

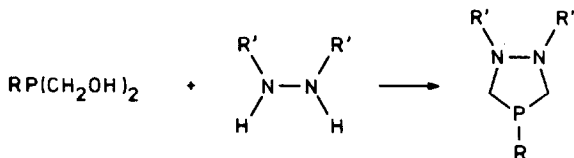
1.2-DIAZA-4-PHOSPHA-CYCLOPENTANE - 1.5-DIAZA-3.7-DIPHOSPHA-
 BICYCLO-[3.3.0]OCTANE
 N.N'-[BISPHOSPHINOMETHYLEN]-N.N'-DIMETHYLHYDRAZINE
 1.3-DIAZA-5-PHOSPHA-CYCLOHEXANE

G. Märkl* und G.Yu Jin

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Summary: N.N'-Dialkylhydrazines and hydrazine itself react with hydroxymethylphosphines to give the title compounds, bis(anilinomethylen)-phosphines form the cyclohexane-derivatives with formaldehyde.

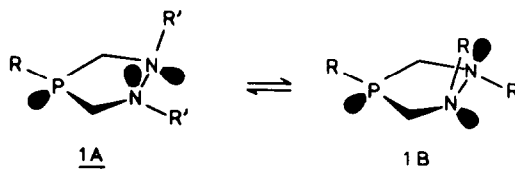
N.N'-Dialkylhydrazine reagieren "mannichartig" [1] mit Aryl- und Alkyl-bishydroxymethylphosphinen in siedender wässrig-methanolischer Lösung in 70-72-proz. Ausb. zu den 1.2-Diaza-4-phospha-cyclopentanen 1:



1a, R=C₆H₅, R'=CH₃; 1b, R=C-C₆H₁₁, R'=CH₃; 1c, R=C₆H₅, R'=iProp.

Während zahlreiche 1.3-Diaza-2-phospha-cyclopentane [2] und auch einige von 1 sich ableitende Diazaphosphole [3] bekannt sind, sind die Phospholidine 1 die ersten Vertreter dieses Ringsystems.

In den ¹H-NMR-Spektren (90 MHz) von 1a und 1b treten bei Raumtemperatur die Ring-CH₂-Protonen als ABX-Systeme, die N-CH₃-Protonen als Singulets auf. Dies bestätigt, daß hier ähnlich wie z.B. in den 1.3.4-Oxadiazolidinen [4], eine schnelle N-Inversion 1A ↔ 1B stattfindet:



Bei -80°C ist die Inversionsgeschwindigkeit so stark verringert, daß die N-CH_3 -Signale anisochron sind und als zwei verbreiterte Singulets auftreten.

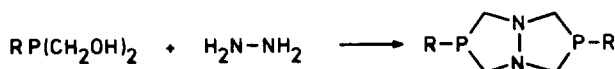
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1c zeigt, daß durch die sperrigen Isopropyl-Substituenten die N-Inversion stark verlangsamt wird, die $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen sind bereits bei Raumtemperatur anisochron.

1a, farbloses Öl, Sdp. $120^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 72%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), CH_3 : 2.28 (s); die CH_2 -Protonen sind ein ABX-System, 3.37; 3.56; $J_{\text{AB}} = -12.8$, $J_{\text{BX}} = 8.92$, $J_{\text{AX}} = 16.79$ Hz; C_6H_5 : 7.21-7.39 (m).

1b, farbloses Öl, Sdp. $105-110^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 70%; MS (70 eV); M^+ , $m/e = 200$ (100 %); $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 185 (68%); $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2)_2]^+$, 143 (27); $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$, 118 (28); $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$, 117 (32).

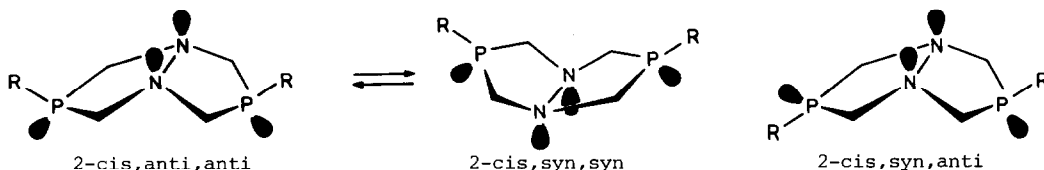
1c, farblose Nadeln, Schmp. $36-37^{\circ}\text{C}$ (aus MeOH); Ausb. 94%; $^1\text{H-NMR}$ (0°C , CDCl_3 , 90 MHz); $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: 4 Dubletts bei 0.83, 0.93, 1.01, 1.08; $J_{\text{H,H}} = 6$ Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: 2 Septetts bei 2.07, 2.54; Ring- CH_2 : 14 Linien; AA'BB'X-System bei 2.94-4.10.

Die Umsetzung der Bishydroxymethylphosphine mit Hydrazinhydrat in siedendem Acetonitril führt in 54-71-proz. Ausb. zu dem unseres Wissens neuen bicyclischen Ringsystem der 1.5-Diaza-3.7-diphospha-bicyclo-[3.3.0]octane 2, den 3.7-Diphosphaderivaten des 1.5-Diazabicyclo-[3.3.0]octans (DABCO):



2a, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; 2b, $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; 2c, $\text{R} = \text{CH}_3$.

Die Stereochemie des DABCO (Konfiguration, Konformation) wurde gründlich untersucht [5], hiernach liegt die cis-exo-exo-Form mit ekliptischer Konformation am Hydrazin vor, die um die N-N-Brücke invertiert. In 2 müssen wegen der Inversionsstabilität tertiärer Phosphine die syn,syn- und die anti,anti-Struktur mit C_{2v} -Symmetrie, die miteinander im N,N-Inversionsgleichgewicht stehen, und die syn,anti-Struktur mit C_s -Symmetrie diskutiert werden:



Die scharfen Schmelzpunkte von 2a und 2b zeigen, daß hier jeweils nur 1 Isomeres vorliegen kann.

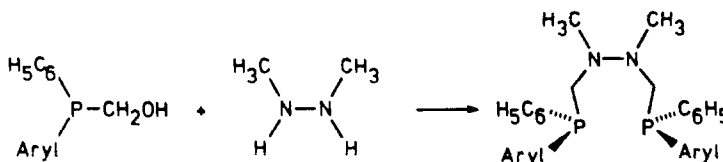
2a, $R=C_6H_5$, farblose Nadeln, Schmp. $98-101.5^\circ C$ (aus Aceton), Ausb. 71%; MS (70 eV); M^+ , $m/e = 300$ (42%); $[CH_3-N=CH_2]^+$, 42 (100%).

2b, $R=c-C_6H_{11}$; farblose Kristalle, Schmp. $98-99.5^\circ C$ (aus Acetonitril), Ausb. 62%.

Das Dimethylderivat 2c, $R=CH_3$, wird als farbloses Öl (Sdp. $80^\circ C/0.01$ Torr) erhalten, im 1H -NMR (90 MHz) zeigen die $P-CH_3$ -Signale als "Sonde" das Vorliegen des anti,anti-(syn,syn)- und syn,anti-Isomeren im etwa gleichen Verhältnis; $P-CH_3$: 1.11 (d), 1.32 (d), $J_{P,H} = 2.8$ Hz; ein Isomeres läßt sich kristallin abtrennen.

2c, Gesamtausb. 54%; kristallines Isomeres (aus Petrolether), Schmp. $38-42^\circ C$; 1H -NMR ($CDCl_3$); $P-CH_3$: 1.11 (d); Ring- CH_2 : ABX-System bei 2.85-3.32 ppm.

Monohydroxymethyl-phosphine reagieren mit N.N'-Dialkyl-, z.B. N.N'-Dimethylhydrazin, in siedendem Methanol zu den N.N'[Bisphosphinomethylen]-N.N'-dimethylhydrazinen 3:

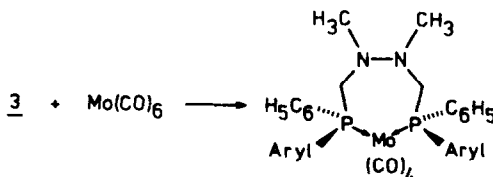


3a, $Aryl=C_6H_5$; 3b, $Aryl=o-CH_3-C_6H_4$.

3a, farbloses, viskoses Öl nach Chromatographie an Kieselgel 60 (mit Benzol), Ausb. 97%; 1H -NMR ($CDCl_3$); $N-CH_3$: 2.40 (s); $P-CH_2$: 3.25 (d), $J_{P,H} \approx 4$ Hz; C_6H_5 : 7.23 (m).

3b, farbloses, viskoses Öl, Ausb. 85%; 1H -NMR ($CDCl_3$); $N-CH_3$: 2.35 (s); $o-CH_3$: 2.45 (s); $P-CH_2$: 3.22 (d), $J_{P,H} \approx 5$ Hz; Aryl: 7.00-7.50 (m).

Die Umsetzung von 3 mit $Mo(CO)_6$ in Monoglyme (16h bei $90^\circ C$) liefert die kristallinen $Mo(CO)_4$ -Komplexe 4:

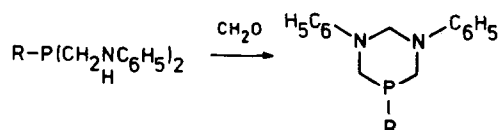


4a, $Aryl=C_6H_5$; 4b, $Aryl=o-CH_3-C_6H_4$.

4a, Schmp. 158°C (Zers.), schwach bräunliche Kristalle (aus CH_3CN); IR (KBr); $\nu(\text{CO})$: 2000, 1890, 1880, 1860 cm^{-1} (s); MS (70 eV, Mo^{98}), M^+ , $m/e = 666$ (< 1%); $[\text{M}-4\text{CO}]^+$; 554 (< 1%); $[\text{Ph}_4\text{P}_2]^+$, 370 (12%); $[\text{Ph}_2\text{P}]^+$, 185 (53%); $[\text{PhP}]^+$, 108 (100%).

4b, aus dem öligen R,R-, S,S-, R,S-Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMF}$ ein Isomeres in 35-proz. Ausbeute erhalten; Schmp. 180°C (Zers.), farblose Kristalle; IR (KBr); $\nu(\text{CO})$: 2020 (s), 1900 (s), 1870 cm^{-1} (s).

Die 1.3-Diaza-5-phospha-cyclohexane 6 werden direkt durch Umsetzung der Bis-[anilino-methylen]-phosphine 5 (aus Bishydroxymethylphosphinen und 2-Moläquivalenten Anilin) mit Formalinlösung in Methanol (3h bei 75°C) in 55-90-proz. Ausb. erhalten:



6a, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, farblose Nadeln (aus CH_3CN), Schmp. 115°C , Ausb. 90%.

6b, $\text{R}=\text{CH}_3$, farblose Kristalle (aus CH_3OH), Schmp. $90-91^{\circ}\text{C}$, Ausb. 59%; 6b entsteht auch direkt aus $[\text{H}_3\text{C-P}(\text{CH}_2\text{OH})_3]^+ \text{J}^-$ beim Erwärmen mit Anilin in Gegenwart von 1 Moläquivalent Natronlauge in 54-proz. Ausbeute.

Die Darstellung von 6 aus den Bis-[anilino-methyl]phosphinen 5 ist sehr viel einfacher als die kürzlich von B.A. Arbuzov [6] beschriebene Synthese aus (Diphenylboryl-oxymethyl)-hydroxymethyl-phenylphosphin.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Märkl, G.Yu Jin, Ch. Schoerner, Tetrahedron Lett. 1980, 1409 (dort weitere Lit.); ibid. 1980, 1845; G. Märkl, G.Yu Jin, ibid. 1980, 3467.
- [2] M.K. Das, J.J. Zuckerman, Inorg.Chem. 10, 1028 (1971); F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler, C.P. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 89, 6276 (1967); J.P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire, J.B. Robert, Tetrahedron, 28, 819 (1972).
- [3] K. Issleib, A. Balszuweit, Chem.Ber. 99, 1316 (1966).
- [4] V.J. Baker, A.R. Katritzky, J.P. Majoral, J.Chem.Soc., Perkin II 1979, 1191; daselbst weitere Lit.
- [5] J.P. Kintzinger, J.M. Lehn, J. Wagner, Chem.Comm. 1967, 206; S.F. Nelsen, P.J. Hintz, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3138 (1972); P. Rademacher, J.Mol.Struct. 28, 97 (1975).
- [6] B.A. Arbuzov, O.A. Erastov, G.N. Nikonov, Jzv.Akad.Nauk, SSSR, Ser. Khim. 1979, 12, 2771.