

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>

### ELEMENT - PHOSPHOR - HETEROCYCLLEN

Kurt Issleib<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Weinbergweg, DDR

**To cite this Article** Issleib, Kurt(1976) 'ELEMENT - PHOSPHOR - HETEROCYCLLEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2: 1, 219 – 235

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647608078954

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647608078954>

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.

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 402 Halle/Saale, Weinbergweg, DDR*

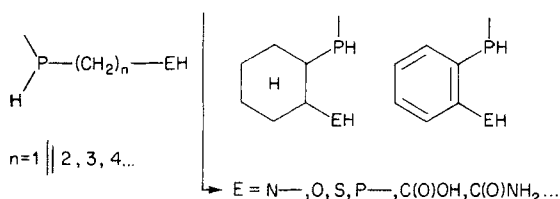
$$\text{H}-\overset{\text{I}}{\underset{|}{\text{P}}}-\text{R}-\text{EH} \quad (\text{R} = (\text{CH}_2)_n; \quad \text{H} \quad ; \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad ).$$

They react with compounds possessing a carbonyl function yielding 1,3-aza-, 1,3-oxa-, 1,3-thiaphospholanes and phosphorinanes, respectively, or the corresponding compounds with the condensed benzene rings. During the formation of the E-P-heterocycles, the existence of a carbonium-like transition state  $\text{H}-\text{P}-\text{R}-\text{E}^{\oplus}\text{C}^{\ominus}$  is discussed as an essential intermediate produced during the cyclization. The intermediate product is favored by nitrogen, oxygen, and sulfur and by a charge exchange according to a  $p\pi-p\pi$ -interaction.

Phosphinocarboxylic acids,  $H-P-R-COOH$ , are used as starting materials for the synthesis of the 1,3-aza- and 1,3-oxaphospholan-5-ones.

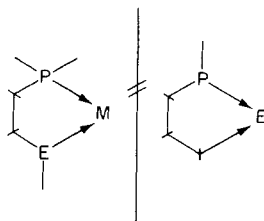
The synthesized E-P-heterocycles show the typical reaction behavior of the other heteroatom. The structure of the compounds is supported by chemical and spectroscopic investigations. The existence of the *cis-trans* isomer of these heterocycles has been proven on the basis of  $^1\text{H}$ -nmr spectra.

Im Zusammenhang über Synthese und Reaktionsverhalten von Organoderivaten, speziell des 3-bindigen Phosphors, wurden in der Vergangenheit auch Verbindungen einbezogen, die neben Phosphor weitere funktionelle Gruppen im Molekül enthalten. Zu diesem Kreis von Verbindungen zählen Amino-,<sup>1</sup> Hydroxy-,<sup>2</sup> Mercapto-,<sup>3</sup> Carboxy-bzw. Carbamido-alkylphosphine<sup>4,38</sup> sowie-alkylenbisphosphine<sup>5</sup> und die 1,2-substituierten Cycloalkyl-bzw.-arylphosphorderivate<sup>6,40</sup> folgen- der allgemeiner Formel.



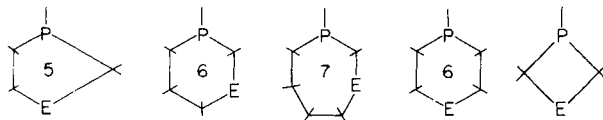
† Plenary Lecture. The Vth International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdansk, Poland, September 1974.

stanzen zur Synthese von Element-Phosphor-Heterocyclen. Von den allgemeinen Betrachtungen soll die Chelataktivität dieser Verbindungstypen ebenso ausgeschlossen werden, wie die Möglichkeit einer Bildung von cyclischen Verbindungen mit einer direkten Phosphor-Element-Bindung.



Leztere würden cyclische Phosphonig- bzw. Phosphinigsäurederivate darstellen, über die eine umfangreiche Literatur existiert. Im folgenden sollen hingegen Darstellung, Struktur und chemisches Verhalten von Ringssystemen behandelt werden, in denen der 3-bindige Phosphor Teil des Ringes und ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist. Also Ausgangsmaterialien für die Darstellung derartiger 4, 5, 6 oder 7-gliedriger Ringe sind Amino-, Mercapto-, Hydroxy- oder auch Diphosphine geeignet, die entsprechend obiger allgemeiner Formel neben einer Phosphor-Wasserstoff- auch eine Element-Wasserstoff-Bindung enthalten. Besonders geeignet für derartige Ringschlußreaktionen sind Alkylderivate mit  $n=2, 3$  oder 4 bzw. 1,2-substituierte Cycloalkyl- und -arylvertreter.

$\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -Hydroxy-alkylphosphine ( $n=1$ ) sind von geringerem Interesse. In Analogie zu Aminoalkoholen, Glykolen sowie deren Thioanaloga reagieren auch PH-funktionelle Amino-, Hydroxy- und Mercapto-alkylphosphine mit Aldehyden oder Ketonen im Sinne einer cyclisierenden Kondensation zu Phosphor-Element-Heterocyclen, die je nach Ausgangsverbindungen zahlreiche substituierte 1,3-Aza-, -Oxa-, und -Thiaphospholane, -phosphorinane und phosphepane gemäß folgender allgemeiner Formulierung liefern.



Cyclische Derivate mit den Heteroatomen in 1,4-Position lassen sich aus den gleichen Ausgangsmaterialien und auf anderem Wege gewinnen. Die 4-Ring-Phosphor-Element-Heterocyclen, d.h. die 1,3-Phosphetane, sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Das Verhalten der  $\alpha$ -Aminoalkylphosphine gegenüber Carbonylverbindungen wird jedoch in anderem Zusammenhang diskutiert. Die Wege zur Herstellung der eingangs genannten Element-funktionellen Verbindungen – HP–R–EH– zur Synthese von Element-Heterocyclen können recht vielfältig sein, so daß in diesem Rahmen nur einige Möglichkeiten genannt werden sollen. Als Phosphorkomponenten dienen primäre Phosphine sowie deren Monoalkaliderivate einschließlich von  $\text{MPH}_2$ , welche im Sinne von Additions- und Substitutionsreaktionen zu den gewünschten Ausgangsverbindungen führen. So reagieren Alkaliphosphide mit 1,2-Epoxyden, -Episulfiden zu  $\beta$ -Hydroxy-,  $\beta$ -Mercapto- oder  $\beta$ -Aminoalkyl- bzw. -cycloalkylphosphinen. Die allgemein bekannte radikalische Addition primärer Phosphine an Doppelbindungssysteme wie Allylamin, Allylalkohol, Acrylsäurederivate oder Schiffsche Basen, eröffnet einen mühelosen Syntheseweg zu Phosphorderivaten mit der funktionellen Gruppe in 1,2- bzw. 1,3- oder 1,4-Position. Auch die Addition von Tri- bzw. Dialkylphosphiten an spezielle Doppelbindungssysteme wie Acrylsäureester<sup>7</sup> ermöglicht nach Reduktion die entsprechenden Hydroxyalkylphosphine darstellen zu können. In Abb. 1 sind schematisch die Möglichkeiten der Bildung von Phosphor-Wasserstoff-funktionellen Amino-, Hydroxy-, Mercapto-, Carboxy- und Carbamidoalkylphosphinen gegenübergestellt.



Nach geeigneter Aufarbeitung sind auf diesem Weg ebenfalls die Aminoäthyl-, Mercaptopropyl- oder die Carboxymethylphosphine leicht zugänglich. Der Einsatz der  $\alpha$ - $\omega$ -Dihalogenalkane mit  $n=2$  oder 3 liefert mit Alkaliphosphiden die entsprechenden Alkyl-*bis*-phosphine. Letztere lassen sich aber auch aus Phosphiten oder Phosphonigsäureestern und Dihalogenalkanen im Sinne von Arbusov nach Reduktion gewinnen.<sup>8</sup> Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, daß in den bisher eingesetzten Ausgangskomponenten des Phosphors die Substituenten R-Alkyl- oder Arylreste bzw. Wasserstoff selbst sein können, und daß je nach Verwendung substituierter Amine, Säurederivate oder Ester die entsprechenden im aliphatischen Rest substituierten Verbindungstypen resultieren. Während die Alkyl- bzw. Cycloalkyl-substituierten Phosphor-Element-Derivate auf den in Abb. 1 und 2 genannten Wegen synthetisiert werden können, sind für die Darstellung entsprechender aromatischer Analoge andere Wege vorteilhaft. So reagiert *o*-Dinitrobenzol mit Triäthylphosphit im Sinne einer modifizierten Arbusov-Reaktion zum Nitrobenzolphosphonsäurediäthylester.<sup>9</sup> Letzterer läßt sich nach einem zweistufigen Reduktionsverfahren mit Wasserstoff am Palladiumkontakt zunächst zum Aminophenylphosphonsäurediäthylester<sup>10</sup> und schließlich mit Lithiumaluminiumhydrid zum *o*-Aminophenylphosphin reduzieren (vgl. Abb. 3).

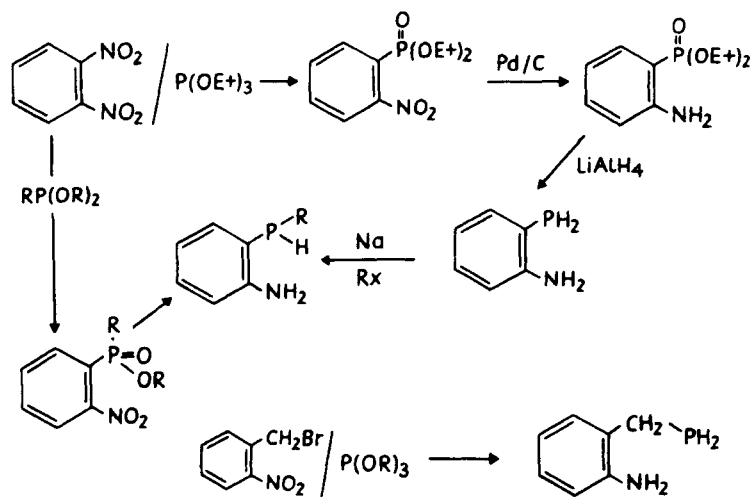
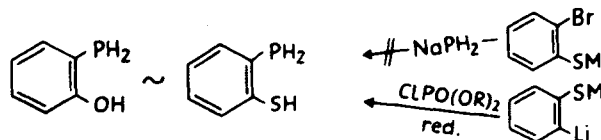


ABB. 3 Darstellung von *o*-Aminophenyl- bzw. -benzylphosphin und deren P-substituierten Derivate.

Werden anstelle von Triäthylphosphit Phosphonigsäurediäthylester eingesetzt, so sind auf gleiche Weise P-substituierte *o*-Aminophenylphosphine zugänglich.<sup>9,10</sup> Angesichts der unterschiedlichen PH- und NH-Funktion im Aminophenylphosphin läßt sich dieses am Phosphor metallieren, so daß nach Umsatz mit Alkylhalogeniden eine weitere Synthesemöglichkeit P-substituierter Aminoalkylphosphine gegeben ist. Auch die Darstellung des *o*-Aminobenzylphosphins<sup>11</sup> gelingt entsprechend einer Arbusov-Reaktion mühelos aus *o*-Nitrobenzylbromid mit Alkaliphosphiten<sup>9</sup> und anschließender Reduktion des *o*-Nitrophenylmethan-phosphonigsäureesters.

Die Möglichkeiten zur Bildung von *o*-Hydroxy- bzw. -Mercaptophenylphosphin sind nach bisherigen Untersuchungen relativ beschränkt, da zunächst nur die Umsetzung von *o*-metalliertem Mercaptophenol mit Phosphinylchlorid und anschließender Reduktion des Reaktionsproduktes zum Erfolg führte. Die Wechselwirkung von Bromthiophenol mit Alkaliphosphiden hingegen ist durch zahlreiche Nebenreaktionen gekennzeichnet.<sup>12</sup>



Die bisher genannten PH-funktionellen Amino-, Hydroxy-, Mercapto-alkylphosphine und deren cycloaliphatischen bzw. aromatischen Analoga sind hinsichtlich ihrer Struktur nmr- und Ultrarotspektroskopisch eindeutig charakterisiert. Sie zeigen die typischen Reaktionen des 3-bindigen Phosphors sowie die der funktionellen Gruppen. So ist beispielsweise das Reaktionsverhalten der Aminoalkylphosphine durch die gegenüber Phosphor stärkere Basizität oder durch die gegenüber Stickstoff ausgeprägte Nucleophilie des Phosphors gekennzeichnet, was sich einmal in der Phosphor-Quartärsalzbildung mit Alkylhalogeniden oder in der Stickstoffquartärsalzbildung mit Halogenwasserstoffen dokumentiert.<sup>13</sup> Im Falle der Mercaptoalkylphosphine ist eine nahezu gleiche Nucleophilie von Phosphor und Schwefel zu verzeichnen. Während sich eine Phosphor-Wasserstoff- vor einer Stickstoff-Wasserstoff-Bindung metallieren läßt, erfolgt dies im Falle der Mercaptoalkylphosphine zunächst am Schwefel, so daß ein in Abb. 4 angegebenes Aciditätsgefälle resultiert. Als sek. Phosphine lassen sich die Ausgangsverbindungen mit Schwefel oder Sauerstoff über die P-sulfide bzw. P-oxide schließlich zu den entsprechenden Säuren oxydieren.

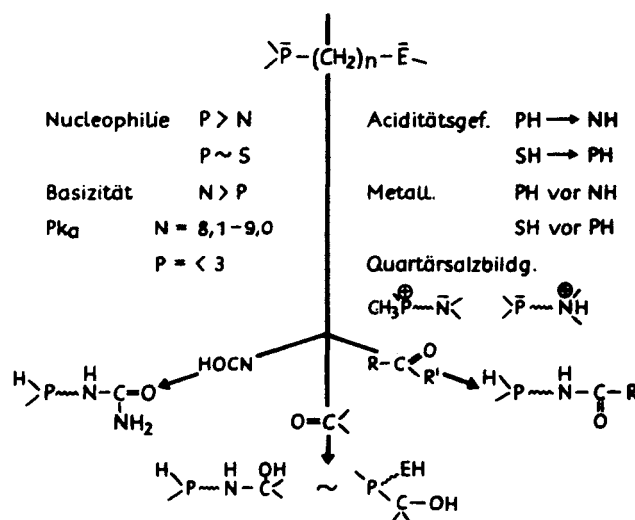
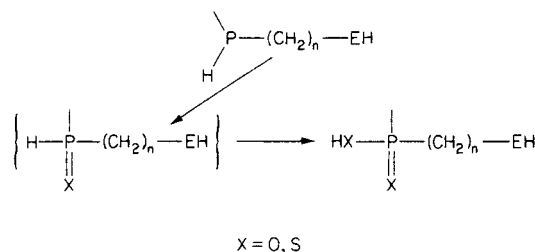


ABB. 4 Eigenschaften der Amino- und Mercaptoalkylphosphine.

Angeichts der Element-Wasserstoff-Funktion in den Ausgangsverbindungen erfolgen auch Umsetzungen mit Systemen wie Cyansäure oder Carbonäureestern, die entweder zu Harnstoffderivaten oder zu acyclierten Aminoalkylphosphinen führen. In diesen Kreis ist ebenfalls die Reaktion mit carbonylfunktionellen Verbindungen wie Aldehyden und Ketonen einzuordnen. Eine derartige Reaktion kann sowohl an der Phosphor-Wasserstoff- als auch an der Element-Wasserstoff-Bindung eintreten, was nachfolgend näher diskutiert werden soll.

Die Amino-, Hydroxy- und Mercaptoalkylphosphine der allgemeinen Formel mit  $n=2, 3$ , z.T. auch 4, reagieren mit Aldehyden und Ketonen unterschiedlicher Struktur teils unter Einfluß eines sauren Katalysators

im Sinne einer cyclisierenden Kondensation (vgl. Abb. 5) zu 1,3-Aza-,<sup>14</sup> 1,3-Oxa-<sup>15</sup> und 1,3-Thiaphospholanen<sup>16</sup> ( $n=2$ ) bzw. -phosphorinanen<sup>17</sup> ( $n=3$ ).

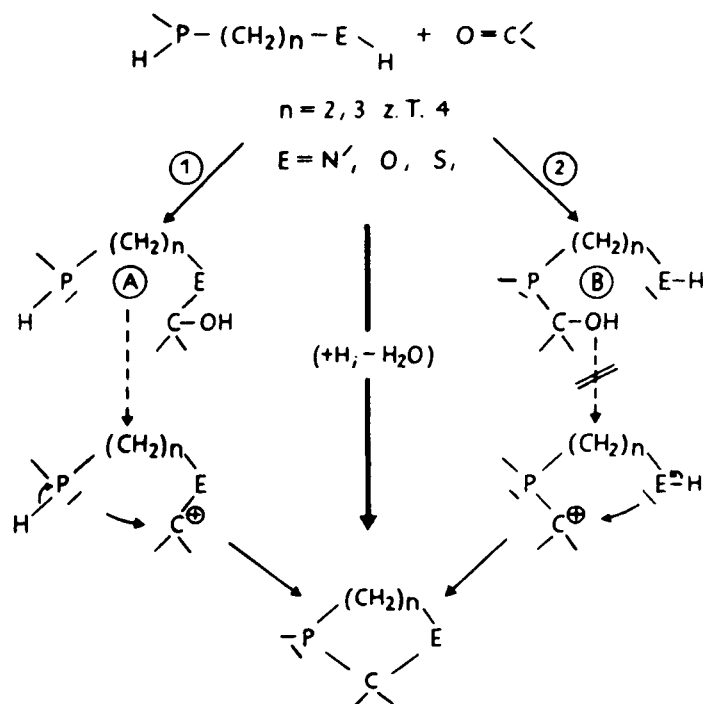
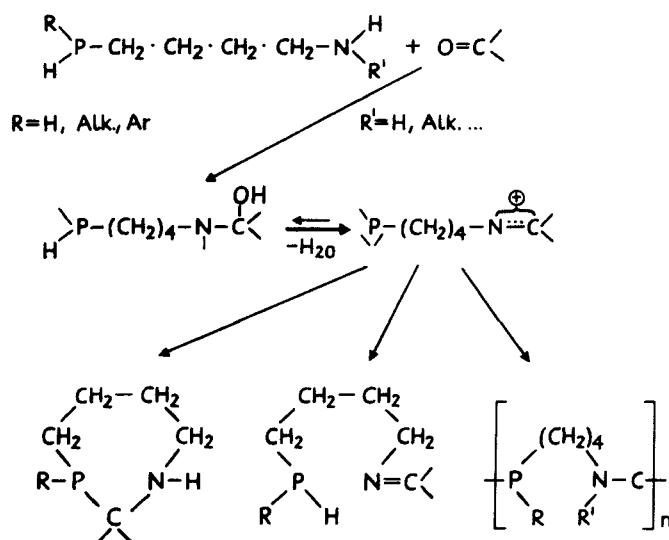


ABB. 5 Reaktionsverlauf der cyclisierenden Kondensation von  $\text{H}-\text{P}-\text{R}-\text{EH}$  mit carbonylfunktionellen Verbindungen.

Das hierbei gebildete Wasser wird azeotrop abdestilliert. Für die Bildung der genannten Element-Phosphor-Heterocyclen sind prinzipiell zwei Reaktionswege gemäß des allgemeinen Schemas in Abb. 5 zu diskutieren. Nach Weg 2 könnten sich die Komponenten entsprechend einer für die Phosphorchemie<sup>18</sup> durchaus geläufigen Reaktion zu  $\alpha$ -Hydroxyphosphinen<sup>29,30</sup> (B) umsetzen. Unter dem Einfluß eines Protons würde sich dann im weiteren Verlauf Wasser abspalten, bei gleichzeitiger Ausbildung eines Carbeniumions am Phosphor und durch nucleophilen Angriff des Elements kommt es schließlich zur Ringschlußreaktion. Dieser Weg erscheint jedoch unwahrscheinlich, da das Carbeniumion am 3-bindigen Phosphor instabil ist,<sup>19</sup> wie später noch näher bewiesen wird. Naheliegender ist der Reaktionsverlauf der cyclisierenden Kondensation nach Weg 1, wobei die Primärreaktion an der Element-Wasserstoff-Bindung einsetzt, und sich unter saurem Einfluß durch Abspalten von Wasser der carbeniumartige Zwischenzustand am Element E ausbildet. Die Existenz eines derartigen carbeniumionartigen Zwischenzustandes ist als entscheidender Schritt für die Ringschlußreaktion anzusehen. Er entsteht um so leichter, d.h. die Reaktion verläuft um so rascher, je besser diese Carbeniumionen durch Ladungsausgleich im Sinne einer  $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung mit den Nachbaratomen Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel stabilisiert werden.<sup>20</sup> Im weiteren Verlauf würde nach Weg 1 schließlich durch nucleophilen Angriff des Phosphors am Carbeniumkohlenstoff das Endprodukt resultieren. Die cyclisierende Kondensation über Weg 1 entspricht nach allem somit einer modifizierten Aminoalkylierung<sup>21</sup> für den Fall der Aminoalkylphosphinen oder einer Acetalisierung<sup>22</sup> für den Fall der Hydroxy- bzw. Mercaptoalkylphosphinen.

Dieser Diskussion steht keineswegs die Beobachtung entgegen, daß PH-funktionelle Verbindungen mit Carbonylderivaten in Abwesenheit eines sauren Katalysators zu den entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxyalkylphosphinen (B) reagieren. B unterliegt als labiles Addukt bei geringer thermischer Beanspruchung einem raschen rückläufigen Zerfall in die Phosphor-Wasserstoff-Komponente und der Carbonylverbindung. Beide Substanzen würden dann einer Wechselwirkung im Sinne des Weges 1 über A zum Endprodukt zur Verfügung stehen.

Durch Einsatz der 4-Aminobutylphosphine – für die entsprechenden Hydroxy- und Mercaptoderivate sind die Untersuchungen noch im Gange – resultieren mit Aldehyden und Ketonen die für diesen Kondensationsvorgang möglichen Reaktionsprodukte, nämlich das 1,3-Azaphosphhepan,<sup>23</sup> das Azomethin und das Polykondensat wie es das Reaktionsschema Abb. 6 veranschaulicht.



**ABB. 6** Bildung von Azaphosphhepan, Azomethin und Polykondensat.

Die zuvor geschilderte Wechselwirkung der Komponenten, gemäß Weg 1 (Abb. 5), ist auch als modifizierte Mannich-Reaktion zu interpretieren, wobei unter Primärreaktion der Carbonylgruppe mit dem basischsten Zentrum des Moleküls, hier Stickstoff, ohne Katalysator sich unter Eliminieren von Wasser die Carbenium-Immonium-Struktur ausbildet. Dieser Zwischenzustand kann sich, wie Abb. 6 zeigt, in unterschiedlicher Weise zu den genannten Endprodukten stabilisieren. Ist der Stickstoff teilweise substituiert, so ist die intermolekulare Kondensation zum Polykondensat vorherrschend. Liegt im Aminoalkylphosphin eine  $\text{NH}_2$ -Gruppierung vor, dann resultiert ein Gemisch, das überwiegend aus Azomethin, und wie die Intensitätsverhältnisse der P-Resonanzsignale belegen, zu weniger als 30% aus Azaphosphhepan besteht. Danach ist zu schließen, daß die verhältnismäßig ungünstigen sterischen Bedingungen für eine 7-Ringbildung das System veranlassen, der Cyclisierung auszuweichen und sich zum Azomethin zu stabilisieren. Im Falle der 1,2- und der 1,3-Aminoalkylphosphinen-  $\text{H}-\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  /  $n=2, 3$  – wird eine derartige Azomethinbildung nicht beobachtet.

In diesem Zusammenhang galt es auch, das Kondensationsverhalten der  $\alpha$ -Aminoalkylphosphine gegenüber Aldehyden und Ketonen zu untersuchen. Mit Ausnahme des tert.-Butylamino-methyl Phenylphosphins<sup>24</sup> sind diese Verbindungen, die sowohl eine PH- als auch eine NH-Funktion aufweisen, relativ instabil und zerfallen leicht in Umkehrung ihrer Bildung zu Phosphin und Azomethin. Ungeachtet dessen wurde trotzdem Phenylphosphin beispielsweise mit N-Alkylbenzalimin umgesetzt, um nach Zugabe von Benzaldehyd das entsprechende 1,3-Azaphosphetan isolieren zu können. Das  $\alpha$ -Aminoalkylphosphin weicht jedoch einer Kondensation zum 4-Ringsystem aus. Statt dessen reagiert ein weiteres Mol Aldehyd im Sinne einer O–N-Acetalisierung zum 1,3,5-Azoxaphosphorinan<sup>25</sup> entsprechend Weg 1 (vgl. Abb. 7).



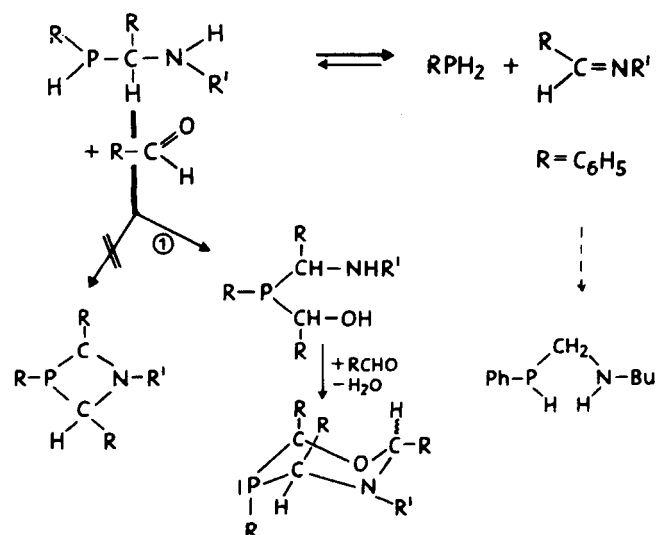
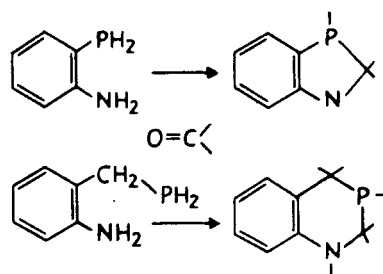


ABB. 7 Reaktion der  $\alpha$ -Aminoalkylphosphine mit Aldehyden.

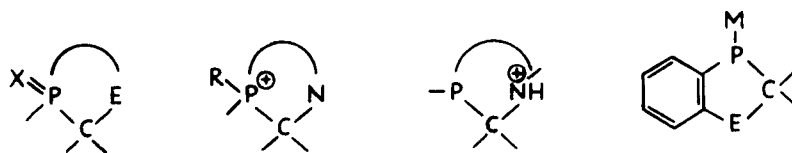
Struktur und Verlauf dieser Umsetzung ist mit der Synthese der 1,3,5-Dioxaphosphorinan bzw. Diaza-phosphorinan vergleichbar.<sup>26</sup> Auch dieses Ringsystem existiert in diastereomeren Formen und aus den Protonen-nmr-Studien folgt, daß die Substituenten am Kohlenstoffatom 4 + 6 sich in trans-Position zum Substituenten am Phosphor befinden.

Gleich Aminoalkylphosphinen reagieren auch *o*-Aminophenylphosphin oder entsprechende P-substituierte Derivate sowie *o*-Aminobenzylphosphin mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung der entsprechenden benzokondensierten 5 bzw. 6-Ringsysteme.



Die Struktur sowohl der Benzazaphosphorin<sup>27</sup> also auch der Tetrahydrobenzazaphosphorin<sup>11</sup> ist durch spektroskopische Daten sowie durch typische Reaktionen am 3-bindigen Phosphor bzw. Stickstoff gesichert.

Die 1,3-Aza-, Oxa- und -Thiaphosphorin bzw. -phosphorinan zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber alkalischen oder sauren Lösungen aus. Die entsprechenden Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoff-Heterocyclen wie Dioxalane, Oxathiolan oder Stickstoffanaloga werden durch Säuren hydrolysiert. Wie im Falle der Aminoalkylphosphin werden auch für die 1,3-Azaphosphorin, -phosphorinan oder -phosphhepan analoge Reaktionen hinsichtlich Quartärsalzbildung, Protonierung des Stickstoffs, Oxydation des 3-bindigen Phosphors und Metallierung am Phosphor beobachtet.



Für den bisher diskutierten cyclisierenden Kondensationsverlauf zwischen PH- und EH-funktionellen Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen ist nach allem festzustellen, daß die Cyclisierung bevorzugt unter Bildung einer 5- und 6-Ringstruktur abläuft, während die für ein 7-gliedriges Ringsystem untergeordnet ist. Der Einsatz analoger Resultate ist nach bisherigen Versuchen auch für die 1,3-Oxa- sowie -Thiaphosphhepan unter Verwendung von 4-Hydroxy- bzw. 4-Mercaptoethylphosphinen zu beobachten. Für die cyclisierende Reaktion ist als entscheidendes Intermediärprodukt die Stabilität und Ausbildung einer Carbenium-Immonium- bzw. Carbenium-Oxonium- oder Carbenium-Sulfonium-Struktur zu diskutieren. Ein carbeniumartiger Zwischenzustand in unmittelbarer Nachbarschaft des Phosphors ist hingegen unwahrscheinlich, da das Elektronenpaar des 3-bindigen Phosphors nahezu *s*-Charakter besitzt und nicht mit dem *p<sub>z</sub>*-Orbital des Kohlenstoffs zu überlappen vermag. Dieser carbeniumartige Zwischenzustand ist, gemäß der Gegenüberstellung in Abb. 8, unwahrscheinlich.

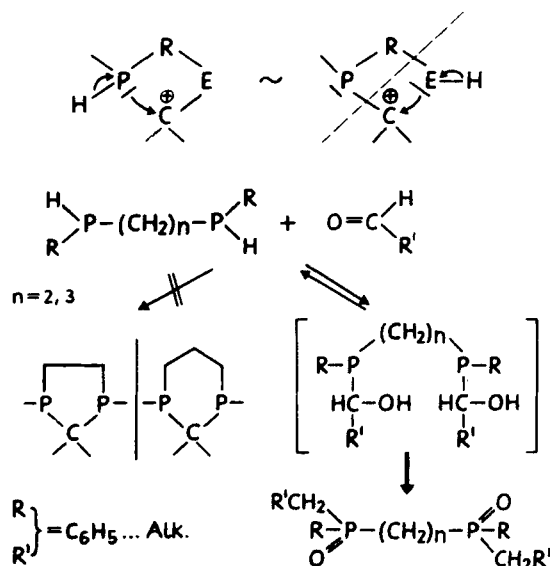


ABB. 8 Umsetzung disk. Phosphine mit Aldehyden.

Wenn diese Diskussion richtig ist, dann sollten sich Alkylen-*bis*-monoorganophosphine mit Aldehyden und Ketonen nicht im Sinne einer cyclisierenden Kondensation zu den 1,3-Phospholanen bzw. 1,3-Phosphorinanen umsetzen. Entsprechend durchgeführte Untersuchungen bestätigen dies.<sup>28</sup> Aus den Komponenten resultieren nach Reaktionsverlauf in Abb. 8 zunächst die  $\alpha$ -Hydroxyphosphinen die einer raschen Umlagerung zu tert. Phosphinoxiden unterliegen. Dieser Reaktionsverlauf entspricht durchaus allgemeinen Beobachtungen aus der Phosphorchemie, wonach prim. oder sek. Phosphinen Aldehyden zu  $\alpha$ -Hydroxyphosphinen reagieren, die sich durch Destillation teilweise in die Komponenten spalten<sup>29</sup> oder sich in P-oxide umlagern.<sup>30</sup> Dieses Resultat bestätigt somit die zuvor diskutierte Möglichkeit einer Cyclokondensation über carbenium-immonium-, oxonium- und sulfoniumartige Zwischenzustände.

Um dennoch Phosphor-Phosphor-Heterocyclen des Typs der 1,3-Phospholan oder 1,3-Phosphorinan synthetisieren zu können, sind andere Wege der Ringschlußreaktion einzuschlagen. Bekanntlich reagieren die Alkylen-*bis*-organophosphinen oder auch die unsubstituierten P-derivate mit Alkalimetall oder Metallorgano-verbindungen im Sinne einer Metallierung zu den entsprechenden Alkylen-*bis*-alkaliderivaten<sup>5</sup> (vgl. Abb. 9).

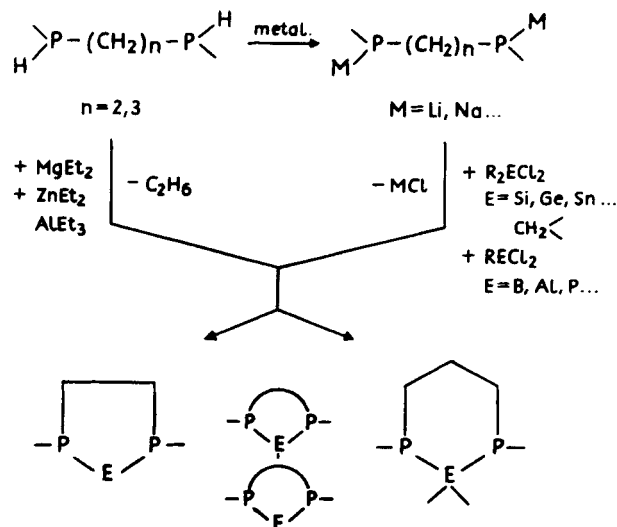
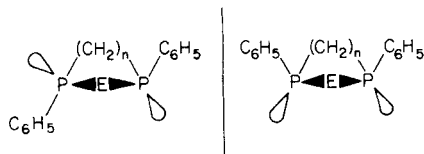


ABB. 9 Bildungsmöglichkeiten der 2-Organoelement-1,3-diphospholane bzw. -diphosphorinane.

Letztere repräsentieren, wie eingangs geschildert, geeignete Ausgangsverbindungen, um mit halogenfunktionellen Verbindungen Ringschlußreaktion durchführen zu können. So liefern die Diorgano-dichlorsilane, -stannane oder Organophosphordichloride bzw. Organoaluminiumdichloride die entsprechenden 2-Organoelement-1,3-diphospholane bzw. -diphosphorinane.<sup>31</sup> Im Falle hinreichender Acidität der PH-Bindung beispielsweise wenn R am Phosphor Phenyl ist, so gelingt auch eine cyclisierende Ringschlußreaktion mit geeigneten Metallorganoverbindungen wie Magnesiumdiäthyl, Zinkdiäthyl, Aluminiumtriäthyl und andere Verbindungen dieser Art. Unter Eliminieren von Äthan entstehen auf diesem Weg schließlich die 2-Zink-, 2-Magnesium- und die Äthylaluminium-1,3-diphospholane bzw. -phosphorinane. In diesen Organo-Element-Heterocyclen kann E auch Kohlenstoff oder Schwefel sein, wie bisherige Versuche zeigten. Die Struktur dieser Verbindungsklasse ist anhand von Analysendaten, spektroskopischen Untersuchungen, Molekulargewichtsbestimmungen und Massenspektren gesichert. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß im <sup>31</sup>P-nmr-Spektrum für die 5- bzw. 6-Ring Heterocyclen infolge der Phosphorinversion 2 Invertomere existieren, die durch je eine Linie zu erkennen sind.<sup>32</sup>



Mit fallender Elektronegativität des Heteroatoms E resultiert ein Anstieg von  $\delta$  (<sup>31</sup>P), was durch einen vorwiegenden  $\sigma$ -Bindungscharakter zwischen Heteroatom und Phosphor zu interpretieren ist.

Aus der <sup>31</sup>P-Verschiebung für 5- und 6-Ringe mit gleichem Heteroatom E folgt, daß letztere stets größer

ist. Die sehr niedrigen Inversionsbarrieren sind durch den Einfluß des Heteroatoms E auf Phosphor zu erklären. Diese Daten stehen mit anderen Ergebnissen von Verbindungen des Typs  $C_6H_5RP-ER'_3$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ) im Einklang.<sup>33</sup>

Ringschlußreaktionen zu Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen folgen aus völlig anderer Problemstellung. Monoalkaliphosphide prim. Phosphine reagieren bekanntlich mit  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Ketonen im Sinne einer 1,4-Addition nach hydrolytischer Aufarbeitung zu 3-Oxo-alkylorganophosphinen.<sup>34</sup> Im Falle des Einsatzes von  $NaPH_2$  entstehen die unsubstituierten P-derivate. In Analogie zur Bildung von Dihydro-metathiazinen- $\Delta 3$  aus  $\beta$ -Mercaptoketonen<sup>35</sup> ist auch für PH-funktionelle 3-Oxoalkylphosphinen eine analoge Ringschlußreaktion mit aliphatischen bzw. aromatischen Aldehyden in Gegenwart gasförmigen Ammoniaks zu erwarten.

Nach allgemeinem Reaktionsverlauf in Abb. 10 erhält man auf diesem Wege 2,3,4,5-Tetrahydro-1,3-azaphosphorin.<sup>36</sup> Auch Aldimine können für die Bildung derartiger N-substituierter Heterocyclen eingesetzt werden. Die Aldimine reagieren zunächst mit der PH-Funktion zu  $\alpha$ -Aminomethyl-3-oxoalkylphosphinen, die durch anschließende cyclisierende Kondensation bei gleichzeitiger Ausbildung einer Enamin-Struktur die 1,2,3,4-Tetrahydro-1,3-azaphosphorine<sup>36</sup> liefern. Der Reaktionsverlauf zu den Endprodukten ist durch eine Mannich-Reaktion<sup>37</sup> bzw. Addition der PH-Gruppierung an die CN-Bindung zu interpretieren.

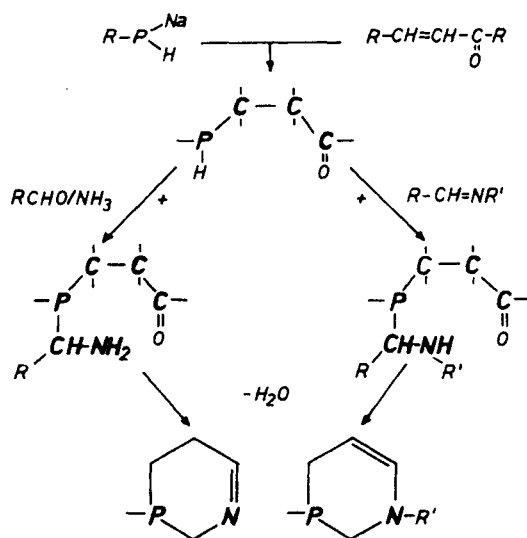


ABB. 10 Reaktion der 3-Oxoalkylphosphinen  $H-P(=H)-CH_2-C(=O)-R$  mit Aldehyden/Ammoniak bzw. Aldiminen.

Beide Verbindungstypen lösen sich monomolekular und zeigen die üblichen spektroskopischen Daten sowie Reaktionen der P–N-Heterocyclen. Mit dieser Synthesemöglichkeit eröffnet sich zugleich eine weitere, sehr breit einsetzbare Methode zur Darstellung von Phosphor-Element-Heterocyclen, wobei Carboxyl- zum Teil auch Carbamidoalkylphosphinen bzw. entsprechend aromatisch substituierte Vertreter als geeignete Ausgangsmaterialien dienen.

Man gelangt mühelos zu diesen Verbindungstypen aus den Salzen aliphatischer Halogencarbonsäuren oder *o*-Chlorbenzoesäure mit PH-funktionellen Alkaliphosphiden<sup>38</sup> entsprechend der allgemeinen Gleichung in Abb. 11.



pholan-5-ons<sup>43</sup> vorherrschend. In den zuvor genannten Umsetzungen dieser Art ist bei Verwendung von Semi- oder Thiosemicarbazonen der Stickstoff durch eine Carbonylfunktion flankiert, so daß dessen nucleophile Potenz vermindert ist und für den Angriff des Carboxyl-CO, d.h. die eigentliche Cyclisierung, nur ein Stickstoff infrage kommt. Im Falle der Hydrazone resultieren daher nur Verbindungen mit 5-Ringstruktur, was sich schließlich auch durch chemische Umsetzungen und Untersuchungen im Zusammenhang stereochemischer Betrachtungen sowie damit verknüpfter Kernresonanzdaten bestätigen läßt (vgl. Abb. 12).

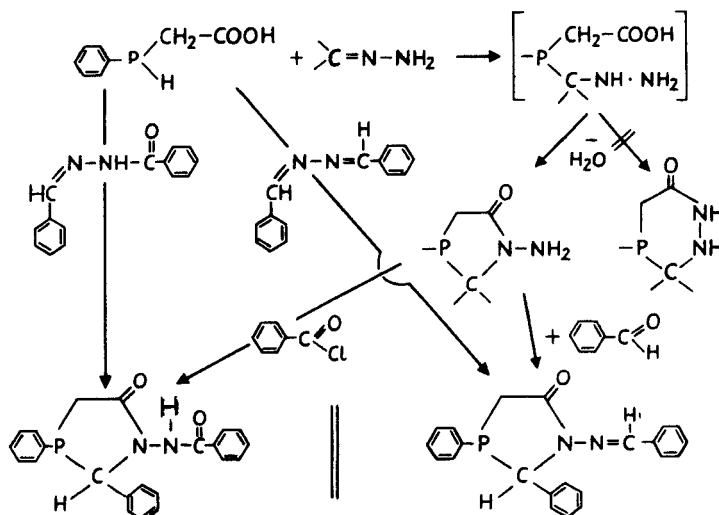
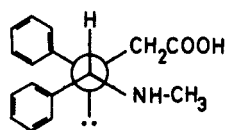
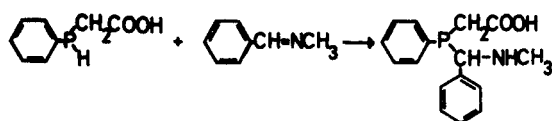
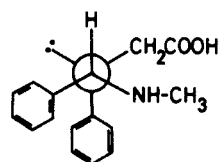
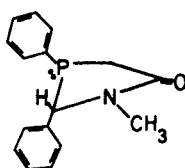
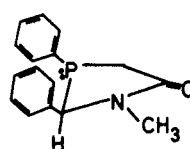
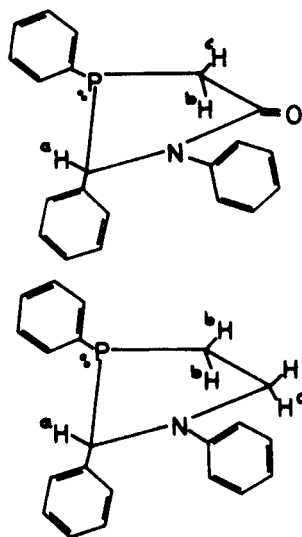


ABB. 12 Bildung und Reaktionen des 1-Amino-1,3-aza-phospholan-5-ons.

Das aus Hydrazon und Phenylphosphinoessigsäure gebildete Amino-azaphospholanon kondensiert mit Benzaldehyd zum Benzylidenaminoderivat, eine Verbindung, zu der man auch unmittelbar aus Phenylphosphinoessigsäure und Benzalazin gelangt. Als weiterer Beweis der 5-Ringstruktur des Amino-azaphospholanons ist die Benzoylierung anzusehen. Hierbei resultiert das entsprechende N-Benzoyl-derivat, das sich ebenfalls mühelos aus Phosphinoessigsäure und N-Benzoyl-benzaldehyd-hydrazon durch Kondensation gewinnen läßt.<sup>43</sup> Sämtliche bisher diskutierten Element-Phosphor-Heterocyklen sind aliphatischer Natur, so daß in Abhängigkeit des Substituenten und der hohen Inversionsbarriere<sup>44</sup> des 3-bindigen Phosphors geometrische Isomere zu erwarten sind, die sich auch eindeutig mit Hilfe der Protonen kernresonanzspektroskopie identifizieren lassen. In vielen Fällen gelingt es mühelos, die isomeren Formen auf chromatographischem Wege zu trennen. Aus der Vielfalt dieser Untersuchungen sei folgendes Beispiel, das für alle andere Verbindungstypen analog zu betrachten ist, herausgegriffen. Das sich aus Phosphinoessigsäure und N-Methyl-Benzaldimin in genannter Weise gebildete Azaphospholanon existiert in einer *trans*- und einer *cis*-Form.<sup>43</sup> Durch Addition (vgl. Abb. 13) wird neben dem chiralen Phosphor ein weiteres Asymmetrie-Zentrum am Kohlenstoff geschaffen, so daß zwei Diastereomere, nämlich die *threo*- und die *erythro*-Form zu erwarten sind. Anhand der Newman-Projektion ist die unterschiedliche Anordnung der Substituenten einschließlich des Phosphor-Elektronenpaares zu erkennen. Nach nucleophilem Angriff des Stickstoffs an das Carboxyl-C-Atom vollzieht sich unter Wasseraustritt der Ringschluß, wobei sich aus der *erythro*-Form nur das *cis*-Isomere und aus der *threo*-Form die *trans*-Verbindung bilden kann.

threoerythrotranscisABB. 13 *Cis- und trans*-1-Methyl-2,3-diphenyl-1,3-aza-phospholan-5-on.

“*Cis* und *trans*” soll sich dabei auf die relative Stellung der beiden Phenylsubstituenten oder auch des Phosphor-Elektronenpaares beziehen. Unter bestimmten Bedingungen ist es auch möglich, reine Diastereomere zu isolieren, wie sich dies am Beispiel der Umsetzung von Phenylphosphinoessigsäure mit Benzalanilin unter Bildung des 1,2,3-Triphenyl-1,3-azaphospholan-5-ons<sup>43</sup> veranschaulichen läßt.



a:  $\delta = 5,14 \text{ ppm (d)}$   $J_{\text{PCH}} = 3 \text{ Hz}$   
 b:  $\delta = 3,25 \text{ ppm (dd)}$   $J_{\text{PCH}} = 19 \text{ Hz}$   
 c:  $\delta = 2,90 \text{ ppm (dd)}$   $J_{\text{PCH}} = 3 \text{ Hz}$   
 $J_{\text{HH}} = 12 \text{ Hz}$

a:  $\delta = 5,36 \text{ ppm (d)}$   $J_{\text{PCH}} = 3 \text{ Hz}$   
 b:  $\delta = 1,95\text{--}2,48 \text{ ppm (m)}$   
 c:  $\delta = 3,42\text{--}4,05 \text{ ppm (m)}$

ABB. 14 Protonenkernresonanzdaten von 1,2,3-Triphenyl-1,3-azaphospholan-5-on.

Das Protonen-Kernresonanzspektrum (vgl. Abb. 14) beweist, daß hier lediglich die reine *trans*-Form vorliegt. Die PCH-Kopplungskonstante ist 3 Hz (a). Für das zum Phosphor-Elektronenpaar *cis*-ständige Proton (b) resultieren 19 Hz. Die  $J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 12 Hz. Erwartungsgemäß läßt sich das Lactam mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden 1,3-Azaphospholan ohne Veränderung der Konfiguration reduzieren. Das Proton steht hier wieder *trans* zum Elektronenpaar (3 Hz). Die Signale der Methylprotonen werden nun sehr komplex, infolge der Kopplung von 4 Protonen untereinander, wobei noch die Kopplung mit dem Phosphor hinzukommt. Daß sich hier ausschließlich die *trans*-Form ausbildet, wofür die zuvor erwähnte *threo*-Form maßgebend ist, ist offenbar auf die Raumerfüllung der Phenylgruppen zurückzuführen.

Derartige *cis-trans*-Isomere lassen sich in gleichem Umfang für die 1,3-Oxa- bzw. -Thiaphospholan oder -phosphorinan erkennen. Sind weitere Reste im cyclischen System vorhanden, dann erhöht sich naturgemäß die Zahl der Isomere. Es würde zu weit führen, auf Einzelheiten dieser Art einzugehen. Statt dessen sollen kurz noch wenige Beispiele der Element-Phosphor-Heterocyclenbildung mit 1,4-Position der Heteroatome arörtert werden. Die eingangs erwähnte Metallierung der Aminoalkylphosphine zu den Alkaliphosphiden erlaubt vielfältige Synthesemöglichkeiten, die zu Verbindungen führen, welche sich durch pyrolytische Zersetzung in 1,4-Azaphosphorinan bzw. -phosphorinan-6-on überführen lassen.

Gemäß Abb. 15 wird das metallierte Aminoalkylphosphin sich mit  $\beta$ -Chloräthylamin zum *Bis*- $\beta$ -Äthylaminphosphin umsetzen. Aus diesem Diamin läßt sich mühelos Ammoniak abspalten, wobei dann das entsprechende 1,4-Azaphosphorinan gebildet wird. Setzt man das metallierte  $\beta$ -Aminoäthylphosphin mit Chloracetamid um, dann resultiert eine Substanz, die sowohl eine Carbamid- als auch eine Amin-Funktion aufweist. Im Verlaufe thermischer Beanspruchung wird auch hier im Sinne einer Umamidierung Ammoniak abgespalten, was zu 1,4-Azaphosphorinan-2-on<sup>46</sup> führt. Der gleiche Reaktionsverlauf ist auch für das P-substituierte und -metallierte *o*-Aminophenylphosphin mit Chloracetamid zu erwarten.

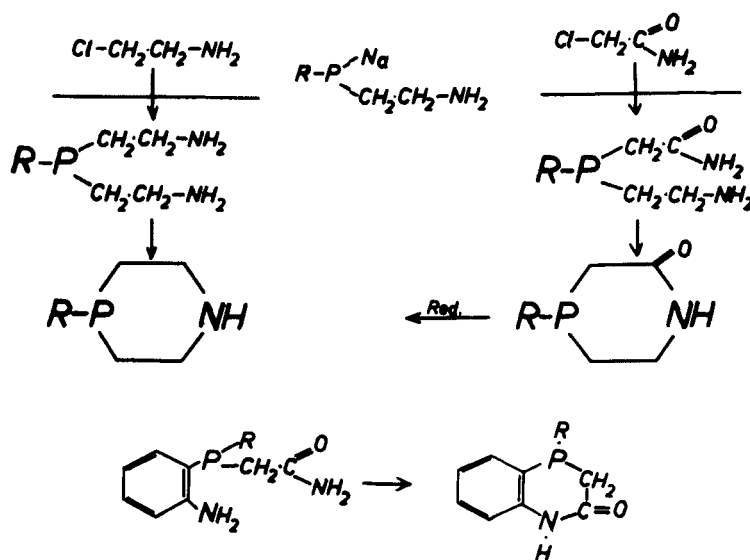


ABB. 15 Synthesemöglichkeiten für 1,4-Azaphosphorinan bzw. -phosphorinan-6-on sowie entsprechend benzokondensierter Derivate.

Es gelingt dann hierbei, das entsprechende benzokondensierte Reaktionsprodukt eindeutig zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>41</sup> Beide Azaphosphorinan-6-on lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden 1,4-Azaphosphorinanen reduzieren. Diese Verbindungen sind mit den auf anderen Wegen hergestellten Völlig identisch.

Eine weitere Synthesemöglichkeit für 1,4-Aza-, -Oxa-,<sup>2,47</sup> und -Thiaphosphorinan eröffnet sich durch Einsatz der Dialkali-Derivate prim. Phosphine oder durch Verwendung der dimetallierten Äthylen-*bis*-phos-



phine. Gemäß der allgemeinen Formulierung in Abb. 16 reagieren N-substituierte Bis-bromäthylamin oder die Bis-β-chloräthyläther sowie -thioäther mit Dialkaliphosphiden zu den entsprechenden 1,4-Aza-, -Oxa- und -Thiaphosphorinanen.<sup>41</sup>

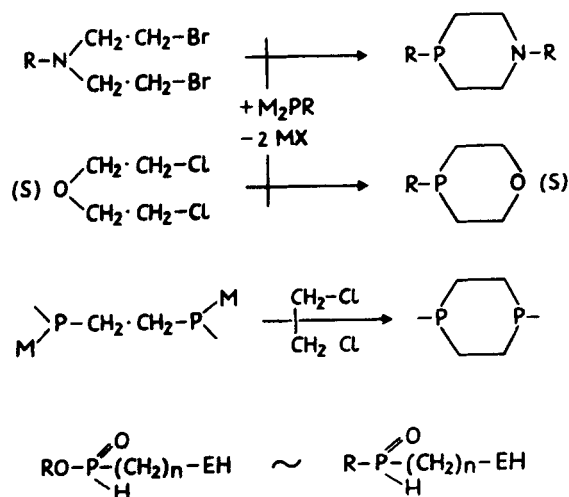


ABB. 16 Darstellung der 1,4-Aza-, -Oxa-, -Thiaphosphorinan und 1,4-Diphosphorinan.

Ein entsprechender Reaktionsweg zwischen 1,2-Dichloräthan und den genannten Dialkaliderivaten des Äthylen-bis-phosphins führt eindeutig zu den 1,4-Diphosphorinanen.

In welchem Umfang sich die cyclisierende Kondensationsreaktion auch für phosphonige oder phosphinige Säuren mit den genannten funktionellen Gruppierungen im aliphatischen gegebenenfalls auch aromatischen Rest eignen, werden in Angriff genommene künftige Untersuchungen zeigen. Wie im Falle der eingangs erwähnten Element-Wasserstoff-funktionellen Verbindungen enthalten auch die genannten phosphonigen und phosphinigen Säuren der allgemeinen Formel (vgl. Abb. 16) die erforderlichen Gruppierungen, um mit carbonylfunktionellen Substanzen Cyclisierungsreaktionen durchführen zu können. Erste Untersuchungen auf diesem Gebiet verliefen positiv, so daß eingehendere Betrachtungen hierüber an anderer Stelle publiziert werden.

## REFERENCES

1. K. Issleib und H. Oehme, *Chem. Ber.* 100, 2685 (1967); K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme und I. Meißner, *Chem. Ber.* 101, 3612 (1968); H. Oehme und R. Thamm, *J. Prakt. Chem.* 315, 526 (1973).
2. K. Issleib und H.-R. Roloff, *Chem. Ber.* 98, 2091 (1965) und *J. Prakt. Chem.* 312, 578 (1970); H. Oehme und E. Leifring, *Z. Chem.* 13, 291 (1973).
3. K. Issleib und F. Ungváry, *Z. Naturforschg.* 22b, 1238 (1967); K. Issleib und Kl.-D. Franze, *J. Prakt. Chem.* 315, 471 (1973).
4. K. Issleib und G. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 330, 295 (1964).
5. K. Issleib und G. Döll, *Chem. Ber.* 94, 2664 (1961); ebenda 96, 1544 (1963); K. Issleib und H. Weichmann, *Chem. Ber.* 101, 2197 (1968).
6. K. Issleib, H.-U. Brünner und H. Oehme, *Organometal. Chem. Syn.* 1, 161 (1970/71).
7. B. A. Arbusow und G. M. Vinokurowa, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Otd. Khim. Nauk.* 1963, 502; B. A. Arbusow, G. M. Vinokurowa und J. A. Perfiljewa, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* 127, 1217 (1959).
8. P. Mastalerz, *Roczniki Chem. Ann. Soc. Chim. Polonorum* 38, 61 (1964); ebenda 39, 1129 (1965).
9. J. I. G. Cadogan, D. J. Sears und D. M. Smith, *Chem. Commun.* 491 (1966); J. I. G. Cadogan, D. J. Sears und D. M. Smith, *J. Chem. Soc. C* 1314 (1969); T. Patkowski, P. Mastalerz, M. Michalska und B. Nitka, *Roczniki Chem.* 41, 471 (1967).
10. L. D. Freedman und G. O. Doak, *J. Org. Chem.* 29, 2450 (1964).

11. K. Issleib, H. Winkelmann und H.-P. Abicht, *Syn. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **4** (3), 191 (1974).
12. K. Issleib und H.-J. Hannig, unveröffentlichte Ergebnisse.
13. K. Issleib und R. Kümmel, *J. Organometal. Chem.* **3**, 84 (1965).
14. K. Issleib und H. Oehme, *Tet. Lett.* 1489 (1967); K. Issleib, H. Oehme, R. Kümmel und E. Leißring, *Chem. Ber.* **101**, 3619 (1968).
15. H. Oehme, K. Issleib und E. Leißring, *Tetrahedron* **28**, 2587 (1972).
16. K. Issleib und H.-J. Hannig, *Phosphorus* **3**, 113 (1973).
17. K. Issleib, H. Oehme und E. Leißring, *Chem. Ber.* **101**, 4032 (1968); K. Issleib, H. Oehme und M. Scheibe, *Syn. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **2**, 223 (1972); K. Issleib und H.-J. Hannig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 189 (1973); H. Oehme und E. Leißring, *Z. Chem.* **13**, 291 (1973); K. Issleib und Kl.-D. Franze, unveröffentlichte Ergebnisse.
18. R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry* (Academic Press, London, 1965).
19. C. A. Coulson, *Valence*, 2nd ed. (Oxford University Press, London, 1961), S. 203.
20. E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie* (Verlag Chemie Weinheim, 1971), S. 297 ff.
21. H. Hellmann und G. Opitz, *Aminoalkylierung* (Verlag Chemie Weinheim, 1960), S. 6; H. E. Zaugg und W. B. Martin, *Org. Reactions* **14**, 52; L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1034 (1965).
22. W. Pritzkow, *Theoretische Gesichtspunkte der organischen Chemie* (Verlag Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig, 1963), S. 175 ff; H. Meerwein in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* (G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1963), Bd. 6/3, S. 206; H. Oehme und R. Thamm, *J. Prakt. Chem.* **315**, 526 (1973).
23. K. Issleib, H. Oehme und K. Mohr, *Z. Chem.* **13**, 139 (1973).
24. K. Issleib, M. Lischewski und A. Zschunke, *Z. Chem.* **14**, 243 (1974).
25. K. Issleib, H. Oehme, E. Leißring und A. Zschunke, *Syn. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.* im Druck.
26. S. A. Buckler und V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6454 (1958); ebenda **83**, 168 (1961); A. W. Frank und G. J. Drake, Jr., *J. Org. Chem.* **37**, 2752 (1972).
27. K. Issleib, H.-U. Brünner und H. Oehme, *Organometal. Chem. Syn.* **1**, 161 (1970/71).
28. K. Issleib, H. Oehme und D. Wienbeck, *J. Organometal. Chem.* **76**, 345 (1974).
29. H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner und O. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 49 (1962).
30. S. Trippet, *J. Chem. Soc. [London]*, 2813 (1961); M. Epstein und S. A. Buckler, *Tetrahedron* **18**, 1231 (1962).
31. K. Issleib und W. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 178 (1974).
32. A. Hauser, A. Zschunke, K. Issleib und W. Böttcher, *Phosphorus* **5**, 261 (1975).
33. K. Mislow, *Transact. N.Y. Acad. Sci. Ser. II* **35**, 227 (1973).
34. K. Issleib und P. v. Malotki, *J. Prakt. Chem.* **312**, 366 (1970).
35. F. Asinger, M. Thiel und W. Horingklee, *Liebigs Ann. Chem.* **610**, 1 (1957).
36. K. Issleib und P. v. Malotki, *Phosphorus* **3**, 141 (1973).
37. F. Asinger, M. Thiel und E. Pallas, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 37 (1957).
38. K. Issleib und R. Kümmel, *Chem. Ber.* **100**, 3331 (1967); K. Issleib und G. Thomas, *Chem. Ber.* **93**, 803 (1960); ebenda **94**, 2244 (1961); K. Issleib, R. Kümmel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **77**, 172 (1965).
39. H. Oehme, K. Issleib und E. Leißring, *J. Prakt. Chem.* **314**, 66 (1972).
40. K. Issleib und H. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 197 (1967).
41. Unveröffentlichte Ergebnisse.
42. H. Oehme, K. Issleib und E. Leißring, *Phosphorus* **3**, 159 (1973).
43. H. Oehme, Habilitationsschrift Univ. Halle/S., 1976.
44. L. Horner und L. Winkler, *Let. Lett.* **461** (1964); R. D. Baechler und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3090 (1972).
45. K. Issleib und H. Oehme, *Chem. Ber.* **100**, 2685 (1967); F. G. Mann und I. T. Millar, *J. Chem. Soc. [London]* 1952, 3039.
46. H. Oehme und E. Leißring, *Z. Chem.* **10**, 305 (1970).
47. P. Tavs, *Angew. Chem.* **81**, 742 (1969).