Reaktionen des 2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazins

Reactions of 2,2,4,4,6-Pentachloro-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine

E. FLUCK und E. SCHMID

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **32b**, 254–256 [1977]; eingegangen am 21. Oktober 1976)

Synthesis, NMR, Amino Derivatives of 2,4-Diphospha-1,3,5-s-triazine

2,2,4,4,6-Pentakisdimethylamino-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine (**2**), 2,2,4,4-tetrachloro-6-diethylamino-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine (**4**), and 2,2,4,4,6-pentakisäthyleneimino-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine (**5**) were synthesized by reacting 2,2,4,4,6-pentachloro-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine (**1**) with the corresponding amines. The products are characterized by their NMR spectra. Attempts to react **1** with alkylation and arylation reagents are described.

In einer früheren Notiz¹ hatten wir die Synthese des 2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazins (**1**) mitgeteilt. Im folgenden wird über das Verhalten dieser Verbindung gegenüber verschiedenen Aminen und Alkylierungs- bzw. Arylierungsmitteln berichtet. Insbesondere war die Frage zu klären, ob die C-Cl- und P-Cl-Bindungen eine abgestufte Reaktionsfähigkeit zeigen. Ausgehend von der leichten Substituierbarkeit der Chloratome in Cyanurchlorid durch Dimethylaminogruppen, die bei der Reaktion mit Dimethylamin schon unter Eiskühlung eintritt², und der viel langsamer und erst bei der Temperatur von siedendem Chloroform ablaufenden Substitution in cyclischen Phosphor-nitridchloriden³, war zu erwarten, daß bei der Umsetzung von **1** mit Dimethylamin eine stufenweise Substitution zu erreichen sein würde. Tatsächlich entsteht jedoch beim Einleiten von Dimethylamin in eine Lösung von **1** in Chloroform in stark exothermer Reaktion 2.2.4.4.6-Pentakisdimethylamino-2,4-diphospha-1.3.5-s-triazin (**2**). Das Reaktionsprodukt, farblose, bei 77 °C schmelzende Kristalle, ist identisch mit dem von SCHMIDPETER und SCHINDLER⁴ durch die Umsetzung von **3** mit überschüssigem Dimethylamin im Bombenrohr erhaltenen Produkt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

Im Gegensatz zur Reaktion von **1** mit Dimethylamin beobachtet man bei der analogen Umsetzung mit Diäthylamin die erwartete Teilsubstitution. Setzt man **1** bei 0 °C in Äther mit Diäthylamin um, so entsteht nach Gl. (1)

ausschließlich 2.2.4.4-Tetrachlor-6-diäthylamino-2,4-diphospha-1.3.5-s-triazin (**4**). Das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** besteht aus einem scharfen Resonanzsignal, dessen Verschiebung $\delta^{31}\text{P} = -36,4$ ppm beträgt. Die chemische Verschiebung der Verbindung **4** ist damit nahezu gleich groß wie die der Verbindung **1** ($-36,9$ ppm¹). Im ¹H-NMR-Spektrum verursachen die Methylen- und Methylprotonen ein Quartett und ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 4:6. **4** hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Kristalle erweichen ab 79 °C und zerfließen vollends bei 134 °C.

Auf analoge Weise wie in Cyanurchlorid alle Chloratome durch die Äthyleniminogruppe zu dem gegen Rattencarcinome wirksamen „Persistol

Ho 11193“ oder „Tretamin“^{2,5} oder in trimerem Phosphornitridechlorid zu dem Insektensterilans „Apholat“^{6,7} substituiert werden können, lassen sich auch in **1** alle Chloratome gegen Äthylenimino-Gruppen austauschen. Die Reaktion zwischen **1** und Aziridin wird in Gegenwart von Triäthylamin durchgeführt, um den gebildeten Chlorwasserstoff abzufangen. Die exotherm verlaufende Reaktion führt zu einem Produkt, aus dem in geringer Menge die erwartete Verbindung **5** isoliert werden kann. **5** bildet farblose Kristalle, die bei 119 °C schmelzen.

Abb. 1. ³¹P-NMR-Spektrum von **5**.

Das in Abb. 1 gezeigte ³¹P-NMR-Spektrum von **5** ist von höherer Ordnung. Es kann durch Protonen-entkopplung auf ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta^{31\text{P}} = -44,7$ ppm reduziert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abb. 2 wiederge-

Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von **5**.

geben. Die an Phosphor gebundenen Aziridinreste verursachen in erster Näherung zwei breite Dubletts mit AB-Struktur, während der an Kohlenstoff gebundene Aziridinrest als Folge der Kopplung mit den zwei Phosphoratomen ein Triplett erzeugt. Die chemische Verschiebung der an Phosphor gebundenen Aziridin-Protonen ist $\delta(^1\text{H}) = 2,0$ ppm, die der an Kohlenstoff gebundenen Aziridin-Protonen $\delta(^1\text{H}) = 2,2$ ppm.

Neben der Reaktion von **1** mit Diäthylamin liefert auch die Umsetzung mit CH_3MgJ einen Hinweis auf die erhöhte Reaktionsfähigkeit der C-Cl-Gruppe gegenüber der der P-Cl-Gruppierungen, wenngleich die Unterschiede nicht sehr groß sind, wie die vorigen Versuche zeigten. Zu Beginn der Umsetzung tritt im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ein Resonanzsignal mit einer Verschiebung von $\delta = -39$ ppm auf, die wir der Verbindung **6** zuschreiben. **6** wurde von SCHMIDPETER und EBELING⁸ auf anderem Wege synthetisiert und zeigte die gleiche chemische Verschiebung. Allerdings war in unserem Falle eine Isolierung nicht möglich. Weitere Reaktion mit CH_3MgJ führte zur Ring-sprengung und Polymerisation.

Der Versuch der Substitution eines oder mehrerer Chloratome in **1** durch Phenylgruppen nach MCBEE⁹ ergab zwar ein Reaktionsprodukt, in dessen ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta = -40,0$ ppm auftrat. Die chemische Verschiebung des Produktes ist damit ganz ähnlich groß wie die der von SCHMIDPETER und BÖHM¹⁰ auf anderem Wege synthetisierten Verbindung **7**. Es ist daher denkbar, daß bei unseren Versuchen die gleiche Verbindung entstanden ist. Der Versuch, das Reaktionsgemisch nach ⁹ aufzuarbeiten, hatte jedoch die Hydrolyse des Produktes zur Folge. Andere Isolierungsversuche führten ebenfalls nicht zum Ziel.

Experimentelles

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85-proz. wäßrige H_3PO_4 als externen Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach höheren, negative Werte Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die chemischen Verschie-

bungen $\delta(^1\text{H})$ beziehen sich auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als internen Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

2.2.4.4.6-Pentakisdimethylamino-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin (2)

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Gaseinleitrohr und Rückflußkühler ausgestattet ist, wird eine Lösung von 2,8 g **1** in 50 ml CHCl_3 vorgelegt. Es wird getrocknetes Dimethylamin eingeleitet. Nach dem Abklingen der stark exotherm verlaufenden Reaktion, während der das Lösungsmittel zu sieden beginnt, wird von gebildetem Dimethylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer von CHCl_3 befreit und das zurückbleibende Öl aus 1.2-Dichloräthan auskristallisiert. Ausbeute 2 g **2**, d. s. 71% d. Th. Schmelzpunkt 77 °C. $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{P}_2$ (336,4)

Ber. C 39,28 H 8,99 N 33,31 P 18,42,
Gef. C 39,20 H 8,48 N 32,69 P 19,8.

2.2.4.4-Tetrachlor-6-diäthylamino-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin (4)

In einem 100-ml-Einhalskolben wird eine Lösung von 4 g (13,5 mmol) **1** in 30 ml Äther vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Unter Kühlung wird langsam

eine Lösung von 2,76 ml (27,2 mmol) Diäthylamin in 20 ml Äther zugetropft. Danach wird von abgetrenntem Diäthylammoniumchlorid abfiltriert, der Äther des Filtrats verdampft und der Rückstand mit CCl_4 versetzt. Im Kühltisch kristallisiert **4** in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute 3 g, d. s. 68% d. Th. Schmelzpunkt 77 °C.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{P}_2\text{Cl}_4$ (329,9)

Ber. C 18,20 H 3,06 N 16,98 P 18,78 Cl 42,98,
Gef. C 18,41 H 3,20 N 17,22 P 17,9 Cl 42,5.

2.2.4.4.6-Pentakisäthylenimino-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin (5)

Zu einer Mischung von 2,45 g (57 mmol) Aziridin, 20 ml Benzol und 20 ml Triäthylamin wird bei Raumtemperatur langsam und unter starkem Rühren eine benzolische Lösung von 3,88 g (13,2 mmol) **1** getropft. Triäthylammoniumchlorid fällt aus. Nach 3-stündigem Rühren wird vom Festkörper abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der hellgelbe Rückstand aus Petroläther (60–80 °C) umkristallisiert. Ausbeute 0,26 g **5**, d. s. 6% d. Th. Schmelzpunkt 119 °C. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{P}_2$ (326,3)

Ber. C 40,49 H 6,18 N 34,34 P 18,99,
Gef. C 39,88 H 6,00 N 32,40 P 18,5.

¹ E. FLUCK, E. SCHMID u. W. HAUBOLD, Z. Naturforsch. **30b**, 808 [1975].

² E. SMOLIN u. L. RAPOPORT, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. **XIII**, s-Triazines and Derivatives, S. 55ff., Interscience Publishers, New York 1959.

³ M. BECKE-GOEHRING, K. JOHN u. E. FLUCK, Z. Anorg. Allg. Chem. **302**, 103 [1969].

⁴ A. SCHMIDPETER u. N. SCHINDLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **367**, 130 [1969].

⁵ H. BESTIAN, Liebigs Ann. Chem. **566**, 210 [1950].

⁶ R. RÄTZ u. C. GRUNDMANN, US-Pat. 2.858.306 [1958].

⁷ G. OTTMANN, H. AGAHIGIAN, H. HOOKS, G. D. VICKERS, E. KOBER u. R. RÄTZ, Inorg. Chem. **3**, 753 [1964].

⁸ A. SCHMIDPETER u. J. EBELING, Angew. Chem. **79**, 100 [1967].

⁹ E. T. MCBEE, K. OKUHARA u. C. J. MORTON, Inorg. Chem. **4**, 1672 [1965].

¹⁰ A. SCHMIDPETER u. R. BÖHM, Z. Anorg. Allg. Chem. **362**, 65 [1968].