

Alfred Schmidpeter und Joachim Ebeling

Über Phosphazene, XVIII<sup>1)</sup>

## Notiz über die cyclisierende Isomerisierung eines 4-Amino-1-cyan-diphosphazens und die Darstellung von 6-Amino-diphosphatriazinen

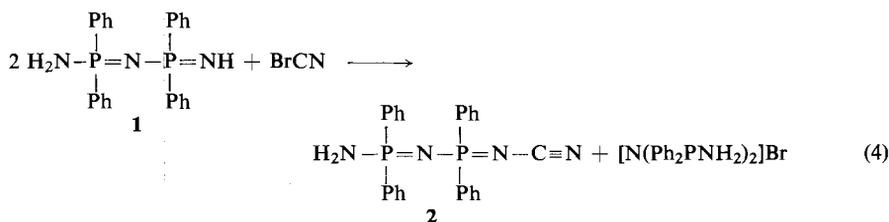
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Februar 1968)

Von den *N*-Cyan-phosphiniminen sind bislang nur Glieder der Reihe  $\text{Ph}_n\text{F}_{3-n}\text{PNCN}$  beschrieben worden. Im Fall von  $n = 1$  und 2 erhält man sie aus Bis-trimethylsilyl-carbodiimid und  $\text{Ph}_n\text{PF}_{4-n}$ <sup>2)</sup>. Die Triphenylverbindung ( $n = 3$ ) entsteht nach (1) glatt aus Triphenylphosphin und Cyanazid<sup>3)</sup>. Eine andere naheliegende Darstellungsmöglichkeit liegt in der Substitution des Iminwasserstoffs durch Reaktion des Phosphinimins mit Bromcyan (2). Sie entspricht der Gewinnung des *N*-Brom-phosphinimins (3)<sup>4)</sup>.



In diesem Sinn erhielten wir nun das *N*-Cyan-Derivat eines um eine Phosphazen-Einheit verlängerten Phosphinimins aus der Umsetzung von 4-Amino-tetraphenyldiphosphazen (1)<sup>5)</sup> und Bromcyan:



Das 4-Amino-1-cyan-tetraphenyldiphosphazen (2) ist eine stabile, kristalline, auch in polaren Solventien nur mäßig lösliche Substanz. Sein IR-Spektrum ist durch eine starke Cyanamid-Bande bei 2170/cm und starke Phosphazen-Banden bei 1228 und 1275/cm gekennzeichnet. Es schmilzt bei 178–179°. Wird die zunächst klare Schmelze auf dieser Temperatur gehalten, so scheiden sich daraus nach einigen Minuten farblose Nadeln ab, und nach weiteren 10 Minuten ist die Schmelze wieder vollkommen durchkristallisiert. Die entstandenen Kristalle schmelzen dann erneut bei 213–214°. Die charakteristische Cyanamid-Bande der

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> O. Glemser, E. Niecke und J. Stenzel, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 709 (1967).

<sup>3)</sup> F. D. Marsh und M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964).

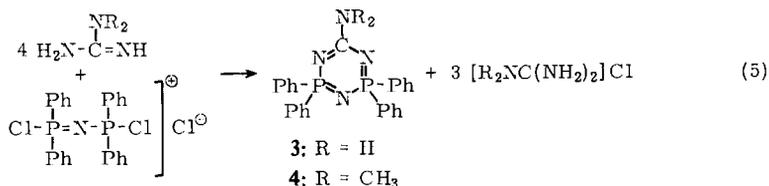
<sup>4)</sup> R. Appel und A. Hauss, Z. anorg. allg. Chem. 311, 290 (1961).

<sup>5)</sup> A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 565 (1967).

Ausgangsverbindung ist verschwunden, und anstelle der Banden um 1250/cm treten zwei starke Doppelbanden bei 1456 und 1435/cm sowie 1171 und 1152/cm auf. Diese liegen in den auch für 6-Alkyl- und -Aryl-diphospha-*s*-triazine<sup>6)</sup> charakteristischen Bereichen um 1450 und 1150/cm.

Damit war nahegelegt, daß **2** thermisch zum 6-Amino-tetraphenyl-diphospha-*s*-triazin **3** isomerisiert. Während wir im Falle eines anderen Diphosphatriazins eine thermische Öffnung des Rings unter Eliminierung eines Nitrils beobachteten<sup>1)</sup>, wird hier also umgekehrt die Cyangruppe in den Ring aufgenommen.

Zur Kontrolle stellten wir **3** auch auf einem anderen, unabhängigen Weg her. In Anlehnung an eine von uns früher beschriebene Darstellungsmethode für Diphospha-*s*-triazine<sup>6)</sup> wurde dazu Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid mit Guanidin nach (5) umgesetzt. Das Produkt ist mit dem aus **2** erhaltenen identisch.



In gleicher Weise erhält man aus *N,N*-Dimethyl-guanidin nach (5) das 6-Dimethylamino-tetraphenyl-diphospha-*s*-triazin **4**. Bei **4** bewirkt die über fünf Bindungen reichende Kopplung mit zwei äquivalenten Phosphoratomen eine Triplettaufspaltung des NMR-Signals der Methylprotonen und belegt damit die symmetrische Struktur. Die Kopplungskonstante beträgt 0.45 Hz gegenüber 0.6 Hz beim 6-Dimethylamino-tetrachlor-diphosphatriazin<sup>1)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Resonanzverschiebungen sind gegen TMS bzw. 85proz. Phosphorsäure gemessen und zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

**4-Amino-tetraphenyl-diphosphazen (1)**<sup>5)</sup>: 35.5 g [*N*(Ph<sub>2</sub>PNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl in 100 ccm Methanol wurden mit 25.6 ccm 3.05 *m* Natriummethylat-Lösung versetzt. Nach 1 Stde. Rühren bei 50° wurde vom NaCl abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Bei Zusatz von Äther kristallisierten kleine farblose Würfel vom Schmp. 186–187°. Ausb. 29.0 g (86%).

**1** ist löslich in Benzol, Aceton, Methylenchlorid, nicht in Äther und Pentan. Es läßt sich vorteilhaft aus Benzol, aber auch unzersetzt aus siedendem Wasser umkristallisieren.

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (415.5) Ber. C 69.38 H 5.58 N 10.11

Gef. C 69.12 H 5.73 N 9.93

Mol.-Gew. 415 (osmometr. in Aceton)

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>3</sub>OH): -17.7 ppm.

**4-Amino-1-cyan-tetraphenyl-diphosphazen (2)**: Die Lösung von 8.3 g **1** und 1.0 g Bromcyan in 60 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 3 Tage rückflußgekocht. Nach Eindampfen der klaren Lösung i. Vak. wurde der kristalline Rückstand mit 20 ccm siedendem Benzol extrahiert und das ungelöste Amino-diphosphazeniumbromid abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Abkühlen 1.0 g kleine farblose Nadeln vom Schmp. 178–179°.

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (440.4) Ber. C 68.18 H 5.04 N 12.72 Gef. C 67.25 H 5.19 N 12.56

<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> m -7.43 ppm. <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -18.7 ppm.

<sup>6)</sup> A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **79**, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 87 (1967).

*6-Amino-2.2.4.4-tetraphenyl-2.4-diphospha-s-triazin (3)*

a) Eine Probe **2** wurde in 15 Min. vom Schmp. auf 218° erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der klaren Schmelze kristallisierte **3** in farblosen kleinen Nadeln vom Schmp. 213–214°.

$C_{25}H_{22}N_4P_2$  (440.4) Ber. C 68.18 H 5.04 N 12.72

Gef. C 68.15 H 5.16 N 12.40

Mol.-Gew. 470 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

$^1H$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $C_6H_5$  m  $-7.35$  ppm,  $NH_2$  s  $-1.85$  ppm.  $^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $-21.7$  ppm.

b) 26.6 g *Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure-trichlorid* in 150 ccm  $CH_2Cl_2$  wurden portionsweise unter Eiskühlung und Rühren mit 12.8 g *Guanidin* versetzt. Nach 90 Min. bei 20° wurde das Guanidiniumchlorid abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten beim Einengen farblose seidige Nadeln vom Schmp. 214–216°. Ausb. 10.7 g (45%).

*6-Dimethylamino-2.2.4.4-tetraphenyl-2.4-diphospha-s-triazin (4)*: 33.0 g [ $N(Ph_2PCl)_2$ ]Cl in 100 ccm  $CH_2Cl_2$  wurden unter Rühren bei 15° portionsweise in 30 Min. mit 23.5 g *N.N-Dimethyl-guanidin* versetzt. Nach 20 Std. bei 20° wurde vom abgeschiedenen *N.N*-Dimethylguanidiniumchlorid abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Bei Zusatz von Äther schieden sich große sargdeckelförmige Kristalle vom Schmp. 190° ab. Ausb. 23.8 g (75%).

$C_{27}H_{26}N_4P_2$  (468.8) Ber. C 69.18 H 5.59 N 11.95

Gef. C 69.02 H 5.83 N 12.07

Mol.-Gew. 460 (osmometr. in Benzol)

$^1H$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $C_6H_5$  m  $-7.42$  ppm,  $CH_3$  t  $-3.17$  ppm ( $J_{PNCNCH} = 0.45$  Hz).  
 $^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2$ ):  $-19.3$  ppm.

[48/68]