$ ($c = 0.758$).

Die Komplexe 10b und 10c sind wie die Edukte Diastereomerengemische (R(Amin), S(Phosphin), S(Phosphin), R,S,R und R,R,R; entsprechend mit S(Amin)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, G.Yu Jin, Ch. Schoerner, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1409.
- [2] G. Märkl, G.Yu Jin, Ch. Schoerner, *ibid.* **1980**, 1845.
- [3] M. Fiorini, F. Marcati, G.M. Giongo, *J.Mol.Catalysis* **4**, 125 (1978).
- [4] K. Issleib, H. Oehme, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1489; K. Issleib, H. Oehme, R. Kümmel, E. Leißring, *Chem.Ber.* **101**, 3619 (1968); K. Issleib, H.U. Brünner, H. Oehme, *Organometal.Chem.Syn.* **1**, 161 (1970); K. Issleib, H. Oehme, K. Mohr, *Z.Chem.* **13**, 139 (1972); K. Issleib, H. Winkelmann, H.P. Abicht, *Syn.Inorg.Metal.Org.Chem.* **4** (3), 191 (1974); *Z.Anorg.Allg.Chem.* **424**, 97 (1976).
- [5] L. Horner, F. Schedlbauer, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1421.

(Received in Germany 6 June 1980)