PH-Triazaphosphorine

⁶ A. SCHMIDPETER u. H. ROSSKNECHT, Z. Naturforsch. **26b**, 81 [1971].

Darstellung

In dieser Situation war es wichtig, ein Ringsystem mit einem PNH/PHN-Ringbaustein in die Prototropieuntersuchung einzubeziehen, das in der Phosphazenenform ebenfalls grundsätzlich die Möglichkeit cyclischer Delokalisation bietet, in dem der Stickstoff aber keinen weiteren Phosphor zum Nachbarn hat (der in seinem Einfluß womöglich einer Phosphinyl- oder Phosphorylgruppe verglichen werden könnte). An seiner Stelle kam sp^2 -Kohlenstoff in Betracht, der zur Minderung seiner Akzeptorfähigkeit überdies noch einen elektronenliefernden exocyclischen Rest tragen konnte.

Zur Synthese eines solchen Ringsystems bot sich in Anlehnung an die Darstellung von **2** die Umsetzung eines Biguanids mit einem Diphenyl-alkylphosphonit an.

Tatsächlich läuft beim Erwärmen des Komponentengemisches im Vakuum eine Reaktion im gewünschten Sinne ab. Aus den Spektren der Produkte (ν_{PH} bei 2300 cm^{-1} , J_{PH} um 505 Hz , vgl. Tabelle) geht hervor, daß auch hier über die Stufe des Phosphazans (**3**) hinweg das Phosphazen (**4**) entsteht. Die erhaltenen Verbindungen sind somit als 4,6-Diamino-1,3,5,2-triazaphosphorine⁷ anzusprechen und können von Melaminen durch Ersetzen eines >C-NH_2 -Ringglieds durch $\text{>P}<\begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ hergeleitet werden. In den untersuchten Beispielen steht X für einen Methyl- oder Äthylrest, R¹ und R² für Wasserstoff oder einen Methylrest, R² auch für einen Arylrest.

Die Reaktionsprodukte kennzeichnet ihre geringe Neigung zu kristallisieren. Sie sind deshalb auch schwierig völlig phenolfrei zu erhalten. Das pulvrig anfallende 2-Methyl-4,6-diamino-triazaphosphorin (**4 a**) kann im Vakuum zu farblosen Nadeln subli-

miert werden, die 4-Amino-6-dimethylamino-triazaphosphorine (**4 b, c**) destillieren als hochviskoses, stark lichtbrechendes Öl, das zu einem Glas erstarrt, die 4-Amino-6-anilino-triazaphosphorine (**4 d, e, f**) sind nicht mehr destillierbar. In aprotischen organischen Solventien lösen sich die Verbindungen mit der Zahl der Substituenten in der 6-Aminogruppe zunehmend besser: **4 a** < **4 d, e, f** < **4 b, c**. Sie scheiden sich beim Abkühlen der heißgesättigten Lösung daraus jedoch stets amorph ab. Glasiges **4 c** wird unter Benzol langsam kristallin. **4 a, b** lösen sich leicht in Wasser. Auf Zusatz von Aceton kristallisieren sie daraus sehr rein als Dihydrate.

Reaktionen

Das phosphorgebundene Proton eines Triazaphosphorins (**4**) liefert auch in wäßriger oder methanolischer Lösung ein eigenes Signal, tauscht also nicht sehr rasch mit den Lösungsmittelprotonen aus. Noch deutlicher geht die geringe Beweglichkeit des Protons aus den Austauschversuchen an **4 b** mit D₂O hervor. Weder bei 20 noch bei 60°, weder im neutralen, noch im alkalischen oder sauren Bereich (NaOD, pH 13 bzw. D₃PO₄, pH 4) ließ sich im Verlauf einiger Tage eine Deuterierung spektroskopisch nachweisen. Behandelt man jedoch das glasig erstarrte Destillat direkt mit D₂O, so erhält man ein Gemisch der PH- und PD-Form (vgl. ³¹P-NMR-Spektrum, Abb. 1).

Abb. 1. ³¹P-NMR-Spektrum eines Gemisches von 2-Hydrogen- und 2-Deutero-2-methyl-4-amino-6-dimethylamino-1,3,5,2-triazaphosphorin (in D₂O, Standard H₃PO₄, Seitenbandfrequenz 2016 Hz, Meßfrequenz 40,48 MHz).

⁷ Bislang sind am Phosphor phenyl-,⁸ phenoxy-,⁹ chlor-¹⁰ und aminosubstituierte¹¹ 1,3,5,2-Triazaphosphorine beschrieben worden.

Obwohl so wenig des Prototropen **3** (oder der beiden anderen möglichen NH-Prototropen) mit **4** im Gleichgewicht stehen, daß es spektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann, und trotz der offenbar geringen Mobilität des Protons geht **4** Reaktionen mit Elektrophilen ein, die ihren Weg über **3** nehmen. Dazu gehören diejenigen mit Carbonylverbindungen und CCl_4 .

4b reagiert mit Chloral momentan, mit Acetaldehyd und Aceton rasch zu 2-(α -Hydroxyalkyl)-triazaphosphorinen (**5**), mit Pinakolin, Dimethylacetamid, Methyl- und Phenylacetat ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 , OC_6H_5) dagegen nicht mehr¹².

Die Umsetzungen wurden anhand des ^1H -NMR-Spektrums verfolgt, **5c** wurde auch kristallin isoliert. Durch Erwärmen mit Wasser wird **5c** wieder in die Komponenten gespalten; umgekehrt addiert auch das **4b**-Dihydrat Aceton nicht.

CCl_4 überführt **4c** glatt in die Chlorverbindung **6**, aus der durch nukleophile Substitution am Phosphor weitere Triazaphosphorin-Derivate, z.B. das Methoxid **7**, zugänglich werden.

Die 2-Amino-triazaphosphorine erhält man am einfachsten, indem man **4** gleich in Gegenwart eines Aminüberschusses mit CCl_4 umsetzt, z. B.:

Von Nukleophilen werden die Triazaphosphorine (**4**) am Kohlenstoff angegriffen. So spalten **4b** und **4c** beim Stehen in wäßriger Lösung langsam Dimethylamin ab und beim Erwärmen der 6-Anilino-Verbindungen (**4d**) und (**4e**) mit Pyrrolidin und CCl_4 (s. o.) wird der Pyrrolidylrest nicht wie beabsichtigt in 2-, sondern in 6-Stellung eingeführt:

Ähnliche Reaktionen sind von substituierten Melaminen bekannt¹³.

Spektren

Die NMR-Spektren der Triazaphosphorine (Tabelle) sind vor allem durch die verschiedenen PH-Kopplungen gekennzeichnet. $^1J_{\text{PH}}$ hat mit 500–512 Hz die erwartete, auch bei den Cyclotriphosphazenen gefundene Größe². Aus dem $^1J_{\text{PH}}$ -Wert für **4b** ergibt sich durch Multiplikation mit dem Quotienten der magnetogyrischen Verhältnisse $\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}} = 0,1535$ $^1J_{\text{PD}}$ zu 78,5 Hz, in guter Übereinstimmung mit dem für das deuterierte **4b** gefundenen Wert. Ebenso geht $^3J_{\text{HPCH}} = 2,2$ Hz auf erwartungsgemäß $^3J_{\text{DPCH}} = 0,3$ Hz zurück. Die chemische Verschiebung

⁸ A. SCHMIDPETER u. J. EBELING, Angew. Chem. **79**, 534 [1967]; Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 565 [1967].

⁹ M. V. KOTILO, A. G. MATYUSHA u. G. I. DERKACH, J. gen. Chem. USSR **39**, 173 [1969].

¹⁰ M. BECKE-GOEHRING u. D. JUNG, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 233 [1970].

¹¹ A. SCHMIDPETER u. C. WEINGAND, Angew. Chem. **83**,

398 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 396 [1971].

¹² Untersuchungen von K. BLANCK. Sekundäre Phosphite zum Vergleich reagieren ohne Basenkatalyse nur mit Chloral. Hier ist der Anteil des Prototropen mit dreifach koordiniertem Phosphor demnach noch geringer.

¹³ s-Triazines and Derivatives, E. M. SMOLIN and L. RAPOPORT, Interscience Publishers, New York 1959.

des deuterierten Phosphors $\delta^{31}\text{P}(\text{D})$ liegt um 0,5 ppm höher als $\delta^{31}\text{P}(\text{H})$. Dieser Unterschied ist, da er aus einem Spektrum (vgl. Abb. 1) ermittelt wurde, als real anzusehen und als Isotopeneffekt zu verstehen¹⁴.

Allgemein liegt die Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ der 2-Hydrogen-triazaphosphorine (**4**) bei verhältnismäßig hohem Feld. Für alle Substitutionsprodukte **5** bis **9** liegt sie erheblich tiefer und zwar für die 2-Äthylstets tiefer als für die 2-Methyl-Verbindungen und für die 2-Aziridino- stets tiefer als für die 2-Pyrrolidino-Verbindungen¹⁵.

Im Massenspektrum von **4b** treten neben dem Signal des Molekülions ($m/e = 173$) die Signale der Bruchstücke 44, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ und 47, CH_3PH und der Molekülrümpfe $M - 15$ ($-\text{CH}_3$) und $M - 44$ ($-(\text{CH}_3)_2\text{N}$) hervor.

Versuchsbeschreibungen

2-Methyl-4.6-diamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (**4a**)

3,3 g Biguanid wurden mit 7,6 g $\text{CH}_3\text{P}(\text{OPh})_2$ bei 0,1 Torr in 30 Min. von 60° auf 170° erwärmt. Dabei destillierte Phenol aus dem Reaktionsgemisch ab. Zurück blieb **4a** als farbloses amorphes Pulver vom Schmp. 189–202°. Ausb. 4,5 g (95%). Bei 200–220° und 0,1 Torr wurde es sublimiert und in kleinen farblosen Nadeln, allerdings auch dann nicht ganz phenolfrei erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_5\text{P}$ (145,1)

Ber. für die Reinsubstanz C 24,83 H 5,56 N 48,27,

Ber. für einen Restgehalt von 0,08 Mol Phenol

je Mol **4a** C 27,38 H 5,60 N 45,88,
Gef. C 27,17 H 5,58 N 45,85.

Nach dem Lösen in wenig Wasser und Zusatz von Aceton kristallisierte **4a** als Dihydrat in langen Nadeln oder großen sechseckigen Plättchen vom Schmp. 172–174°.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_5\text{P} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (181,1)

Ber. C 19,89 H 6,68 N 38,67.

Gef. C 19,94 H 6,66 N 38,70.

Das Wasser wird auch nach 5 Stdn. bei 50° und 0,1 Torr nicht abgegeben.

2-Methyl-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (**4b**)

5,35 g *N,N*-Dimethylbiguanid wurden mit 9,6 g $\text{CH}_3\text{P}(\text{OPh})_2$ bei 0,3 Torr 30 Min. auf 60°, dann in 10 Min. auf 100° und schließlich auf 150° erwärmt. Dabei destilliert **4b** in die auf ca. 80° erwärmte Vorlage, während das abgespaltene Phenol in einer an-

schließenden Vorlage aufgefangen wurde. Beim Abkühlen erstarrte das Produkt zu einem Glas, das bei 40–50° erweicht. Ausb. 4,2 g (58%). Es wurde mehrfach bei etwa 0,1 Torr destilliert, ohne daß damit das Phenol restlos entfernt werden konnte.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_5\text{P}$ (173,2)

Ber. für die Reinsubstanz C 34,68 H 6,99 N 40,45,

Ber. für einen Restgehalt von 0,08 Mol Phenol

je Mol **4b** C 36,43 H 6,96 N 38,76,

Gef. C 37,22 H 6,94 N 39,45.

Mol.-Gew. 173 (massenspektrometrisch).

Nach Auflösen des glasigen **4b** in Wasser, Einengen der Lösung und Acetonzusatz kristallisiert das Dihydrat in farblosen Nadeln vom Schmp. 175–177° aus.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_5\text{P} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (209,2)

Ber. C 28,75 H 7,68 N 33,50,

Gef. C 28,79 H 7,95 N 33,38.

2-Äthyl-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (**4c**)

5,35 g *N,N*-Dimethylbiguanid wurden mit 10,7 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{OPh})_2$ bei 0,3 Torr zunächst 30 Min. auf 50–60°, dann in 10 Min. auf 100°, schließlich in 15 Min. auf 150° erhitzt und **4c** als stark lichtbrechendes, hochviskoses Öl in die auf 80° erwärmte Vorlage destilliert. Beim Abkühlen erstarrte das Produkt glasartig, mehrere Tage mit Benzol überschichtet kristallisierte es in kleinen farblosen Nadeln vom Schmp. 86–88°. Ausb. 5,6 g (72%).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_5\text{P}$ (187,2)

Ber. C 38,50 H 7,74 N 37,42,

Gef. C 38,85 H 8,03 N 37,50.

Mol.-Gew. 199 (osmometrisch in CHCl_3).

2-Methyl-4-amino-6-anilino-, -p-toluidino- und -p-chloranilino-1.3.5.2-triazaphosphorin (**4d, e, f**)

Äquimolare Mengen des Arylbiguanids und des Diphenyl-methylphosphonits wurden vermengt und 1,5 bis 2 Stdn. lang von 40 auf 85° ansteigend in einem Vakuum von 0,05 Torr erwärmt. Während dieser Zeit destillierten etwa 1,7 Mole Phenol je Mol Ausgangsverbindung in die Vorlage. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem Glas. Die Produkte wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert.

2-Methyl-2-(2-hydroxypropyl-2)-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (**5c**)

2,8 g frischdestilliertes **4b** wurden in Aceton gelöst. Beim Einengen der filtrierten Lösung kristallisierte **5c** in großen Spießen vom Schmp. 142–144° (Zers.). Ausb. 2,3 g (61%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_5\text{OP}$ (231,2)

Ber. C 41,55 H 7,85 N 30,29,

Gef. C 40,90 H 7,55 N 31,08.

¹⁴ E. FLUCK u. H. BINDER, Z. Naturforsch. **22b**, 805 [1967]; E. FLUCK, H. BÜRGER u. U. GOETHE, **22b**, 912 [1967].

¹⁵ A. SCHMIDPETER u. K. SCHUMANN, Z. Naturforsch. **25b**, 1364 [1970].

		4a	4c	4b	4b	6	5	8a
	R ¹	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	R ²	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	X	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
	Y	H	H	H	D	Cl	(CH ₃) ₂ COH	N(CH ₂) ₂
Lösungsmittel		H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	D ₂ O	D ₂ O	CH ₂ Cl ₂	Dioxan	CH ₂ Cl ₂
δ ¹ H [ppm]	PH	— 7,17(2·4)	— 7,47(2·3)	— 7,66(2·4)		— 2,34(m*)	— 1,22(2)	— 1,55(2)
	PCH ₂		— 1,73					
	PCH ₃	— 1,33(2·2)		— 1,55(2·2)	— 1,55(2·3)			
	POCH ₃							— 1,92(2)
	NCH ₂							
	CCH ₂							
	CCH ₃		— 1,08			— 1,27(m*)	— 1,00(2)	
	NCH ₃		— 2,97(2)	— 2,97(2)	— 2,97(br)	— 3,14(br)	— 2,72(br)	— 2,96(br)
	C ₆ H _{4,5}							
	NH		— 5,67(br)			— 5,88(br)	— 5,30(br)	
	OH						— 7,07(1)	
δ ³¹ P [ppm]		— 24,6(2·4)	— 37,5(2·m)	— 23,9(2·4)	— 23,4(3·4)	— 47,0(m)	— 53,1(m)	— 47,5(m)
J [Hz]	P(H,D)	508	502	512	77,5			
	PCH	14,0	14,2	14,0	14,5	17,0	13,5	16,0
	PCCH		20,8			24,8	14,5	
	P(N,O)CH							15,0
	(H,D)PCH	1,70	1,7(5)	2,2	0,3			
	PNCNCH		0,3	0,4		< 0,4	< 0,4	< 0,4
IR-Banden [cm ⁻¹]	ν _{PH}	2330	2300	2300				
	ν _{PN}	1140 ^a	1150	1150		1130	≈ 1140	1150
		1170 ^b						

Tab. 1. Spektren der 1.3.5.2-Triazaphosphorine. Die chemischen Verschiebungen sind gegen TMS bzw. H₃PO₄ gemessen ein verbreitertes Signal, (m) ein Multiplett, (m*) die Signale eines A₃B₂X-Spinsystems (J_{AB}/ν_0 , δ_{AB} um 0,15), aus denen die

2-Äthyl-2-chlor-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (6)

Die verdünnte benzolische Lösung von **4c** wurde langsam mit einem Überschuß CCl₄ in Benzol versetzt bis die exotherme Reaktion beendet war. Beim Abkühlen kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 230° (Sintern ab 180°). Ausb. 40 Prozent.

C₆H₁₃ClN₅P (221,5)

Ber. C 32,51 H 5,91 N 31,60,

Gef. C 32,15 H 6,30 N 31,48.

Mol.-Gew. 255 (osmometrisch in CHCl₃).

2-Äthyl-2-methoxy-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (7)

Eine kleine Probe **6** wurde in Benzol suspendiert und mit überschüssiger Natriummethylatlösung 10 Min. gerührt. Dann wurde die Suspension eingedampft und der Rückstand mit siedendem Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisierte **7** beim Eindampfen in kleinen farblosen Nadeln, die bei 0,1 Torr und 100° sublimiert wurden. Ausb. 62 Prozent. Schmp. 110–111°.

C₇H₁₆N₅OP (217,2)

Ber. C 38,71 H 7,42 N 32,24,

Gef. C 38,79 H 7,60 N 32,27.

Mol.-Gew. 218 (osmometrisch in CHCl₃).

2-Methyl-2-aziridino-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (8a)

In die Lösung von 4,8 g **4b** und 1 g Triäthylamin in 50 ml Benzol wurde unter Rühren bei 70° die Mischung von 3 g Triäthylamin, 1,2 g Aziridin und 4,5 g CCl₄ innerhalb 10 Min. eingetropft. Nach 15 Stdn. bei 20° wurde das Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte nach Zusatz von Pentan langsam. Schmp. 64–67°. Ausb. 1,9 g (30%).

C₇H₁₅N₆P (214,2)

Ber. C 39,25 H 7,06 N 39,23,

Gef. C 40,18 H 7,18 N 38,55.

Mol.-Gew. 243 (osmometrisch in CHCl₃).

2-Äthyl-2-aziridino-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (8b)

In die Lösung von 14,8 g **4c** und 2,5 g Triäthylamin in 60 ml Benzol wurde unter Rühren bei 70° die Mischung von 3,5 g Aziridin, 8,0 g Triäthylamin und 11,3 g CCl₄ innerhalb 30 Min. eingetropft. Nach 15 Stdn. bei 20° wurde der Rückstand abfiltriert und die Lösung eingedampft. Farblose Nadeln (Benzol), Schmp. 89–92°. Ausb. 30 Prozent.

8b	9a	9b	7	4d	4f	4e	10
CH ₃ CH ₃ C ₂ H ₅ N(CH ₂) ₂	CH ₃ CH ₃ CH ₃ N(CH ₂) ₄	CH ₃ CH ₃ C ₂ H ₅ N(CH ₂) ₄	CH ₃ CH ₃ C ₂ H ₅ OCH ₃	H C ₆ H ₅ CH ₃ H	H p-ClC ₆ H ₄ CH ₃ H	H p-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ H	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} (\text{CH}_2)_4$ CH ₃ H
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH
— 1,82(m*)	— 1,54(2)	— 1,73(m*)	— 1,76(m*)	— 7,20(2·4)	— 7,20(2·4)	— 7,22(2·4)	— 7,16(2·4)
			— 3,41(2)	— 1,27(2·2)	— 1,27(2·2)	— 1,24(2·2)	— 1,23(2·2)
— 1,93(2)	— 3,03(2·3)	— 3,05(2·3)					$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} - 2,65(\text{m})$
	— 1,82(m)	— 1,80(m)					
— 1,08(m*)		— 1,08(m*)	— 1,07(m*)			— 2,22(1)	
— 3,00(br)	— 3,02(2)	— 3,00(2)	— 3,04(2)				
— 5,62(br)		— 5,45(br)		— 7,32(m)	— 7,34(m)	— 7,14(m)	
—55,7(m)	—41,3(m)	—45,8(m)	—55,9(m)	—21,0(2·4)	—21,3(2·4)	—21,2(2·4)	—20,5(2·4)
17,0	15,5	16,0(?)	18,0(?)	501	504	500	504
20,2		19,3	20,5	14,5	14,5	14,4	
14,5	5,0	4,6	12,3				
< 0,4	0,3	0,3	0,45	1,90	1,85	1,87	
1150	1140	1140	1140	2293	2300	2293	2290
				1145	1145	1140	1115

und zu tieferem Feld hin negativ angegeben. In Klammern ist die erkennbare Signalmultiplizität angegeben. (br) bezeichnet Verschiebungen näherungsweise entnommen wurden. ^a bezieht sich auf das Dihydrat, ^b auf das solvutfreie Sublimat.

C₈H₁₇N₆P (228,2)

Ber. C 42,10 H 7,51 N 36,92,

Gef. C 41,75 H 7,64 N 36,76.

Mol.-Gew. 234 (osmometrisch in CHCl₃).

2-Methyl-2-pyrrolidino-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (9a)

Die Lösung von 3,2 g 4b und 2,8 g Pyrrolidin in 40 ml Benzol wurde unter Rühren langsam mit 30 g CCl₄ in 10 ml Benzol versetzt. Während der exothermen Reaktion schied sich Pyrrolidiniumchlorid als Öl ab, das bald kristallisierte und abfiltriert wurde. Beim Einengen des Filtrats kristallisierte 9a in farblosen Blättchen vom Schmp. 164–166° (Cyclohexan). Ausb. 1,6 g (36%).

C₉H₁₉N₆P (242,3)

Ber. C 44,62 H 7,90 N 34,69,

Gef. C 44,85 H 7,74 N 34,63.

Mol.-Gew. 245 (osmometrisch in CHCl₃).

2-Äthyl-2-pyrrolidino-4-amino-6-dimethylamino-1.3.5.2-triazaphosphorin (9b)

Zur Lösung von 3,6 g 4c und 2,8 g Pyrrolidin in 40 ml Benzol wurde unter Rühren 3,0 g CCl₄ in 10 ml Benzol getropft. Das abgeschiedene Pyrrolidiniumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Cyclohexan zu farblosen Würfeln vom Schmp. 111–113° umkristallisiert. Ausb. 1,9 g (39%).

C₁₀H₂₁N₆P (256,3)

Ber. C 46,86 H 8,26 N 32,79,

Gef. C 46,92 H 8,46 N 32,69.

Mol.-Gew. 251 (osmometrisch in CHCl₃).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, den Süddeutschen Kalkstickstoff-Werken für einige Biguanide und Herrn Dipl.-Chem. K. SCHUMANN für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.