

# Kohlensäureesterphosphide – Synthese und Cyclisierungsreaktionen

## Carbonic Ester Phosphides – Synthesis and Cyclization Reactions

Rüdiger Thamm und Ekkehard Fluck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **37b**, 965–974 (1982); eingegangen am 8. März 1982

Carbonic Ester Phosphides, Mass Spectra, IR Spectra, NMR Spectra

Carbonic ester phosphides,  $\text{RPHCOOR}'$  and  $\text{RP}(\text{COOR}')_2$ , have been prepared by the reaction of  $\text{ClCOOR}'$  with primary phosphines  $\text{RPH}_2$  in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Some compounds of  $\text{RPHCOOR}'$  series are transformed into P-heterocycles through addition of the P–H group to the C=C doublebond systems. The  $^{31}\text{P}$  NMR data, IR and mass spectra of the novel compounds are presented and discussed.

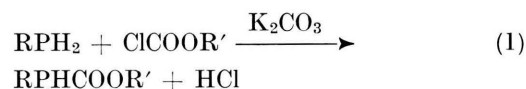
### Einleitung

In Fortführung und Ergänzung bereits mitgeteilter Ergebnisse über die Synthese und das Reaktionsverhalten von Kohlensäureesterphosphiden – Monoalk(phen)oxicarbonyl- bzw. Dialk(phen)oxicarbonylphosphanen [1] – berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung weiterer Vertreter dieser Substanzklasse sowie über Versuche zur Synthese von P-Heterocyclen mit dem Strukturelement P–C(O)–.

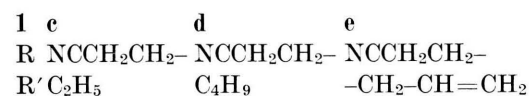
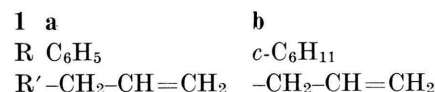
### Synthese und IR-, NMR- und Massenspektren

#### *Monoalk(allyl)oxicarbonylphosphane*

Aus äquimolaren Mengen primärer Phosphane und Chlorkohlensäureestern (Chlorameisensäureestern) in Benzol und in Gegenwart von wasserfreiem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Halogenwasserstoff-Akzeptor entstehen die sekundären Kohlensäureesterphosphide – Monoalk(allyl)oxicarbonylphosphane – entsprechend Gl. (1).



**1 a–e**



Die Monoalk(allyl)oxicarbonylphosphane **1 a–e** werden durch fraktionierte Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeiten in etwa 50–70-proz. Ausbeute isoliert. Sie sind sehr luftempfindlich, lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln und sind nicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindungen haben einen esterartigen Geruch.

Die für **1 a–e** formulierte Struktur ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Im IR-Spektrum zeigen die Monoalk(allyl)oxicarbonylphosphane die charakteristischen Absorptionsbanden,  $\nu$  P–H 2300 (**1 a, b**) und 2310 (**1 c, d, e**),  $\nu$  C $\equiv$ N 2250 (**1 c, d, e**),  $\nu$  C=O 1700 (**1 a, b**) und 1690 (**1 c, d, e**) und  $\nu$  C–O–C im Bereich von 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Wegen der P–H-Kopplung erscheinen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Verbindungen **1 a–e** als Dubletts. Durch PCH- und PCCH-Kopplungen sind die  $^{31}\text{P}$ -Signale von **1 a, c, d, e** im hochaufgelösten  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum zusätzlich aufgespalten (Einzeldaten s. Tab. I). Die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanz der Substanzen **1 c, d, e** liefert Spektren höherer Ordnung vom Typ AA'BB'MX, die eine Ermittlung der Spin-Spin-Wechselwirkung (PCH- und PCCH-Kopplung) auf einfache Weise nicht gestatten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Monoethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan (**1 c**) zeigen die Abbildungen 1 und 2.

Unmittelbar nach der Destillation sind die Monoallyloxycarbonylphosphane **1 a, b, e** leicht bewegliche Flüssigkeiten, die jedoch rasch viskoser werden. Nach 2–3 Tagen resultieren glasig erstarrte Festkörper. Dieses Verhalten ist bedingt durch die bekannte Reaktion von PH-funktionellen Verbindungen mit C=C-Doppelbindungssystemen, die un-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. E. Fluck.

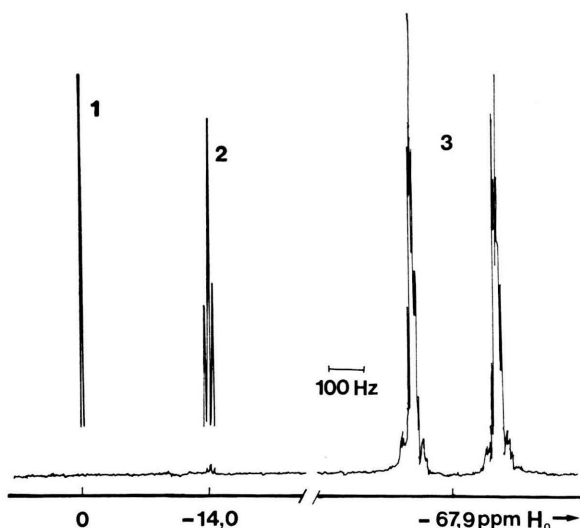


Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionsmischung, die Monoethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan, **1c**, (3) und Diethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan, **2c**, (2) enthält. Das Resonanzsignal (1) rührt von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  her, die als äußerer Standard verwendet wurde.

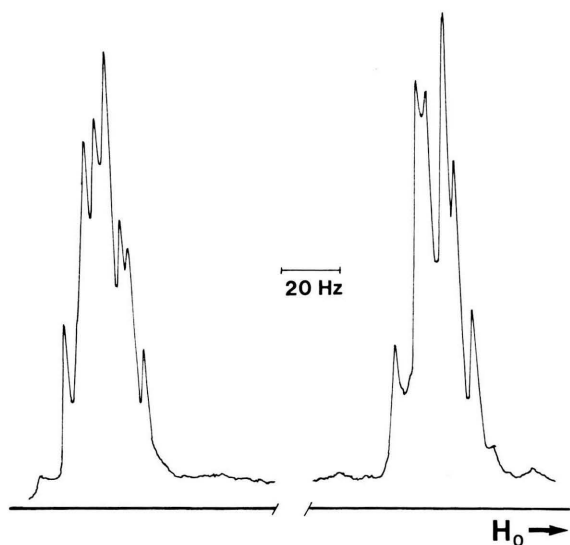
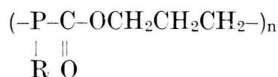


Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Monoethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan (**1c**).

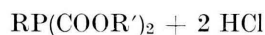
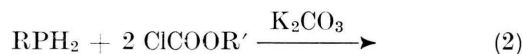
ter Knüpfung einer P-C-Bindung durch radikalische bzw. ionische Addition verläuft [2, 3]. Die PH-Funktion eines Moleküls der Verbindungen **1a, b, e** addiert demnach an die olefinische Doppelbindung eines zweiten Moleküls, so daß Oligomere der Struktur



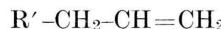
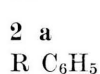
entstehen. Für den aus **1a** entstandenen Festkörper in benzolischer Lösung wurde als  $^{31}\text{P}$ -Signal ein verbreitertes Singulett mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = -14,2$  ppm erhalten, das im protonenrauschenkoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in fünf Resonanzsignale aufspaltet: offenbar entstehen mehrere Oligomere mit unterschiedlichen Werten für  $n$ . Massenspektrometrisch konnten lediglich Di- und Trimere ( $n = 2, 3$ ;  $m/e$  388 und 582) nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen für die aus **1b, e** erhaltenen oligomeren Produkte wurden zu  $\delta(^{31}\text{P}) = -3,9$  ppm (s. **1b**) und  $\delta(^{31}\text{P}) = -18,8$  ppm (s. **1e**) ermittelt (Lösungsmittel jeweils Benzol). In den entsprechenden Destillationsrückständen der Produkte **1a, b, e** sind die Oligomeren gleichfalls vorhanden und nachweisbar.

#### Dialk(allyl)oxycarbonylphosphane

Primäre Phosphane reagieren mit Chlorkohlensäureestern im Molverhältnis 1:2 zu tertiären Kohlensäureesterphosphiden [1] – Dialk(allyl)oxycarbonylphosphanen **2a–e** – gemäß Gl. (2). Neben **2a–e** werden die bereits oben beschriebenen Monoalk(allyl)oxycarbonylphosphane **1a–e** gebildet (Einzeldaten s. Tab. II).



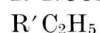
**2 a**



**b**



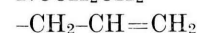
**2 c**



**d**



**e**



Während **2c, d** nach destillativer Aufarbeitung als farblose, ölige und luftempfindliche Flüssigkeiten erhalten werden, gelingt es wegen Zersetzung bei der versuchten Destillation nicht, die Diallyloxycarbonylphosphane **2a, b, e** zu isolieren. Ursache dafür ist die Bildung von Oligomeren aus den bei der Umsetzung gleichzeitig entstehenden Monoallyloxycarbonylphosphanen **1a, b, e**. Die Identität der Verbindungen **2a, b, e** geht aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der jeweiligen benzolischen Reaktionslösungen durch Auftreten und Lage der entsprechenden Resonanzsignale hervor (**2a**:  $-5,0$  ppm; **2b**:  $4,3$  ppm; **2e**:  $-14,5$  ppm).

Tab. I. Monoalk(allyl)oxycarbonyl-cyclohexyl(phenyl,2-cyanoethyl)phosphane (**1a-e**).

arb.	Ausgangssubstanzen		Sdp. °C/Torr	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%]				Ber./Gef.	<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] J(P-H); J(P-C-H); J(P-C-C-H) [Hz]
	Phosphan [g]	Chlorkohlensäure- ester [g]				C	H	N	P		
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH <sub>2</sub> 11,6	ClCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 12,7	85-87 /0,4	10,7 (52,3)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> P (194,17)	61,86 61,76	5,71 5,59	—	—	15,95 15,69	—51,5 (d)* 235,0 7,7 1,65
2	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PH <sub>2</sub> 9,2	ClCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 9,5	73-75 /0,4	11,6 (73,7)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P (200,22)	59,99 59,76	8,56 8,52	—	—	15,47 15,58	—44,7 (d)* 217,0
3	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> 9,1	ClCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 11,4	76-77 /0,2	9,3 (55,9)	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P (159,13)	45,29 45,18	6,33 6,36	8,80 8,74	19,47 19,30	—	67,9 (d) 224
4	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> 12,6	ClCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 19,7	107-110/0,6	19,7 (73,1)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> P (187,18)	51,34 51,12	7,54 7,54	7,48 7,51	16,55 16,77	—	68,5 (d) 224
5	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> 12,8	ClCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 17,8	97-99 /0,5	12,6 (50,1)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P (171,14)	49,13 49,22	5,89 5,94	8,18 8,15	18,10 18,01	—	69,4 (d)* 224

\* In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.Tab. II. Dialkoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphane (**2c, d**).

arb.	Ausgangssubstanzen		Sdp. °C/Torr	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%]				Ber./Gef.	<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] J(P-H); J(P-C-H); J(P-C-C-H) [Hz]
	Phosphan [g]	Chlorkohlensäure- ester [g]				C	H	N	P		
1	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> 15,2	ClCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 37,9	118-121/0,4	6,3 (15,6)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> P (231,19)	46,76 46,62	6,10 6,03	6,06 6,03	13,40 13,40	—	14,0 (s) 10,7
2	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> 10,2	ClCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 32,1	158-161/0,8	20,6 (74,1) 16,0 (47,6)	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> P (287,30)	54,35 54,00	7,72 7,69	4,88 4,98	10,78 10,97	—	14,4 (s) 10,7
				7,6 (34,5)							

Tab. III. Dialkoxycarbonyl-cyclohexyl(phenyl,2-cyanoethyl)phosphane (**3a-e**).

arb.	Ausgangssubstanzen		Sdp. °C/Torr	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%]				Ber./Gef.	<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] J(PCH) [Hz]
	Phosphan [g]	Chlorkohlen- säureester [g] (20% Übersch.)				C	H	N	P		
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 9,3	ClCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 8,4	135-138/0,4	10,6 (73,5)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (282,28)	59,57 59,15	6,79 6,91	—	—	10,97 10,91	— 5,1 (s) 9,0
2	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PHCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 6,4	ClCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 3,9	124-128/0,4	6,8 (79,7)	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> P (288,32)	58,32 58,21	8,74 8,82	—	—	10,74 10,75	3,6 (s)
3	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 5,6	ClCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 5,8	136-139/0,3	6,0 (65,4)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub> P (259,24)	50,96 50,63	7,00 7,14	5,40 5,31	11,95 11,98	—	14,2 (s) 10,7

**2c,d** besitzen Löslichkeitseigenschaften, die denen der Verbindungen **1a-e** entsprechen. Mit Ausnahme der PH-Absorptionsbande im Bereich von  $2310\text{ cm}^{-1}$  sind in den IR-Spektren von **2c,d** alle übrigen in den Spektren von **1c,d,e** auftretenden Banden vorhanden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2c,d** erscheinen die Resonanzsignale als Singulets, die im hochaufgelösten Spektrum durch PCH-Kopplung in ein Triplett aufspalten (Einzeldaten s. Tab. II). Die Abbildungen 1 und 3 zeigen das  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum von Diethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan (**2c**).

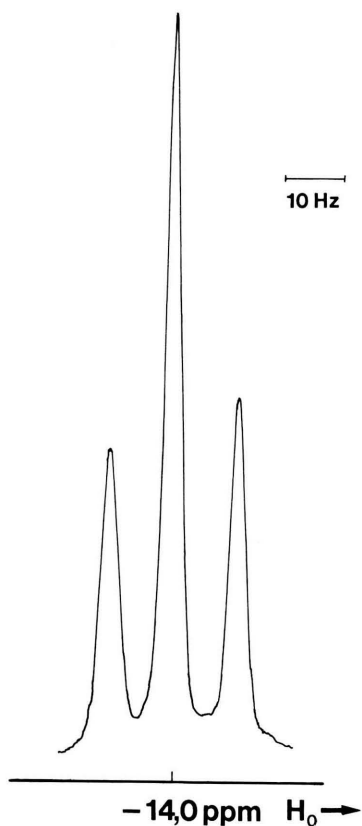


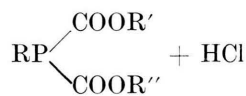
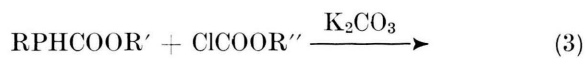
Abb. 3.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Diethoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan (**2c**).

## Reaktionen der Kohlensäureesterphosphide

### Darstellung gemischter Kohlensäureesterphosphide

Gemischte tertiäre Kohlensäureesterphosphide erhält man durch Umsetzung von Monoalkoxycarbonylphosphanen [1] mit Chlorkohlensäureestern bei entsprechender Variation der Estergruppe in An-

wesenheit von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als  $\text{HCl}$ -Akzeptor (Gl. (3)). Ein Überschuß an Chlorkohlensäureester und der Verzicht auf das bisher übliche Reaktionsmedium Benzol erhöhen die Ausbeuten.

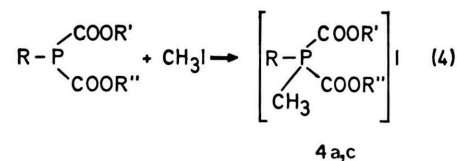


**3a-d**

<b>3</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
R	$\text{C}_6\text{H}_5$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{-}$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{-}$
R'	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$
R''	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-}$

Analog den bereits beschriebenen Dialkoxycarbonylphosphanen [1] werden die gemischten Dialkoxycarbonylphosphane **3a-e** durch Destillation im Vakuum isoliert, wobei farblose, viskose Flüssigkeiten erhalten werden. Die Verbindung **3d** konnte bislang aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation nicht abgetrennt werden (Zersetzung). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der benzolischen Reaktionslösung ist das Resonanzsignal mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = -14,1\text{ ppm}$  dem Ethylallyloxycarbonyl-2-cyanoethylphosphan (**3d**) zuzuordnen. Für **3a-e** wurden in den Infrarot-Spektren die üblichen Absorptionen beobachtet ( $\nu\text{ C=O}$   $1700\text{--}1710$ ,  $\nu\text{ C-O-C}$  um  $1150$ ,  $\nu\text{ C}\equiv\text{N}$   $2245\text{ cm}^{-1}$ ) (**3c**). Phosphor-Kernresonanz-Untersuchungen an **3a-e** zeigen die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale primär als Singulets, die im Falle der Verbindungen **3a,c** bei höherer Auflösung jeweils in ein Triplett aufspalten (PCH-Kopplung; Einzeldaten s. Tab. III).

Die Quaternierung von **3a-e** mit Methyljodid in Xylol liefert nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß die farblosen, kristallinen Phosphoniumsalze **4a-c** – Dialkoxycarbonylphosphan-methiodide (Gl. (4)), Einzeldaten s. Tab. IV.



<b>4</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
R	$\text{C}_6\text{H}_5$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{-}$
R'	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5$
R''	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$



Tab. IV. Dialkoxycarbonyl-cyclohexyl(phenyl,2-cyanoethyl)phosphan-methiodide (**4a-c**).

erb.	Ausgangssubstanzen		Schmp. °C	Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%] Ber./Gef.					<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] J(PCH) [Hz]
	Phosphan [g]	CH <sub>3</sub> I im Überschuß				C	H	I	N	P	
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P 4,4	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	233–237	1,3 (19,7)	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> IO <sub>4</sub> P (424,21)	42,47 42,30	5,23 5,11	29,91 30,54	– –	7,30 7,12	21,0 (s) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
b	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> P 6,3	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	281–286	5,0 (53,2)	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> IO <sub>4</sub> P (430,26)	41,87 41,33	6,56 6,64	29,49 29,75	– –	7,20 7,02	29,2 (s) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
c	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P 5,1	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	243–247 (Zers.)	2,1 (26,6)	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> INO <sub>4</sub> P (401,18)	35,93 35,41	5,28 5,40	31,63 32,04	3,49 3,74	7,72 7,48	27,3 (s) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )

Tab. V. 3-Phenyl(cyclohexyl,2-cyanoethyl)-1.3-oxophosphorinan-2-one (**5a-c**).

erb.	Ausgangssubstanzen		AIBN Sdp.		Ausb. [g] (% d. Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%] Ber./Gef.				<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] ( <sup>1</sup> H-entkopp.)
	[g]		[g]	°C/Torr			C	H	N	P	
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 12,3	0,5	124–126/0,6	8,3 (67,4)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> P (194,17)	61,86 61,68	5,71 5,73	– –	15,95 15,73	– –	–27,3 (s) –27,2 (70%) –27,5 (30%)
b	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> PHCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 10,3	0,5	111–113/0,4	6,9 (67,0)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P (200,22)	59,99 60,13	8,56 8,76	– –	15,47 15,45	– –	–23,3 (s) –23,2 (90%) –28,7 (10%)
c	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PHCOOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> 11,0	0,5	134–138/0,5	5,6 (50,9)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> P (171,14)	49,13 49,20	5,89 5,97	8,18 8,32	18,10 18,04	– –	–33,5 (s) –33,1 (70%) –35,3 (15%) –37,0 (15%)

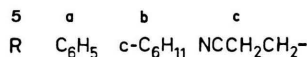
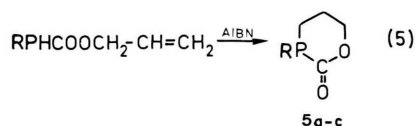
Im alkalischen Milieu sind die Methiodide **4a-c** nicht beständig, es tritt hydrolytische Spaltung ein [1].

### Cyclisierungsreaktionen

#### Darstellung von 1.3-Oxophosphorinan-2-onen

Die bereits erwähnte Anlagerung der PH-Funktion an C=C-Bindungen sollte es durch geeignete Reaktionsführung ermöglichen, aus den Monoallyloxycarbonylphosphanen **1a,b,e** im Sinne einer Cycloaddition P-Heterocyclen zu synthetisieren. **1a,b,e** enthalten im Molekül sowohl eine P-H-Bindung als auch eine olefinische Doppelbindung, sodaß mittels eines Radikalbildners eine Ringschlußreaktion eintreten sollte, analog zu in der Literatur beschriebenen ähnlichen Umsetzungen [4–6]. Aus den Verbindungen **1a,b,e** lassen sich daher in Benzol bei Anwesenheit von Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN) durch intramolekulare Addition nach Gl. (5) die ent-

sprechenden 1.3-Oxophosphorinan-2-one (**5a-c**) gewinnen.

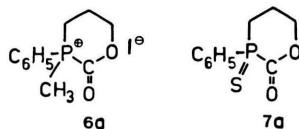


Nach destillativer Aufarbeitung und Reinigung im Vakuum gewinnt man aus den Reaktionsansätzen die Verbindungen **5a-c** als farblose Flüssigkeiten, die in ihren Eigenschaften den Dialkoxycarbonylphosphanen gleichen. Destillationsrückstand ist ein geringer Anteil an Oligomeren (Zersetzung).

Die formulierte Ringstruktur von **5a-c** wird durch spektroskopische Untersuchungen gestützt. Eine PH-Absorption tritt in den IR-Spektren von

**5a–c** nicht auf, erwartungsgemäß sind jedoch die intensiven Banden für  $\nu$  C=O bei 1720–1730  $\text{cm}^{-1}$  und für  $\nu$  C–O–C im Bereich von 1100  $\text{cm}^{-1}$  nachweisbar (**5c**:  $\nu$  C $\equiv$ N bei 2245  $\text{cm}^{-1}$ ). Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale erscheinen als verbreiterte Singulets, die bei  $^1\text{H}$ -entkoppelten Messungen in zwei (**5a, b**) bzw. drei Signale (**5c**) aufspalten. Als Ursache hierfür kann die Existenz von Stereoisomeren angenommen werden (Einzeldaten s. Tab. V). In den Massenspektren der cyclischen Ester **5a–c** konnten die jeweiligen Molekülpeaks von mittlerer Intensität gefunden werden (**5a**:  $m/e$  194  $\text{M}^+$ ; **5b**:  $m/e$  200  $\text{M}^+$ ; **5c**:  $m/e$  171  $\text{M}^+$ ). Die Fragmentierung der Heterocyclen ist gekennzeichnet durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Propen-Eliminierung (**5c**: zusätzlich Acrylnitril-Abspaltung), ausgewiesen durch die entsprechenden Massendifferenzen zwischen Molekülpeak und Fragmentpeak sowie durch Auftreten der Schlüsselbruchstücke bei  $m/e$  44  $\text{CO}_2^+$ ,  $m/e$  42  $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2^+$  und  $m/e$  53  $\text{NCCH=CH}_2^+$  (**5c**). Intensitätsstarke Fragmente sind  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ :  $m/e$  108;  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{P}^+$ :  $m/e$  114 und  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{P}^+$ :  $m/e$  85. Die relativ hohe Intensität der Bruchstücke  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ :  $m/e$  150,  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ :  $m/e$  156 und  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ :  $m/e$  127 deutet auf eine bevorzugte Kohlendioxid-Abspaltung. Bemerkenswert intensiv ist auch der Peak für das mesomeriestabilisierte Allylkation mit der Massenzahl 41.

Aus den 1.3-Oxophosphorinan-2-onen lassen sich die üblichen P-Derivate herstellen. Die Umsetzung von **5a** mit  $\text{CH}_3\text{I}$  liefert das farblose, kristalline Methiodid **6a**. Schwefel oxidiert **5a**, im Gegensatz zu den Mono- und Dialkoxycarbonylphosphanen [1], zum entsprechenden P-Sulfid **7a**.



Es gelingt nicht, **7a** kristallin zu isolieren. Ursache hierfür ist offensichtlich die Existenz eines Isomerengemisches. Das protonenrauschentkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **7a** rechtfertigt diese Annahme durch das Auftreten von zwei Signalen bei  $\delta = 30.9$  und  $30.1$  ppm (s. exp. Teil).

Die Reduktion von 3-Phenyl-1.3-oxophosphorinan-2-on (**5a**) mit  $\text{LiAlH}_4$  führt zur Spaltung der

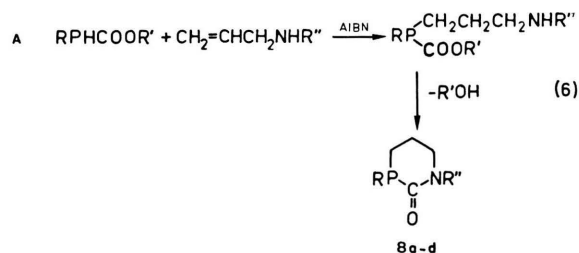
P–C=O-Bindung. Ausweislich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren verläuft die Reaktion nicht einheitlich. Hauptprodukt nach Aufarbeitung und Destillation des Reaktionsansatzes ist jedoch (3-Hydroxypropyl)-phenylphosphan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  [7], welches sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch ein Dublett mit der chemischen Verschiebung von  $\delta = -44.6$  ppm [ $J(\text{P--H}) = 209$  Hz] zu erkennen gibt. Im Massenspektrum (20 eV) wird bei  $m/e$  168 der Molekülpeak ( $\text{M}^+$ , 100%, Basispeak) gefunden. Die Fragmentierung ist durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung und Propen-Eliminierung sowie durch das Auftreten des Schlüsselbruchstückes ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ , 50%) bei  $m/e$  108 charakterisiert.

### Darstellung von 1.3-Azaphosphorinan-2-onen

Die erfolgreiche Synthese der 1.3-Oxophosphorinan-2-one legte nahe, Monoalkoxycarbonylphosphane,  $\text{RPHCOOR}'$  [1], radikalisch an Allylamin und N-Methyl-allylamin zu addieren und nachfolgend eine intramolekulare Aminolyse unter Bildung cyclischer Carbamoylphosphane zu versuchen. Ein zweiter Weg zu cyclischen Carbamoylphosphanen könnte die primäre Aminolyse der Estergruppierung der Monoalkoxycarbonylphosphane mit Allylaminen zum kettenförmigen Carbamoylphosphan und die anschließende intramolekulare radikalische Addition der PH-Funktion an die endständige C=C-Bindung sein.

Beide Verfahren führen zum Ziel und damit zur Darstellung von 1.3-Azaphosphorinan-2-onen.

In Benzol reagieren äquimolare Mengen Monoalkoxycarbonylphosphane und Allylamine in Gegenwart des Radikalbildners AIBN nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß zu den P,N-Heterocyclen **8a–d** gemäß Gl. (6).



S	a	b	c	d
R	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{--}$
R'	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_2\text{H}_5$
R''	H	$\text{CH}_3$	H	H

Die 1.3-Azaphosphorinan-2-one **8a,d** sind farblose Verbindungen, wobei lediglich **8d** in kristalliner Form gewonnen wurde. **8a** konnte nur als amorpher Festkörper erhalten werden. Während **8e** aus dem Reaktionsgemisch bislang nicht isoliert werden konnte, ist **8b** eine destillierbare Flüssigkeit. Bei den Versuchen zeigte sich, daß bei Einsatz der Methyl- und Ethylester RPHCOOR' (R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) die zum Ringschluß führende intramolekulare Aminolyse der Estergruppe unter R'OH-Eliminierung praktisch quantitativ verläuft. Diese Beobachtung findet im Falle der Anwendung des *n*-Butylesters (R' = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) keine Bestätigung. Vermutlich ist die Cyclisierung aus sterischen und energetischen Gründen behindert.

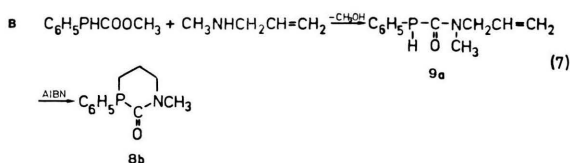
In den Infrarot-Spektren von **8a,b,d** fehlt die PH-Bande bei 2300–2310 cm<sup>-1</sup>, während die starken Absorptionen im Bereich von 1610–1630 cm<sup>-1</sup> der Amid-I-Bande zuzuordnen sind. Für **8a,d** ist die NH-Valenzschwingung im Bereich von 3100–3250 cm<sup>-1</sup> und für **8d** außerdem die C≡N-Absorption bei 2240 cm<sup>-1</sup> nachzuweisen.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zeigen die Resonanzsignale als verbreiterte Singulets, die im protonenrauschentkoppelten Spektrum aufspalten (Stereoisomere), Einzeldaten s. Tab. VI (**8e**: δ(<sup>31</sup>P) = –25,9 ppm, benzolische Reaktionslösung).

Die Massenspektrometrie der 1.3-Azaphosphorinan-2-one **8a–d** gestattet mühelos die Ermittlung der Molmasse durch Auffinden der Molekülionenpeaks von hoher Intensität (**8a**: *m/e* 193 M<sup>+</sup>, 100%,

Basispeak; **8b**: *m/e* 207 M<sup>+</sup>, 100%, Basispeak; **8e**: *m/e* 199 M<sup>+</sup>, 20%, Substanzgemisch; **8d**: *m/e* 170 M<sup>+</sup>, 76%. Die Abbaureaktionen von **8a,e,d** sind durch bevorzugte CO-Abspaltung, sowie HCN- und CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>-Eliminierung entsprechend der Interpretation der (M–X)-Ionen und durch das Auftreten der jeweiligen Schlüsselbruchstücke (**8d**: zusätzlich Acrylnitril-Abspaltung) gekennzeichnet. Fragmente mittlerer Intensität sind die RP-Ionen. Wegen der chemischen Struktur von **8b** verläuft hier der Zerfall des Moleküls über eine Methylisocyanat-Abspaltung (CH<sub>3</sub>N=C=O) und nachfolgende Propen-Eliminierung (*m/e* 150, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, 49%; *m/e* 108, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P<sup>+</sup>, 26% bei 20 eV-Aufnahme).

Längeres Erhitzen von äquimolaren Mengen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PHCOOCH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> in Benzol unter Rückfluß führt zur Aminolyse des Esters und zur Bildung des Carbamoylphosphans **9a** entsprechend Gl. (7). Mit Hilfe von AIBN gelingt nachfolgend die Ringschlußreaktion durch intramolekulare radikalische Addition der PH-Funktion an die C=C-Bindung.



Das nicht isolierte Zwischenprodukt **9a** hat in benzolischer Lösung eine chemische Verschiebung

Tab. VI. 3-Phenyl(2-cyanoethyl)-1.3-azaphosphorinan-2-one (**8a, b, d**).

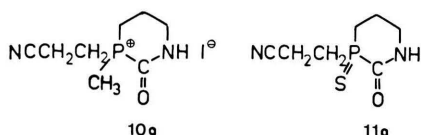
Verf.	Ausgangssubstanzen Phosphan [g]	Allylamin [g]	Sdp. °C/Torr Schmp. °C	Ausb.[g] (%d.Th.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysen [%]	Ber./Gef.	<sup>31</sup> P-NMR δ [ppm] ( <sup>1</sup> H-entkopp.)
						C H N P		
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 7,2	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> 2,3	ab 75	7,0 (91,3)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NOP (193,19)	62,17 6,26 7,25 16,03 61,66 6,16 7,03 15,70	16,03	—30,9 (s) <sup>a</sup> {—30,9 (95%) —31,2 (5%)
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCOOCH <sub>3</sub> 7,3	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> 3,1	133–135/ 0,3	5,6 (62,2)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NOP (207,21)	63,76 6,81 6,76 14,95 63,40 6,67 6,91 14,89	14,95	—19,0 (s) {—18,7 (70%) —21,8 (30%)
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PHCOOCH <sub>3</sub> 6,4	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> 2,7		4,3 (53,7)				
1	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 6,9	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> 2,5	84–85	6,6 (89,0)	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OP (170,15)	49,41 6,52 16,46 18,20 49,71 6,63 16,15 18,32	18,20	—40,0 (s) <sup>a,b</sup> —40,0 <sup>b</sup> —40,6 (s) <sup>c</sup> {—39,8 (15%) —40,4 (70%) —41,1 (15%)

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; <sup>b</sup> umkrist.; <sup>c</sup> nicht umkrist.

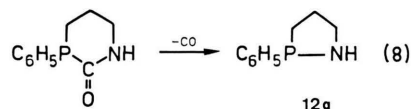
von  $\delta(^{31}\text{P}) = -46,0$  ppm (Dublett,  $J(\text{P-H}) = 226$  Hz). Anhand der  $^{31}\text{P}$ -Signalintensitäten wurde der Umsetzungsgrad zu 80% ermittelt. Auf diesem Weg dargestelltes **8b** wurde, wie bereits oben beschrieben, destillativ gereinigt und ist analytisch mit dem o.g. Produkt identisch, s. Tab. VI.

Während  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PHCOOC}_2\text{H}_5$  mit N-Methylallylamin noch zu etwa 20% der Aminolyse unterliegt, verhält sich  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PHCOOC}_4\text{H}_9$  gegenüber Allylamin resistent, so daß weitere Cyclisierungen nicht möglich waren.

Mit Methyljodid bildet **8d** das quartäre Phosphoniumsalz **10a**, Schwefel-Addition führt zum P-Sulfid **11a**.



Der Versuch, das 1.3-Azaphosphorinan-2-on **8a** auf destillativem Wege zu reinigen bzw. zu kristallisieren, brachte ein überraschendes Ergebnis. Das Destillat der unter Zersetzung verlaufenden Vakuum-Destillation erwies sich als das vom Autor bereits 1969 auf anderen Wegen synthetisierte 1.2-Azaphospholan **12a** [8], Gl. (8).



**12a** wird als farblose Flüssigkeit in 30-proz. Ausbeute erhalten und zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Lösungsmittel: Benzol) ein verbreitertes Singulett mit  $\delta(^{31}\text{P}) = 40,0$  ppm ( $^1\text{H}$ -entkoppelt:  $\delta_1(^{31}\text{P}) = 39,9$  ppm (70%),  $\delta_2 = 42,9$  ppm (30%), Stereoisomere).

Im Massenspektrum ist bei  $m/e$  (165  $\text{M}^+$ , 100% (Basispeak)) der Molpeak zu finden, die Fragmentierung (70 eV-Aufnahme) ist gekennzeichnet durch HCN-Abspaltung und Ethen-Eliminierung ( $m/e$  136  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_2\text{CH}_2^+$ , 52%;  $m/e$  108  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ , 49%).

### Experimentelles

Mit Fourier-NMR-Spektrometern WP 80 (32,3 MHz) und WP 60 (24,3 MHz) der Fa. Bruker Physik AG, Karlsruhe, wurden die  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanz-Untersuchungen ausgeführt, wobei teilweise mit Protonenrauschentkopplung gemessen wurde.

Chemische Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$  in ppm nach tieferem Magnetfeld sind mit positivem Vorzeichen angegeben. Als externer Standard diene 85-proz. wäßrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer 711 der Fa. Varian-MAT, Bremen, bei variabler Ionisierungsenergie (20 und 70 eV) und Auflösung 1000 durchgeführt.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diene ein Spektrometer 283 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen/Bodensee. Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilm und Feststoffe in Verreibung mit Nujol zwischen NaCl-Scheiben untersucht.

Alle Operationen wurden in einer Argon-Atmosphäre und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt.

Cyclohexyl- und Phenylphosphan sind nach Standardvorschrift [9, 10] synthetisiert. 2-Cyanoethylphosphan über den Handel bezogen (Hersteller: Strem Chemicals Inc., Newburyport/USA) und vor Verwendung auf Reinheit geprüft ( $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$  1:1):  $\delta = -137,2$  ppm (t),  $J(\text{P-H}) = 197$  Hz) worden.

### Darstellung der Monoalk(allyl)oxycarbonylcyclohexyl(phenyl,2-cyanoethyl)phosphane (**1a-e**)

Etwa 0,1 bis 0,2 mol primäres Phosphan, überschüssiges  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei) und 100 ml abs. Benzol werden in einem 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Nach Siedebeginn des Gemisches wird unter Rühren die in 50 ml abs. Benzol gelöste äquimolare Menge Chlorkohlensäureester zugetropft und danach 6 h unter Rückfluß erhitzt. Vom Reaktionsgemisch wird nach Erkalten mittels G-4-Glasfritte/Kieselgur das Festprodukt abgetrennt, der  $\text{KCl}/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Rückstand mehrmals mit Benzol gewaschen und das erhaltene farblose, klare Filtrat destilliert. Nach der Entfernung des Benzols wird der verbleibende flüssige Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält neben nicht umgesetztem Phosphan als höhersiedende Fraktion **1a-e**, Einzeldaten s. Tab. I. (**1a, b, e** sind als Reinsubstanz nur kurze Zeit stabil und bilden dann Oligomere. In benzolischer Lösung wird dieser Prozeß verlangsamt.)

### Darstellung der Dialkoxycarbonyl-2-cyanoethylphosphane (**2c, d**)

Analog der vorstehenden Vorschrift werden in Anwesenheit von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1 bis 0,2 mol in Benzol gelöstes Phosphan mit Chlorkohlensäureester im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung resultieren drei Fraktionen: Phosphan, **1c, d** sowie **2c, d** (Einzeldaten s. Tab. II).

### Darstellung der gemischten Dialkoxycarbonylcyclohexyl(phenyl,2-cyanoethyl)phosphane (**3a-e**)

In einem 100-ml-Zweihalskolben werden im Überschuß  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , etwa 0,03 bis 0,05 mol Monoalkoxycarbonylphosphan,  $\text{RPHCOOR}'$ , und 20% Über-

schoß (bezogen auf die berechnete stöchiometrische Menge) an Chlorkohlensäureester,  $\text{ClCOOR''}$ , in 50 ml abs. Benzol suspendiert bzw. gelöst und bei ständigem Rühren 20 h unter Rückfluß erwärmt. Wie für **1a-e** und **2c,d** beschrieben, werden die Reaktionsgemische danach filtriert und destilliert, wobei nach Fraktionierung im Vakuum nicht umgesetztes Monoalkoxycarbonylphosphan und **3a-c** erhalten werden.

Als vorteilhaft im Sinne einer Ausbeuteerhöhung von **3a-c** erweist sich das Arbeiten unter Verzicht auf das Lösungsmittel Benzol. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{RPHCOOR'}$  und  $\text{ClCOOR''}$  (20% Überschuß), wird hierbei 8 h unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, anschließend mit Benzol aufgenommen, filtriert und destilliert. Die Umsetzung der Reaktionspartner ist nahezu quantitativ. Nach Destillation im Vakuum werden **3a-c** als farblose, ölige und luftempfindliche Flüssigkeiten erhalten (Einzeldaten s. Tab. III).

#### *Darstellung der Dialkoxycarbonyl-cyclohexyl-(phenyl,2-cyanoethyl)phosphan-methiodide (4a-c)*

Ca. 0,02 mol **3a-c** in 50 ml abs. Xylol versetzt man mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{I}$  und erhitzt unter Rühren 20–30 h unter Rückfluß zum Sieden. Die abgeschiedenen Kristalle werden durch Filtration über eine Glasfritte isoliert, mehrmals mit abs. Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man gewinnt **4a-c** als feine, farblose Kristalle (**4c** nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), die sich gut in  $\text{H}_2\text{O}$ , niederen Alkoholen und stark polaren organischen Lösungsmitteln ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , DMSO, DMF), weniger gut in Aceton und chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen. In Ether, Kohlenwasserstoffen und Aromaten hingegen sind die Methiodide unlöslich (Einzeldaten s. Tab. IV).

#### *Synthese der 3-Phenyl(cyclohexyl,2-cyanoethyl)-1.3-oxophosphorinan-2-one (5a-c)*

Unmittelbar nach der Destillation werden etwa 0,1 mol Monoallyloxycarbonylphosphan (**1a,b,e**) mit 300 ml abs. Benzol in einen 500-ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler überführt. Nach Versetzen mit ca. 0,5 g Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN) wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Benzol wird anschließend abdestilliert, der ölige Rückstand mit Ether aufgenommen, von etherunlöslichen Anteilen durch Filtration befreit, und im Vakuum destilliert (unter teilweiser Zersetzung wegen oligomerer Bestandteile). Zur Reinigung der erhaltenen farblosen bis hellgelben Flüssigkeit wird nochmals eine Vakuum-Destillation durchgeführt. Die 1.3-Oxophosphorinan-2-one (**5a-c**) sind luftempfindliche, farblose, ölige Flüssigkeiten, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, nicht hingegen in Wasser (Einzeldaten s. Tab. V).

#### *3-Phenyl-1.3-oxophosphorinan-2-on-methiodid (6a)*

2,2 g **5a** werden in 30 ml abs. Benzol mit überschüssigem Methyljodid 4 h unter Rückfluß erwärmt. Vom abgeschiedenen Öl wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der resultierende amorphe Festkörper unter Rühren in Ether suspendiert, filtriert und aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Ausbeute: 2,3 g (59% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 178–181 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{IO}_2\text{P}$  (336,11)

Ber.	C 39,31	H 4,20	I 37,75	P 9,22,
Gef.	C 39,98	H 3,99	I 38,54	P 9,34.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta = 27,6$  ppm (s).

MS (70 eV): kein  $\text{M}^+$ ;  $m/e$  128  $\text{HI}^+$ , 100%, Basispeak;  $m/e$  123  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCH}_3^+$ , 70%.

**6a** löst sich in Wasser, Alkoholen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , DMSO, DMF, ist unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen und wird bei längerer Lichteinwirkung gelb (Zers. unter Iod-Ausscheidung).

#### *3-Phenyl-1.3-oxophosphorinan-2-on-P-sulfid (7a)*

Zu 2,2 g **5a** in 30 ml Benzol gibt man 0,36 g Schwefel und erhitzt die Komponenten 8 h unter Rückfluß. Das nach Entfernung des Benzols zurückbleibende Öl wird mit Ether versetzt und **7a** als amorpher Feststoff isoliert, der nicht kristallisiert (Isomerengemisch). Ausbeute: 1,3 g (52% d. Th.), Schmelzintervall (ab 75 °C).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PS}$  (226,23)

Ber.	C 53,09	H 4,90	P 13,69	S 14,17,
Gef.	C 53,58	H 4,94	P 13,41	S 14,43.

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 30,2$  ppm (s), ( $^1\text{H}$ -entkopp.):  $\delta_1 = 30,9$  ppm (45%),  $\delta_2 = 30,1$  ppm (55%).

MS (70 eV):  $m/e$  226  $\text{M}^+$ , 33%;  $m/e$  140  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}^+$ , 100%, Basispeak;  $m/e$  63  $\text{PS}^+$  55%.

**7a** ist löslich in Aceton, Methylenchlorid, Alkohol, Benzol, Nitromethan und unlöslich in Wasser und Ether.

#### *Synthese der 3-Phenyl(2-cyanoethyl)-1.3-azaphosphorinan-2-one (8a,b,d)*

Verf. A: In einem 250-ml-Zweihalskolben werden etwa 0,05 mol Monoalkoxycarbonylphosphan [**1**] und die äquimolare Menge Allylamin in 150 ml abs. Benzol vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 g AIBN wird 12–24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Filtration werden in Benzol ungelöste Anteile abgetrennt und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. **8a,d** werden wiederholt i. Vak. unter gelindem Erwärmen im Wasserbad (50 °C) von flüchtigen Anteilen getrennt und bleiben als amorphe Feststoffe zurück. Umkristallisieren von 2,0 g **8d** aus wenig Benzol und anschließendes Kühlen im Eisbad liefert nach Filtration, Waschen



mit Ether und Trocknen 0,7 g farblose Kristalle. **8b** wird im Vakuum destilliert und als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten (nach längerem Aufbewahren beginnende Kristallisation), Einzeldaten s. Tab. VI.

Verf. B: Äquimolare Mengen von ca. 0,05 mol  $C_6H_5PHCOOCH_3$  und N-Methyl-allylamin werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und 12 h unter Rückfluß erwärmt. Im Anschluß an diese Operation gibt man 0,5 g AIBN zum Reaktionsgemisch, setzt weitere 100 ml Benzol zu und erhitzt 3 h zum Sieden. Dann wird filtriert und **8b** destillativ isoliert und gereinigt.

Die Verbindungen **8a, b, d** lösen sich in Benzol, Methylenchlorid, Alkoholen, Essigester, Aceton u. a. polaren Lösungsmitteln, nicht dagegen in Petrol-ether und Ether (**8d** ist wasserlöslich).

*3-(2-Cyanoethyl)-1.3-azaphosphorinan-2-on-methiodid (10a)*

1,2 g **8d** in 30 ml abs. Benzol werden im Überschuß mit  $CH_3I$  versetzt und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Benzol abdestilliert und der hinterbliebene Feststoff aus wenig  $CH_3OH$  umkristallisiert. Ein Teil des Produktes liegt als nicht kristallisierbares, viskoses Öl vor, von dem abdekantiert werden kann. Nach Kühlung im Eisbad werden die abgeschiedenen farblosen Kristalle von der Lösung getrennt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,75 g (33% d.Th.) farblose Kristalle, Schmp. 145–147 °C.

$C_8H_{14}IN_2OP$  (312,09)

Ber. C 30,79 H 4,52 I 40,66 N 8,98 P 9,93,  
Gef. C 31,18 H 4,73 I 41,05 N 8,78 P 9,79.

$^{31}P$ -NMR ( $H_2O$ ):  $\delta = 11,8$  ppm (s).

MS (70 eV): kein  $M^+$ ,  $m/e$  128  $HI^+$ , 100%, Basispeak;  
 $m/e$  101  $NCCH_2CH_2PHCH_3^+$ , 24%.

**10a** ist löslich in Wasser, Alkoholen,  $CH_3NO_2$ , DMSO, DMF, unlöslich in Ether und Kohlenwasserstoffen.

*3-(2-Cyanoethyl)-1.3-azaphosphorinan-2-on-P-sulfid (11a)*

2,1 g **8d** und 0,40 g Schwefel werden in 30 ml abs. Benzol 8 h zum Sieden erhitzt. Der abgeschiedene Festkörper wird vom Benzol befreit, aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert, abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,0 g (40% d.Th.) farblose Kristalle. Schmp. 128–129 °C.

$C_7H_{11}N_2OPS$  (202,22)

Ber. C 41,58 H 5,48 N 13,85 P 15,32 S 15,86,  
Gef. C 41,61 H 5,49 N 13,85 P 15,43 S 15,98.

$^{31}P$ -NMR ( $CH_3NO_2$ ):  $\delta = 28,3$  ppm (s).

MS (70 eV):  $m/e$  202  $M^+$ , 67%;

$m/e$  149  $M^+ - CH_2 = CHCN$ , 100%, Basispeak;  
 $m/e$  63  $PS^+$  74%.

In Wasser, Alkoholen, Aceton, Essigester, Methylenchlorid u. a. polaren Lösungsmitteln ist **11a** löslich, nicht hingegen in Ether und Petrolether.

Herrn Dr. W. Rozdzinski, Inst. f. org. Chemie d. Univ. Stuttgart, sei sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren und anregende Diskussionen gedankt. Der Heerdt-Lingler-Stiftung, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

- [1] R. Thamm und E. Fluck, Z. Naturforsch. **36b**, 910 (1981).
- [2] K. Sasse in HOUBEN-WEYL, Meth. d. org. Chemie, Bd. XII/1, S. 25, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963.
- [3] F. W. Stacey und J. F. Harris in Organic Reactions, Vol. 13, S. 218 und 350, John Wiley & Sons, New York-London 1963.
- [4] R. P. Welcher und N. E. Day, J. Org. Chem. **27**, 1824 (1962).
- [5] G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, Tetrahedron Lett. **1970**, 645.
- [6] K. Issleib, Kr. Mohr und H. Sonnenschein, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 266 (1974).
- [7] B. A. Arbuzov, G. M. Vinokurova, I. A. Aleksandrova und S. G. Fattakhov, Nekotorye Vopr. Organ. Khim., Sb. (Kazansk. Univ.) **1964**, 244; C. A. **65**, 3900a (1966).
- [8] R. Thamm, Diplom-Arbeit, Univ. Halle/S. (1970); H. Oehme und R. Thamm, Z. Chem. **11**, 262 (1971); H. Oehme und R. Thamm, J. Prakt. Chem. **315**, 526 (1973); R. Thamm, Dissertation, Univ. Halle/S. 1973.
- [9] F. Pass und H. Schindlbauer, Monatsh. Chem. **90**, 148 (1959).
- [10] R. C. Taylor, R. Kolodny und D. B. Walters, Synth. Inorg. Met.-org. Chem. **3**, 175 (1973).