

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESE UND STEREOCHEMIE DER 1-AMINO- UND 1-PHENYLAMINO-1,3-AZAPHOSPHOLAN-5-ONE

H. Oehme<sup>a</sup>; E. Leissring<sup>a</sup>; A. Zschunke<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, (Saale), DDR

**To cite this Article** Oehme, H. , Leissring, E. and Zschunke, A.(1978) 'SYNTHESE UND STEREOCHEMIE DER 1-AMINO- UND 1-PHENYLAMINO-1,3-AZAPHOSPHOLAN-5-ONE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 4: 1, 59 – 66

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647808079966

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808079966>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## SYNTHESE UND STEREOCHEMIE DER 1-AMINO- UND 1-PHENYLAMINO-1,3-AZAPHOSPHOLAN-5-ONE

H. OEHME, E. LEISSRING und A. ZSCHUNKE

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), DDR

(Received May 9, 1977)

Die Titelverbindungen werden durch Kondensation von Carboxymethyl- und 1-Carboxyethylphenylphosphin mit dem Hydrazon oder Phenylhydrazon des Benzaldehyds dargestellt. Die 1-Benzoylamino- und 1-Benzylidenamino-derivate des 1,3-Azaphospholan-5-ons sind auf unterschiedlichem Wege zugänglich, indem einmal das 1-Amino-1,3-azaphospholan-5-on mit Benzoylchlorid oder Benzaldehyd umgesetzt oder die Carboxyalkylphosphine mit *N*-Benzoyl-benzaldehydhydrazon bzw. Benzalazin zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionen verlaufen unter stark bevorzugter Bildung sterisch einheitlicher Diastereomere deren relative Konfiguration <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt wird. Vorstellungen über die Ursachen des stereospezifischen Reaktionsablaufs werden entwickelt.

The title compounds are prepared by condensation of carboxymethylphenylphosphine or 1-carboxyethylphenylphosphine with the hydrazone or phenylhydrazone of benzaldehyde. The 1-benzoylamino- and 1-benzylidenamino-derivatives of the basic compounds are made by two routes, by reaction of 1-amino-1,3-azaphospholan-5-ones with benzoylchloride or benzaldehyde or by interaction of the carboxyalkylphosphines with *N*-benzoyl-benzaldehyde-hydrazone or benzalazine, respectively. All the reactions proceed under stereospecific formation of certain diastereomers, the relative configuration of which is elucidated by investigating their <sup>1</sup>H-nmr-spectra. Suggestions concerning the stereospecificity of the reactions are discussed.

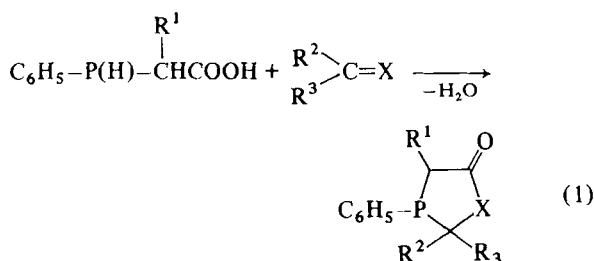
Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Kondensationsverhalten PH-funktioneller Phosphinocarbonsäuren konnten wir zeigen, daß durch Wechselwirkung von Carboxymethyl- und 1-Carboxyethylphenylphosphin mit Carbonylverbindungen oder deren *N*-Heteroanaloga heterocyclische Phosphine mit Lacton-<sup>1</sup> bzw. Lactamstruktur<sup>2</sup> zugänglich sind. Die nach Addition der PH-Funktion an das C=X-Doppelbindungssystem gebildeten  $\gamma$ -Hydroxy- bzw.  $\gamma$ -Aminocarbonsäure-derivate unterliegen unter geeigneten Bedingungen rascher intramolekularer Kondensation zu substituierten 1,3-Oxa- und 1,3-Azaphospholan-5-onen.

Als Carbonylderivate wurden verschiedene Aldehyde, Ketone, deren Semi- und Thiosemicarbazone sowie eine Reihe Schiffischer Basen eingesetzt.

Die Ausdehnung dieses Synthesepinzips auf Umsetzungen der Carboxyalkylphosphine mit Hydrazonen und Phenylhydrazonen läßt zunächst einen Gl. (1) analogen Verlauf erwarten. Da jedoch die beiden Stickstoffatome der Hydrazogruppierung des Primäradduktes hinsichtlich ihrer nucleophilen Eigenschaften sicher vergleichbar sind (im Gegensatz zu den Addukten aus Carboxymethylphenylphosphin und Semi- oder Thiosemicarbazonen), können sich sowohl 5- als auch 6-Ringsverbindungen bilden (Gl.2).

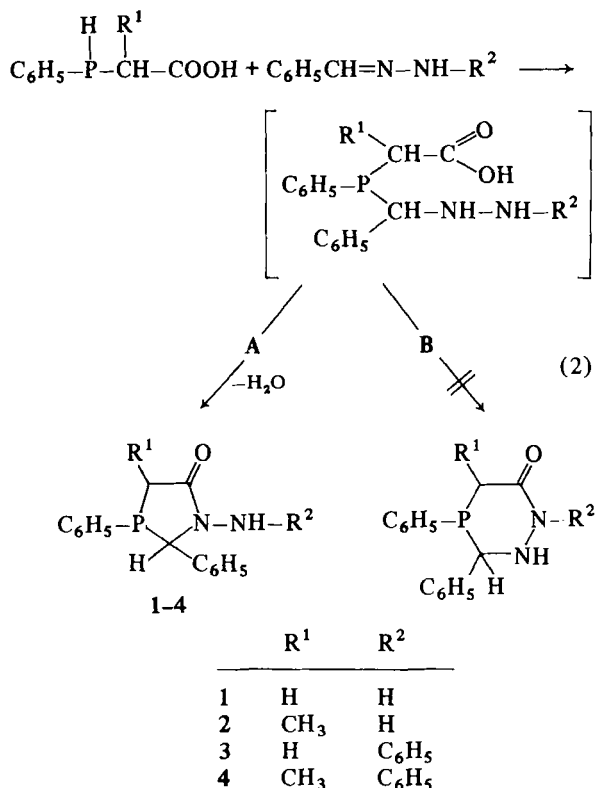
Beschränkt man sich auf die Umsetzung oben angeführter Phosphinocarbonsäuren mit dem Hydrazon und Phenylhydrazon des Benzaldehyds, so verläuft die Reaktion ausschließlich im Sinne von Weg A, d.h. unter Bildung der substituierten 1-Amino- bzw. 1-Phenylamino-1,3-azaphospholan-5-one 1-4.

Die strukturelle Absicherung der hergestellten Fünfringsysteme stützt sich vor allem auf deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren,<sup>†</sup> die gleichzeitig eine Aussage über die räumliche Anordnung der einzelnen Substituenten



R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = Alkyl, Aryl  
X = O, NR, NNHC(O)NH<sub>2</sub>, NNHC(S)NH<sub>2</sub>

<sup>†</sup> Herrn Dr. A. Hauser danken wir für die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.



am Azaphospholan-Ringsystem gestatten. Die konfigurate Stabilität des dreibindigen Phosphors und die unsymmetrische Substitution in 2-Stellung (in 2 und 4 zusätzlich auch in 4-Stellung) bewirkt die Bildung von Diastereomeren, deren Zuordnung mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren möglich ist.<sup>3</sup> Die Konfiguration der Substituenten in den Positionen 2 und 4 des Ringsystems relativ zur Konfiguration der Phenylgruppierung am Phosphor ist insbesondere der Analyse der <sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub>-Kopplungskonstanten zu entnehmen.<sup>4</sup>

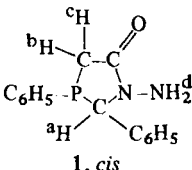
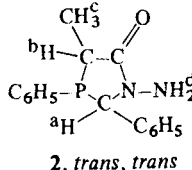
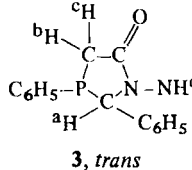
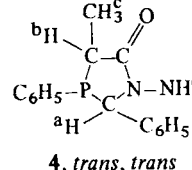
Wie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten hervorgeht (vgl. Tabelle I), sind die Verbindungen 1–4 sterisch einheitliche Diastereomere. Während in 2, 3 und 4, wie die <sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub>-Kopplungskonstanten von 2 bzw. 3 Hz für das Proton in 2-Stellung nachweisen, die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppierung in 2-Stellung *trans* zur Phenylgruppe am Phosphor angeordnet ist, geht aus dem Spektrum von 1 eindeutig eine *cis*-Konfiguration beider Substituenten hervor (<sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub> = 21 Hz). Ebenso verweisen die <sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub>-Kopplungskonstanten von jeweils 3 Hz für die Protonen in 4-Stellung in 2 und 4 auf *trans*-Anordnung der Methylgruppe in 4-Stellung relativ zum Substituenten am Phosphor.

Die Inversion am Ringstickstoff ist stets so schnell, daß die 1-Amino- bzw. 1-Phenylaminogruppierung auf die Bildung geometrischer Isomere keinen Einfluß nimmt. Die stereospezifische Bildung der Verbindungen 1–4 und insbesondere die Bildung des sterisch einheitlichen *cis*-Isomeren von 1 ist überraschend da jedoch die Ausbeuten der Verbindungen 1 und 2 unter 50% liegen muß man einräumen, daß möglicherweise aus Gründen bevorzugter Kristallisationstendenz jeweils nur eine Form aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der konzentrierten Reaktionslösungen unmittelbar vor der Isolierung der Reaktionsprodukte zeigen jedoch, daß das jeweils andere Isomere wohl nachweisbar, aber in deutlich untergeordneten Maße gebildet worden ist. Die prim. Aminogruppe in 1-Position des Ringsystems ist weiteren Kondensations- bzw. Substitutionsreaktionen zugänglich. So reagierten 1 und 2 mit Benzoylchlorid im Sinne einer Acylierung der prim. Aminfunktion zu 1-Benzoylamino-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on (5) bzw. 1-Benzoylamino-4-methyl-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on (6). 5 und 6 sind erwartungsgemäß auch durch Kondensation des Carboxymethyl- bzw. des 1-Carboxyethylphenylphosphins mit *N*-Benzoylbenzaldehydhydrazon zugänglich (Gl. 3, Weg B). Während die gemäß Weg A und B synthetisierten 4-Methyl-Derivate, wie aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervorgeht, identisch sind, erweisen sich die nach unterschiedlichen Wegen dargestellten 1-Benzoylamino-1,3-azaphospholan-5-one als geometrische Isomere. Die Acylierung von 1 liefert naturgemäß das *cis*-Produkt (*cis*-5), während die Kondensation von Carboxymethylphenylphosphin mit *N*-Benzoylbenzaldehydhydrazon überwiegend zum *trans*-Isomeren (*trans*-6) führt (Gl. 3). Die Konfiguration *cis* bzw. *trans* bezieht sich wiederum auf die relative Anordnung der beiden Phenylgruppen in den Positionen 2 und 3 der Verbindungen 5 und 6 und geht aus deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren eindeutig hervor (vgl. Tabelle II). Die PCH-Kopplungskonstante für das Proton in 2-Stellung in dem aus 1 und Benzoylchlorid zugänglichen Derivat charakterisiert die Verbindung als *cis*-5 (<sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub> = 20 Hz). Dies war zu erwarten, da durch die Acylierung die Substituentenanordnung im Ausgangsmaterial 1 nicht geändert werden sollte.

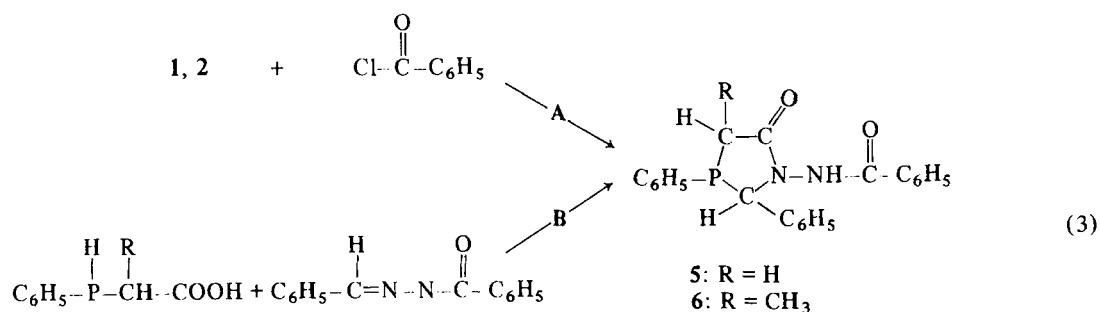
Demgegenüber entspricht die PCH-Kopplungskonstante der aus Carboxymethylphenylphosphin und *N*-Benzoylbenzaldehydhydrazon bereiteten Verbindung eindeutig einer *trans*-Anordnung der Phenylsubstituenten in 2- und 3-Stellung (<sup>2</sup>J<sub>(PCH)</sub> = 3 Hz). Die Methylgruppe in 6 ist stets *trans* zum Phenylsubstituenten am Phosphor angeordnet wie die PCH-Kopplungskonstanten von 4 Hz für das Proton in 4-Stellung zeigt.

TABELLE I

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 1-Amino-1,3-azaphospholan-5-one **1** und **2** und der 1-Phenylamino-1,3-azaphospholan-5-one **3** und **4**

Verbindung	Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten
 <p><b>1, cis</b></p>	<p>a: <math>\delta = 5,22</math> ppm (d) <math>^2J_{\text{PCH}^a} = 21,5</math> Hz  b: <math>\delta = 3,11</math> ppm (AB) <math>^2J_{\text{H}^b\text{CH}^c} = 18</math> Hz  c: <math>\delta = 2,82</math> ppm (AB)  d: <math>\delta = 3,80</math> ppm (breites Signal)  Phenyl: <math>\delta = 6,38\text{--}7,35</math> ppm (m)</p>
 <p><b>2, trans, trans</b></p>	<p>a: <math>\delta = 4,82</math> ppm (d) <math>^2J_{\text{PCH}^a} = 3,5</math> Hz  b: <math>\delta = 2,78</math> ppm (dq) <math>^2J_{\text{PCH}^b} = 2,5</math> Hz  <math>^3J_{\text{H}^b\text{C}-\text{CH}_3} = 8</math> Hz  c: <math>\delta = 1,55</math> ppm (dd) <math>^3J_{\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3} = 18</math> Hz  d: <math>\delta = 4,21</math> ppm (breites Signal)  Phenyl: <math>\delta = 6,94\text{--}7,62</math> ppm (m)</p>
 <p><b>3, trans</b></p>	<p>a: <math>\delta = 4,83</math> ppm (d) <math>^2J_{\text{PCH}^a} = 2</math> Hz  b: <math>\delta = 2,97</math> ppm (ABX) <math>^2J_{\text{PCH}^b} = 5</math> Hz  <math>^2J_{\text{H}^b\text{C}-\text{CH}^c} = 18</math> Hz  c: <math>\delta = 3,19</math> ppm (ABX) <math>^2J_{\text{PCH}^c} = 14</math> Hz  d: <math>\delta = 7,36</math> ppm (s)  Phenyl: <math>\delta = 6,75\text{--}7,75</math> ppm (m)</p>
 <p><b>4, trans, trans</b></p>	<p>a: <math>\delta = 4,94</math> ppm (d) <math>^2J_{\text{PCH}^a} = 2,8</math> Hz  b: <math>\delta = 3,10</math> ppm (dq) <math>^2J_{\text{PCH}^b} = 2,5</math> Hz  <math>^3J_{\text{H}^b\text{C}-\text{CCH}_3} = 8</math> Hz  c: <math>\delta = 1,64</math> ppm (dd) <math>^3J_{\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3} = 18</math> Hz  d: <math>\delta = 5,94</math> ppm (breites Signal)  Phenyl: <math>\delta = 6,09\text{--}7,64</math> ppm (m)</p>

Die Angabe *cis* bzw. *trans* bezieht sich auf die Anordnung der Phenylgruppe in 2-Stellung relativ zum Substituenten am Phosphor, eine zweite Angabe bezeichnet die relative Konfiguration der Methylgruppe in 4-Stellung bezogen auf den Substituenten am P.



Weg A: *cis*-5, *trans*-6

Weg B: *trans*-5, *trans*-6

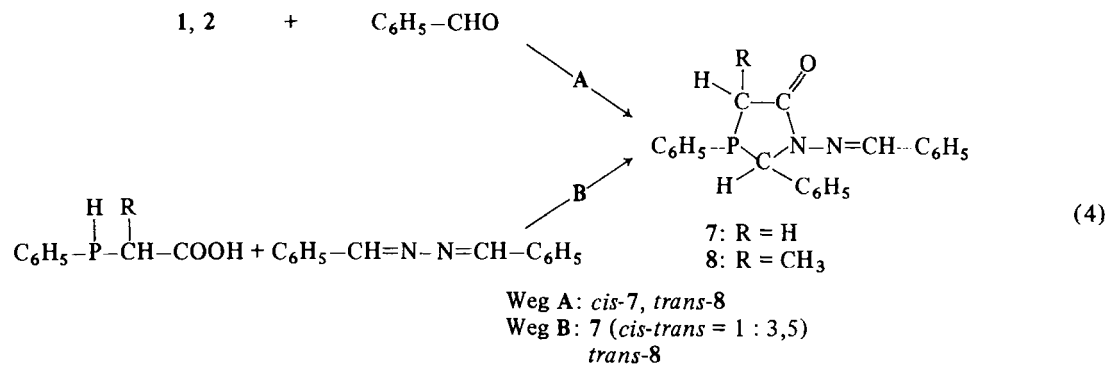


TABELLE II

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der 1-Benzoylamino- und 1-Benzylidenamino-1,3-azaphospholan-5-one 5, 6, 7 und 8

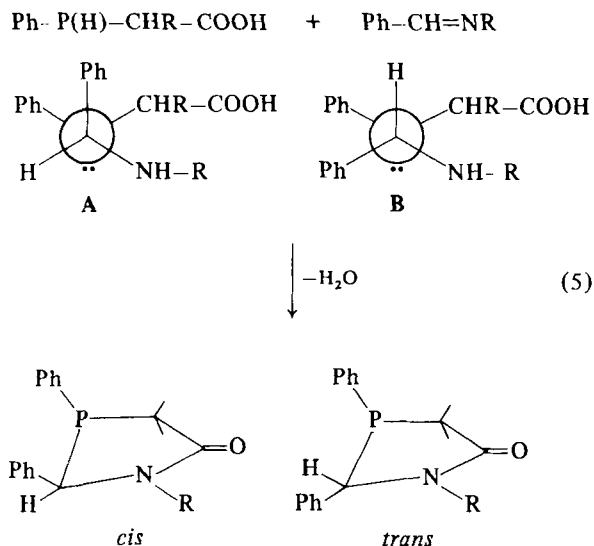
Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)					Kopplungskonstante J (Hz)				
	H(2)	H(3)	H(4')	CH <sub>3</sub>	CH=N	P-H(2)	P-H(4)	P-H(4')	P-CH <sub>3</sub>	H(4)-H(4')
 5 <i>cis</i>	5,78	3,02	3,23			21,0	0	0		18
 5 <i>trans</i>	5,43	2,68	3,02			3,0	21	21		19
 6 <i>trans, trans</i>	5,44	2,93		1,66		3,5	3,3		17,5	
 7 <i>cis</i>	5,70	3,00	3,25		8,09	20				18,5
 7 <i>trans</i>	5,26	2,81	3,12		7,74	2,5		18		18
 8 <i>trans, trans</i>	5,31	2,88		1,61	7,78	3	1		17,5	

Bezeichnung *cis* bzw. *trans* siehe Tabelle I.

Ähnliche Zusammenhänge erkennt man bei den 1-Benzylidenamino-1,3-azaphospholan-5-onen 7 und 8 die ebenfalls auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen, zugänglich sind. Man kann einmal 1 oder 2 mit einem weiteren Mol Benzaldehyd zur Reaktion bringen (Gl. 4, Weg A) oder Carboxymethyl- bzw. 1-Carboxyethylphenylphosphin mit Benzalazin (Weg B) kondensieren. Während wiederum durch unmittelbare Reaktion von 1 und 2 mit Benzaldehyd die Konfiguration der Liganden am Ring erhalten bleibt (*cis*-7, *trans*-8), beobachtet man im Falle der Cyclokondensation des Carboxymethylphenylphosphins mit Benzalazin bevorzugte, bei der entsprechenden Umsetzung des Carboxyethylphenylphosphins nahezu ausschließlich Bildung des *trans*-Isomeren. Die Information über die räumliche Anordnung der einzelnen Substituenten in 7 und 8 ist unter Heranziehung der entsprechenden PCH-Kopplungskonstanten unmittelbar den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen zu entnehmen (vgl. Tabelle II).

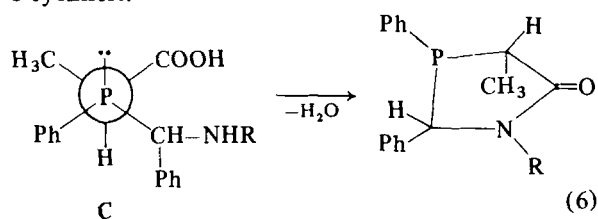
Es wurde versucht, durch vorsichtige Hydrolyse von *trans*-5 bzw. *trans*-7 zum *trans*-Isomeren des Grundkörpers 1 zu gelangen. Offenbar sind jedoch entsprechende Abbaureaktionen auch von Ringöffnungen begleitet, so daß dabei nur ölige nicht näher charakterisierbare Produkte erhalten wurden. Als weitere Möglichkeit, durch geeignete Abbaureaktionen *trans*-konfigurierter Derivate von 1 das *trans*-1-Amino-1,3-azaphospholan-5-on (*trans*-1) zu synthetisieren, bietet sich die reduktive Spaltung entsprechender 1-Tosylaminoderivate an. Auch die reduktive Spaltung von 1-Tosylamino-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on (9) mit Natrium in flüssigem Ammoniak, die unter bevorzugter Spaltung von P–C-Bindungen verläuft, führt nicht zur *trans*-1-Verbindung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten charakterisieren 9 eindeutig als das *trans*-Isomer.

Aus den angeführten Strukturdaten geht hervor, daß insbesondere großvolumige Substituenten in der 2-Position des 3-Phenyl-1,3-azaphospholan-5-on-Systems eine *trans*-Konfiguration relativ zur Phenylgruppierung am Phosphor bevorzugen. Die Einführung eines weiteren Substituenten, der CH<sub>3</sub>-Gruppe, in 4-Stellung führt offensichtlich zur bevorzugten Bildung von Verbindungen mit *trans*, *trans*-Konfiguration. Ganz ähnliche Zusammenhänge beobachtet man im Falle des 1,2,3-Triphenyl-1,3-azaphospholan-5-ons<sup>2</sup> wie auch bei einer Reihe 2-substituierter 3-tert.-Butyl-1,3-azaphospholan-5-one, den Kondensationsprodukten der tert. Butylphosphinoessigsäure mit C=N-Doppelbindungssystemen.<sup>5</sup> Sicher darf man annehmen, daß diese Substituenten-anordnung die thermodynamisch begünstigte ist, das heißt aber, daß nur Form B des durch Addition der Phosphinocarbonsäuren an das diastereotopie Hydrazon



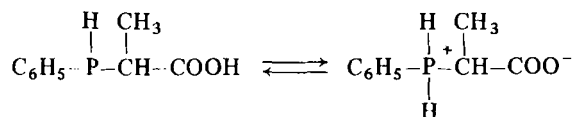
gebildeten Adduktes cyclisiert. Nur das Diastereomere B liefert nach intramolekularer Kondensation den Heterocyclus mit *trans*-Konfiguration der beiden Phenylgruppierungen (Gl. 5). Die Zwischenprodukte A und B unterliegen als sekundäre 1-Aminoalkylphosphine bei geringfügiger Temperaturerhöhung starker thermischer Dissoziation und werden unter den angewandten Reaktionsbedingungen in beträchtlichem Maße in die Ausgangskomponenten gespalten. Modellversuche zur Bildung NH-funktioneller 1-Aminoalkylphosphine aus sek. Phosphinen und Azomethinen und zu deren thermischem Verhalten zeigen, daß beispielsweise im Verlaufe einstündigen Erhitzens von Methylphenylphosphin mit *N*-Methyl-benzaldimin vollständige Addition der PH-Funktion an die C=N-Doppelbindung erfolgt. Dies kann am Verschwinden der PH-Absorption und am Auftreten der NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches sehr leicht nachgewiesen werden. Die destillative Aufarbeitung führt jedoch zu vollständiger Spaltung des Additionsproduktes in Phosphin und Azomethin. Hinsichtlich dieses Verhaltens entsprechen die NH-funktionellen 1-Aminoalkylphosphine den 1-Hydroxyalkylphosphinen, den Addukten prim. oder sek. Phosphine an Aldehyde oder Ketone, die thermisch ebenfalls in die Ausgangsverbindungen zerfallen.<sup>6</sup> Nimmt man an, daß ganz allgemein die Cyclokondensation der Diastereomeren B zu den *trans*-1,3-Azaphospholan-5-onen sehr viel rascher erfolgt als die vergleichbare Reaktion der Formen A zu den *cis*-Verbindungen, was angesichts der räumlichen Situation in den Ringverbindungen

und somit einer energetischen Bevorzugung der *trans*-Substituentenanordnung vernünftig erscheint, so läßt sich die Stereoselektivität dieser Reaktion zwanglos dadurch erklären, daß aus der Reaktionsmischung überwiegend **B** weiterreagiert. Infolge der thermischen Labilität des Additionsproduktes stellt sich das Gleichgewicht von **A** und **B** stets wieder neu ein und führt schließlich zum thermodynamisch stabileren Endprodukt, der *trans*-Verbindung. Der Umstand, daß die Methylgruppierung in Stellung 4 in **2**, **4**, **6** und **8** nicht, wie erwartet, zu einer Verdopplung der Isomerenzahl führt, sondern daß hier ausschließlich *trans*-Anordnung relativ zum Substituenten am Phosphoratom beobachtet wird, besagt, daß ausschließlich das in Gl. (6) dargestellte Diastereomere **C** cyclisiert.



Das diastereomere Zwischenprodukt **C** kann jedoch wiederum nur durch Addition einer einheitlichen diastereomeren Form des 1-Carboxyethylphenylphosphins an das Hydrazon oder ein entsprechendes Derivat gebildet werden.

Das 1-Carboxyethylphenylphosphin liegt als subst. Carbonsäure in gewissem Umfang in der Betainform vor.



Obgleich das Ausmaß dieser Betainbildung angesichts der geringen Basizität des Phosphors nur von untergeordneter Bedeutung sein sollte, dürfte es ausreichen die beiden diastereomeren Formen der Phosphinocarbonsäure rasch ineinander zu überführen. Dieser Vorgang sowie die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Phosphin und C=N-Doppelbindungssystem einerseits und dem 1-Aminoalkylphosphin andererseits erklärt, daß auch hier unter Annahme thermodynamischer Reaktionskontrolle stets nur das Ringsystem mit der energetisch günstigsten Substituentenanordnung gebildet wird.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle P-III-Verbindungen werden in Argonatmosphäre unter Benutzung einer speziellen Arbeitstechnik dargestellt und umgesetzt.<sup>7</sup> Carboxymethyl- und 1-Carboxyethylphenylphosphins wurde nach dem von K. Issleib und R. Kümmel angegebenen Verfahren synthetisiert.<sup>8</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 D 15-Spektrometer aufgenommen (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, extern. Standard TMS).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-Amino-1,3-azaphospholan-5-one **1** und **2** sowie der 1-Phenylamino-1,3-azaphospholan-5-one **3** und **4***

Analog der zur Synthese der 1-Alkyl und 1-Aryl-1,3-azaphospholan-5-one benutzten Verfahrensweise<sup>2</sup> werden äquimolare Mengen Carboxymethyl- bzw. 1-Carboxyethylphenylphosphin und Benzaldehydhydrazon oder -phenylhydrazon in Benzol vermischt und unter kontinuierlicher Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers unter Rückfluß gekocht. Nach Abscheidung der berechneten Menge Wasser wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand aus Ethanol bzw. mit Wasser verd. Ethanol umkristallisiert. **2** fällt als Öl an, das in wenig Ether aufgenommen wird. Aus der etherischen Lösung kristallisiert **2** bei starker Kühlung aus. **1-4** lösen sich teilweise in Benzol, Ethanol und Chloroform und sind unlöslich in Ether, Hexan und Wasser (Einzeldata s. Tabelle III).

TABELLE III

Einzeldata zur Darstellung der 1-Amino-1,3-azaphospholan-5-one **1** und **2** und der 1-Phenylamino-1,3-azaphospholan-5-one **3** und **4**

Verbindung	Ausgangssubstanzen (g)	Schmp.	Ausb. g (%)	Summenformel	Analysen N P	
<b>1</b>	Carboxymethylphenylphosphin (11,5)	204–206°	8,5 (46)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OP (270,3)	Ber. 10,36	11,46
	Benzaldehydhydrazon (8,2)				Gef. 10,29	11,50
<b>2</b>	1-Carboxyethylphenylphosphin (10,4)	81–88°	4,1 (25)	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> OP (284,3)	Ber. 9,85	10,90
	Benzaldehydhydrazon (6,8)				Gef. 10,11	10,71
<b>3</b>	Carboxymethylphenylphosphin (17,6)	221–224°	20,0 (61)	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> OP (346,4)	Ber. 8,09	8,94
	Benzaldehydphenylhydrazon (20,5)				Gef. 8,32	8,56
<b>4</b>	1-Carboxyethylphenylphosphin (13,8)	184–187°	14,5 (49)	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> OP (360,4)	Ber. 7,77	8,59
	Benzaldehydphenylhydrazon (14,8)				Gef. 8,05	8,39

TABELLE IV

Einzeldaten zur Darstellung der 1-Benzoylamino-1,3-azaphospholan-5-one 5 und 6 und der 1-Benzylidenamino-1,3-azaphospholan-5-one 7 und 8

Verbindung	Verfahren	Ausgangssubstanzen (g)	Schmp.	Ausb. g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysel	N	P
<i>cis</i> -5	A	1 (5,0) Benzoylchlorid (2,6)	118–121°	3,6 (52)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (374,4)	Ber. 7,48 Gef. 6,75	8,27 8,03	
<i>trans</i> -5	B	Carboxymethylphenylphosphin (4,3) <i>N</i> -Benzoyl-benzaldehydhydrazon (9,8)	188–190°	7,2 (75)		Gef. 7,65	8,55	
<i>trans</i> -6	A	2 (7,1) Benzoylchlorid (3,5)	171–173°	2,5 (26)	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (388,4)	Ber. 7,22 Gef. 7,42	7,98 7,97	
	B	1-Carboxyethylphenylphosphin (8,0) <i>N</i> -Benzoyl-benzaldehydhydrazon (9,8)		12,3 (72)				
<i>cis</i> -7	A	1 (1,3) Benzaldehyd (0,8)	221–224°	1,0 (58)	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (358,4)	Ber. 7,82 Gef. 7,97	8,64 8,52	
<i>trans</i> -7 <sup>a</sup>	B	Carboxymethylphenylphosphin (7,4) Benzalazin (9,1)	178–185°	11,0 (70)		Gef. 7,68	8,58	
<i>trans</i> -8	A	2 (8,2) Benzaldehyd (3,1)	168–171°	6,6 (61)	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P (372,4)	Ber. 7,52 Gef. 7,99	8,32 8,43	
	B	1-Carboxyethylphenylphosphin (9,0) Benzalazin (10,3)		6,0 (33)				

<sup>a</sup> Enthält etwa 25% *cis*-7.

**1-Benzoylamino-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on 5 und 1-Benzoylamino-2,3-diphenyl-4-methyl-1,3-azaphospholan-5-on 6**

**Verfahren A** Zur Lösung bzw. Suspension von 1 oder 2 in Benzol wird in Gegenwart von wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die äquivalente Menge Benzoylchlorid getropft. Es wird kurze Zeit im Wasserbad erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. 5 und 6 kristallisieren nach Behandeln mit Wasser und werden aus Ethanol umkristallisiert (Einzeldaten s. Tabelle IV).

**Verfahren B** Äquimolare Mengen des Carboxyalkylphenylphosphins und *N*-Benzoyl-benzaldehydhydrazon werden in Benzol unter Zwischenschaltung eines Wasserabscheiders so lange unter Rückfluß erhitzt, bis die berechnete Wassermenge abgeschieden ist. Anschließend wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert (Einzeldaten s. Tabelle IV).

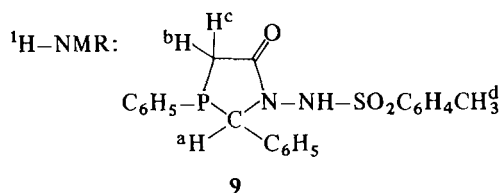
**1-Benzylidenamino-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on 7 und 1-Benzylidenamino-2,3-diphenyl-4-methyl-1,3-azaphospholan-5-on 8**

**Verfahren A** 1 bzw. 2 und äquimolare Mengen Benzaldehyd werden in Ethanol kurze Zeit erwärmt. Nach Abkühlen kristallisieren 7 und 8 aus. Zur Reinigung wird aus Ethanol umkristallisiert (Einzeldaten s. Tabelle IV).

**Verfahren B** Analog 6 (Verfahren B) werden Carboxymethyl- und 1-Carboxyethylphenylphosphin mit Benzalazin in Benzol umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Ethanol resultieren 7 und 8 in Form farbloser Kristalle (Einzeldaten s. Tabelle IV).

***trans*-1-Tosylamino-2,3-diphenyl-1,3-azaphospholan-5-on (trans-9)**

13,5 g Carboxymethylphenylphosphin und 22,0 g *N*-Tosyl-benzaldehydhydrazon werden bis zur Beendigung der Wasserentwicklung in Benzol unter Zwischenschaltung eines Wasserabscheiders unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung einer farblosen pulvrigen Substanz (die extrem schwerlöslich ist und deshalb nicht näher untersucht wurde) wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 212–216°, Ausb. 7,7 g (23%). C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS (424,45) Ber.: C 62,25; H 4,99; N 6,60; P 7,29. Gef.: C 62,12; H 4,89; N 6,36; P 7,75.



a: δ = 5,33 ppm (d) <sup>2</sup>J<sub>PCH</sub> = 1,5 Hz  
 b: δ = 2,67 ppm (AB) <sup>2</sup>J<sub>HCH</sub> = 18,4 Hz  
 c: δ = 2,95 ppm (AB)  
 d: δ = 2,33 ppm (s)

**DANK**

Herrn Prof. Dr. K. Issleib danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld für finanzielle Unterstützung.



## LITERATUR UND BEMERKUNGEN

1. H. Oehme, K. Issleib und E. Leissring, *J. Prakt. Chem.* **314**, 66 (1972).
2. H. Oehme, K. Issleib und E. Leissring, *Phosphorus* **3**, 159 (1973).
3. A. Zschunke, A. Hauser und H. Oehme, *Z. Chem.* **13**, 310 (1973); A. Zschunke, H. Meyer und K. Issleib, *Org. Magn. Resonance* **7**, 470 (1975).
4. J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard und J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4593; G. Mavel, *Colloque National C.N.R.S.* **182**, 125 (1970); Y. Y. Samitov, R. K. Saphyullin, R. M. Aminova, N. D. Chuvylkin und G. M. Zhidomirov, *Phosphorus* **5**, 151 (1975).
5. H. Oehme und E. Leissring, Publikation in Vorbereitung.
6. H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und O. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 49 (1962).
7. G. Thomas, *Chemiker-Ztg.* **85**, 567 (1961).
8. K. Issleib und R. Kümmel, *Chem. Ber.* **100**, 3331 (1967); K. Issleib, R. Kümmel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **77**, 172 (1965).