

Alfred Schmidpeter und Joachim Ebeling

Über Phosphazene, XX¹⁾

Organosubstituierte Diphospha-s-triazine, Darstellungswege, Eigenschaften und Kernresonanzspektren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Mai 1968)

Am Phosphor symmetrisch und unsymmetrisch phenyl- und methylsubstituierte Diphospha-s-triazine **1** können auf folgenden Wegen dargestellt werden: aus einem Diphosphornitrid-trichlorid und überschüssigem Amidin (Guanidin) in Lösung bei Raumtemperatur, über ihre beim Verschmelzen von Diphosphornitrid-trichloriden und Amidiniumchloriden im Vakuum erhältlichen Hydrochloride **6**, aus einem Aminodiphosphazen und *N,N'*-Diphenyl-formamidin durch thermisches Abspalten von Anilin (6-H-Verbindungen) und durch thermische Isomerisierung eines Cyan-aminodiphosphazens (6-NH₂-Verbindungen). — ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren belegen die Struktur der Produkte. Darin fallen die hohen Kopplungen zwischen den Protonen der 6-Substituenten und dem Ringphosphor auf. In den Hydrochloriden **6** wird das Proton rasch zwischen den Positionen 1 und 5 ausgetauscht, im 2.2.6-Trimethyl-4.4-diphenyl-diphospha-s-triazin steht es bevorzugt in 1-Position. Die Abhängigkeit der ³¹P-Verschiebungen wird diskutiert.

Als vor mehr als 100 Jahren aus der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniumchlorid erstmals oligomere cyclische Phosphornitridchloride isoliert wurden²⁾, war damit ein inzwischen klassisch gewordenes Thema anorganischer Heterocyclenchemie angesprochen. Seitdem ist es viel bearbeitet worden, vor allem was die Polymerisation und die Substitution an Cyclophosphazenen angeht. Bis vor kurzem unbeachtet geblieben ist dagegen die große Wandlungsfähigkeit des Themas, die darin besteht, Ringverbindungen abzuleiten und aufzubauen, die neben der Phosphazengruppierung auch andersartige Ringglieder enthalten. In den letzten paar Jahren zieht dieser Aspekt nun ein rasch wachsendes Interesse auf sich.

Eine einfache Variation des Cyclotriphosphazenen-Systems (NPX₂)₃ besteht im formalen Austausch einer PX₂-Gruppe durch ein anderes Ringglied. Unsere eigenen Arbeiten³⁻⁸⁾ befassen sich seit einiger Zeit mit Verbindungen **1**, in denen eine Methingruppe den Platz des

1) XIX. Mittel.: A. Schmidpeter und K. Stoll, Angew. Chem. **80**, 558 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 549 (1968).

2) R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons und B. C. Smith, Chem. Reviews **1962**, 247.

3) A. Schmidpeter, K. Düll und R. Böhm, Angew. Chem. **76**, 605 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 704 (1964).

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

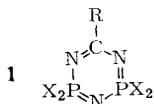
5) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. **79**, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 565 (1967).

6) A. Schmidpeter und R. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **362**, Heft 1/2 (1968).

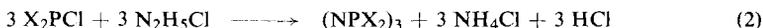
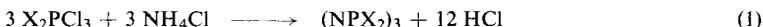
7) A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

8) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 2602 (1968).

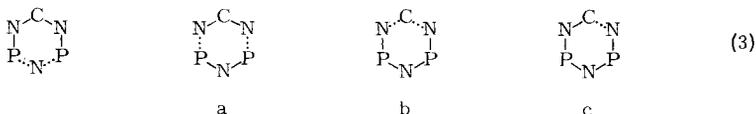
Phosphorgliedes einnimmt. Wir bezeichnen sie als Diphosphatriazine⁹⁾. Auch Schwefel kann den Phosphor eines Cyclotriphosphazens als Ringglied vertreten; unlängst ist über einen anionischen Phosphazene-Heterocyclus¹¹⁾ mit SO₂ und einen kationischen¹²⁾ mit S(CH₃)₂ anstelle eines PX₂ berichtet worden.



Das Ringgerüst eines Cyclophosphazens wird im allgemeinen aus Ausgangssubstanzen, die jeweils nur einen Ringbaustein beisteuern, in einer Stufe synthetisiert, z. B. nach (1) aus einem Trichlorphosphoran und Ammoniumchlorid²⁾ oder nach (2) aus einem Chlorphosphin und Hydraziniumchlorid¹³⁾.



Zur Gewinnung heterocyclischer Phosphazene vom Typ des Diphospha-*s*-triazins ist ein gezielter stufenweiser Aufbau notwendig. Je nach Art der offenkettigen Vorstufen und damit der Positionen, an denen die Kondensation eintritt, sind prinzipiell eine große Anzahl von Synthesewegen denkbar. Davon wurden bislang die unter (3) angedeuteten Wege erfolgreich beschritten.



Auf dem erstgenannten erhielten wir¹⁴⁾ das 6-Phenyl-tetrachlor-diphospha-*s*-triazin als ersten Vertreter der Verbindungsklasse (**1**, R = Ph, X = Cl). Dazu wurde die Fünferkette eines Bis-trichlorphosphazo-methyl-Kations mit NH₄Cl cyclocondensiert. Am Phosphor organisch substituierte Vertreter (**1**, X = Alkyl, Aryl) können auf den Wegen a, b und c (3) gewonnen werden, über die im folgenden zusammenfassend berichtet werden soll.

Syntheseweg a

Bei der Synthese a werden zwei Dreierketten zum Sechsring verknüpft. Ein geeignetes NCN-System liegt in den Amidinen oder Guanidinen vor. Als Reaktionspartner wird eine Diphosphornitrid-Verbindung mit endständigen Chlorfunktionen^{15,16)} benötigt. Die Kondensation der beiden Komponenten zum Sechsring kann auf verschiedene Weise erfolgen. Nach (4) wird ein Mol Diphosphornitridchlorid (3)

⁹⁾ Diese Bezeichnungsweise betrachtet die Verbindungen **1** als Derivate des *s*-Triazins, in denen zwei Kohlenstoffglieder durch Phosphor ersetzt sind. Nach den IUPAC-Regeln¹⁰⁾ sind sie als 1.3.5.2.4-Triazadiphosphorine zu benennen.

¹⁰⁾ A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, 2. Aufl., 1961.

¹¹⁾ M. Becke-Goehring, K. Bayer und T. Mann, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 143 (1966).

¹²⁾ R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. **22b**, 1354 (1967).

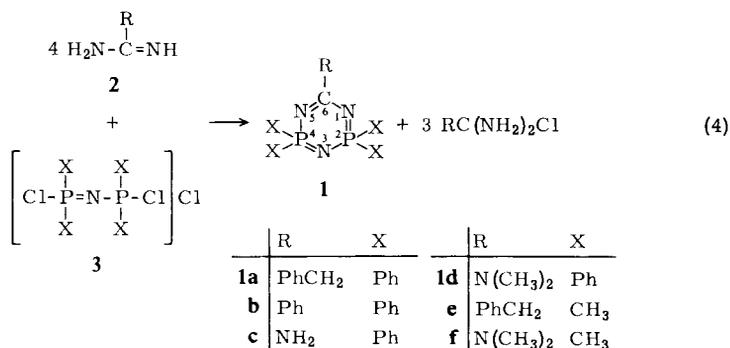
¹³⁾ H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, Inorg. Chem. **1**, 84 (1962).

¹⁴⁾ R. Böhm, Dissertat., Univ. München 1965.

¹⁵⁾ E. Fluck und F. L. Goldmann, Chem. Ber. **96**, 3091 (1963).

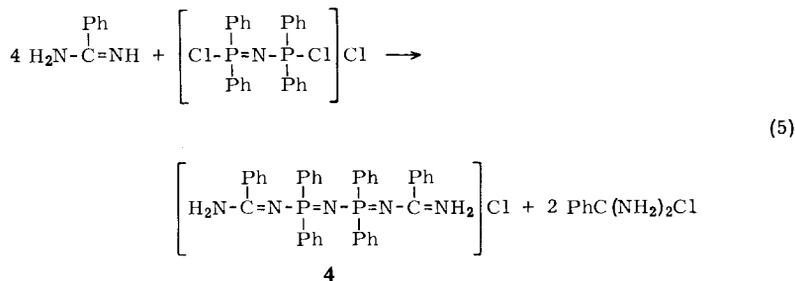
¹⁶⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 815 (1968).

in Lösung mit vier Mol freiem Amidin oder Guanidin (**2**) umgesetzt^{4,8)}. Das überschüssige **2** dient dabei als basisches Kondensationsmittel, und es entstehen drei Mol Amidinium-(Guanidinium)-chlorid als Begleitprodukt.



Nach (4) wurden die Diphospha-*s*-triazine **1a** bis **1f** gewonnen (**1c** und **1d** bereits in l. c.⁸⁾).

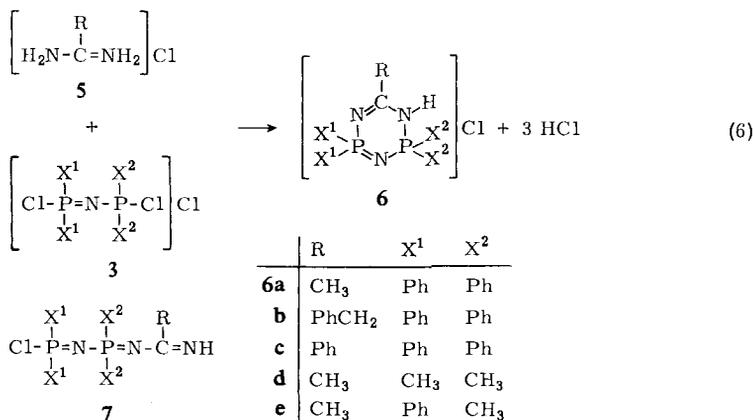
Die Umsetzung (4) wird so durchgeführt, daß **3** in Lösung vorgelegt und das schwerlösliche **2** in fester Form portionsweise zugesetzt wird. Nebenreaktionen sind dabei nicht zu vermeiden, man erhält nur in Einzelfällen Ausbeuten bis zu 75% an dem stets gut kristallisierenden Diphospha-*s*-triazin. Daneben bilden sich ölige, offenbar höherkondensierte Produkte. Ein gegenüber dem Diphospha-*s*-triazin um ein Amidinium-chlorid reicheres offenkettiges Kondensationsprodukt, das Bis- $[\alpha$ -aminobenzylidenamino]-diphosphornitrid-chlorid **4** konnte isoliert werden. Es entsteht nach (5) als Nebenprodukt von **1b**.



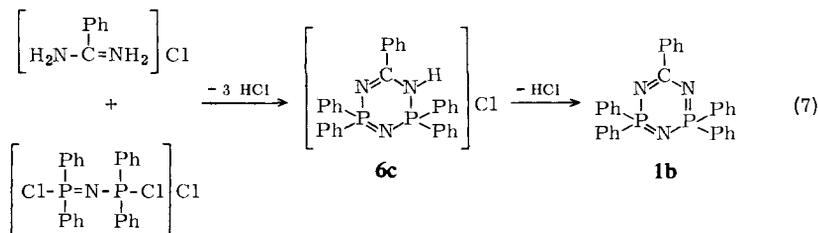
Aus der sehr heftig verlaufenden Reaktion des Acetamidins mit **3** (X = Ph) kann kein Diphospha-*s*-triazin isoliert werden. Die einzelnen, zum Teil chloridhaltigen Fraktionen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum für die Methylprotonen nur etwas verbreiterte Singulets oder Dubletts anstelle des für den Ring (**1g**) zu erwartenden Triplets (s. Abschnitt über ¹H-NMR-Spektren). Am günstigsten erweist sich das Verfahren bei den Umsetzungen von Dimethylguanidin, d. h. bei der Darstellung von **1d**⁸⁾ und **1f**.

Die Bildung von Nebenprodukten, die unwirtschaftliche Stöchiometrie, die schlecht zu kontrollierende heterogene Reaktion und die Notwendigkeit, aus den leicht zugänglichen Amidinium-(Guanidinium)-Salzen vor der Umsetzung erst die empfind-

lichen Basen freizusetzen, ließ uns nach einer günstigeren Reaktionsführung suchen. Optimal wäre eine Kondensation, die von äquimolaren Mengen eines Amidiniumchlorids **5** und eines Diphosphornitridchlorids **3** ausgeht und ohne zusätzliche Base unter Abspaltung von vier Mol HCl zu **1** führt. Sie sollte in der Art einer Kirsanow-Reaktion bei erhöhter Temperatur möglich sein. Bei der thermischen Kondensation von **3** und **5** im Vakuum wurden jedoch zunächst nur drei Mol HCl freigesetzt. Die Reaktionsprodukte – wohlkristallisierte, in unpolaren Lösungsmitteln schwerlösliche, hydrolyseempfindliche Verbindungen – hatten dementsprechend die analytische Zusammensetzung von Hydrochloriden der gewünschten Diphosphatriazine **1**. Daß es sich dieser Auffassung gemäß dabei wirklich um die bereits ringgeschlossenen Verbindungen **6** und nicht um deren offenkettige Isomere **7** handelt⁴⁾, ergibt sich aus ihrem ionischen Verhalten, der Austauschbarkeit des Anions (siehe Abschnitt über IR-Spektren) und eindeutig schließlich aus den ¹H- und ³¹P-Kernresonanzspektren (siehe die Abschnitte über Kernresonanzspektren). Die somit nach (6) verlaufende thermische Kondensation liefert die Diphosphatriaziniumchloride **6** in Ausbeuten bis zu 91%.



Das vierte, in **6** verbliebene Mol Chlorwasserstoff ist bemerkenswert fest gebunden. Nur bei **6c** führt längeres Erhitzen im Vakuum zu seiner Abspaltung und Bildung des Diphospha-*s*-triazins **1b**.

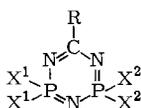
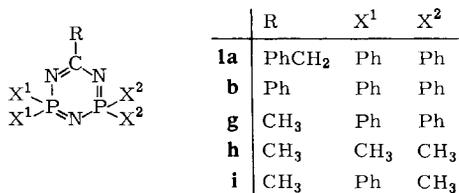


Je nach der Dauer werden aus der thermischen Kondensation nach (7) deshalb vorwiegend **1b** und mehr oder weniger **6c** isoliert.

In allen anderen Fällen muß das Diphospha-*s*-triazin **1** aus **6** durch eine Base freigesetzt werden. Dabei besteht die Gefahr eines nucleophilen Angriffs auf den

Phosphor und einer ihm folgenden Ringöffnung, wie sie mit Wasser oder Alkoholen beobachtet wurde⁴⁾ und wie sie auch mit verdünntem wäßrigem Ammoniak eintritt. Sie läßt sich bannen, wenn das Diphospha-*s*-triazinium-Ion rasch und vollständig deprotoniert wird; die Diphospha-*s*-triazine **1** selbst sind gegen nucleophile Agentien inert.

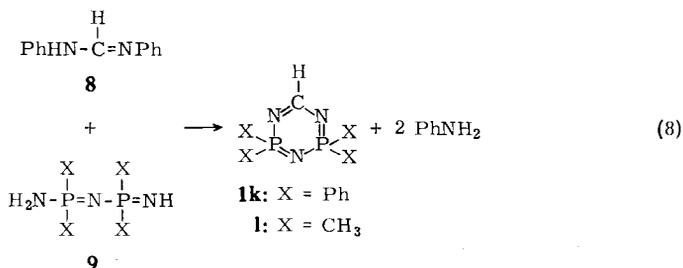
Die Diphospha-*s*-triazine **1a**, **b** und **g–i** wurden aus den entsprechenden Hydrochloriden **6** durch überschüssiges, trockenes Ammoniak in Methylenchlorid in Ausbeuten bis zu 87% freigesetzt. Die Deprotonierung gelingt aber auch mit Natrium-methylat-Lösung und sogar mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak ohne Zersetzung.



Syntheseweg b

Der Syntheseweg a ist in seiner Anwendbarkeit durch die Labilität mancher Amidine begrenzt. Er ist zum Beispiel nicht zur Darstellung der am Kohlenstoff unsubstituierten Diphospha-*s*-triazine geeignet, da sich einerseits freies Formamidin nicht isolieren läßt^{17,18a)} und zum anderen Formamidinium-chlorid beim Erwärmen rasch in Blausäure und Ammoniumchlorid zersetzt¹⁹⁾.

Eine Möglichkeit mit gegenüber Weg a gleichsam vertauschten Rollen der Komponenten liegt im Syntheseweg b (3): Die Stickstoff-Ringglieder an den Kondensationsstellen werden hier vom Phosphor und nicht wie dort vom Kohlenstoff eingebracht; man geht von der NPNPN-Fünferkette eines 4-Amino-diphosphazens (des Amidins einer Imidodiphosphinsäure)¹⁶⁾ aus, die über eine Methingruppe zum Ring geschlossen wird. Dazu bedarf es eines Reaktionspartners mit nucleophil verdrängbaren Substituenten am Kohlenstoff. Er bot sich in dem bereits bei der Synthese organischer Heterocyclen bewährten²⁰⁾ *N,N'*-Diphenyl-formamidin (**8**) an, das unter Abspaltung von Anilin kondensiert. In dieser Form einer cyclisierenden Transaminierung wurde der Weg b (3) nach (**8**) in zwei Beispielen verifiziert⁵⁾.



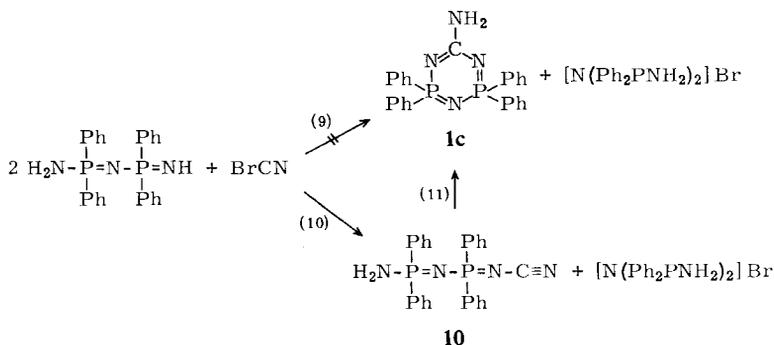
¹⁷⁾ R. L. Shriver und F. W. Neumann, Chem. Reviews **35**, 359 (1944).

¹⁸⁾ A. Pinner, „Die Imidoäther und ihre Derivate“, a) S. 94, b) S. 86, Robert Oppenheim, Berlin 1892.

¹⁹⁾ M. A. Gautier, Ann. Chim. Phys. **17**, 103 (1869).

²⁰⁾ E. C. Wagner, J. org. Chemistry **5**, 133 (1940).

8 und **9** werden dazu im Vakuum verschmolzen, wobei zwei Mol Anilin in die Vorlage destillieren. Aus dem Rückstand lassen sich die Diphospha-*s*-triazine **1k** und **1l** in Ausbeuten von etwa 75% isolieren. **1l** sublimiert zum Teil bereits während der Reaktion. Andere Reaktionspartner für ein 4-Amino-diphosphazen **9**, die im Sinne von Weg b (3) das zum Sechsering fehlende Kohlenstoff-Glied liefern könnten, sind die Halogenocyane. Ihre Umsetzung sollte im Falle X = Ph nach (9) das auf dem Weg a bereits dargestellte **1c** ergeben. An seiner Stelle wurde aber nach (10) sein offenkettiges Isomeres, das 4-Amino-1-cyan-diphosphazen **10** erhalten⁸⁾.

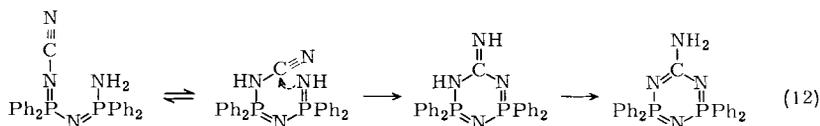


Wird **10** jedoch über seinen Schmelzpunkt (178–179°) erhitzt, so cyclisiert es nach (11) rasch und quantitativ zu **1c**⁸⁾. Die gleiche Umlagerung findet auch beim Erhitzen einer Lösung von **10** in Anilin statt.

Die Reaktion (11) läßt sich sehr gut an der Veränderung des IR-Spektrums (Angaben in cm⁻¹) verfolgen.

	νCN	δNH	ωCN	$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$	νPNH_2	νPNC
10	2170 st	1565 m		1275, 1227 sst	963 m	843 st
1c		1639 m	1458 sst	1149 sst		876 st

Wir nehmen an, daß die Umlagerung etwa einem in (12) skizzierten Mechanismus folgt und sich diese Diphospha-*s*-triazin-Darstellung aus einer vorgebildeten NPNPNC-Kette somit durch das Schema c (3) kennzeichnen läßt. Die andere grundsätzliche Möglichkeit, daß die exocyclische Aminogruppe dem Aminodiphosphazen entstammt, ist wenig wahrscheinlich.



Eigenschaften

Diphospha-*s*-triazine **1** sind farblose kristalline Verbindungen, die sich meist auch in unpolaren Lösungsmitteln leicht lösen; mit X = Ph sind sie wasserunlöslich. Mit X = CH₃ sind sie dagegen geradezu hydrophil, meist sogar hygroskopisch, und lösen sich unverändert in kaltem Wasser; die Lösungen zeigen pH 9–10.

Zwischen den Triazinen und den Cyclotriphosphazenen stehend, lassen sich die Diphospha-*s*-triazine **1** mit diesen beiden Ringsystemen vergleichen. Hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität schließen sie sich eher den Cyclophosphazenen als den äußerst beständigen Triazinen^{21a)} an. Die thermische Stabilität der Diphospha-*s*-triazine ist wie die der Cyclophosphazene dadurch begrenzt, daß die sie aufbauenden Phosphazengruppierungen bei höherer Temperatur beweglich werden und sich neu zusammenlagern; Zersetzungstemperatur und Polymerisationsgrad des Produktes werden dabei von den Substituenten X am Phosphor bestimmt. Beim Erhitzen auf 300° ergeben chlorsubstituierte Cyclophosphazene ein kautschukartiges Hochpolymeres, phenylsubstituierte ein Gemisch der oligomeren Cyclophosphazene, in dem das Cyclotriphosphazen den Hauptanteil ausmacht²⁾. Das am Phosphor chlorsubstituierte 6-Phenyl-diphospha-*s*-triazin zersetzt sich⁷⁾ ab 255° unter Abspaltung von Benzonitril ebenfalls zu einem polymeren Phosphornitridchlorid (13), das *P*-phenylsubstituierte **1d** langsam erst oberhalb 360°.



1d

Als Reaktionsprodukt wurde das Hexaphenyl-cyclotriphosphazen IR-spektroskopisch am Auftreten der charakteristischen Banden²²⁾ bei 850, 1168 und 1190/cm identifiziert. Auch hier tritt also eine Disproportionierung in ein CN- und ein PN-Produkt ein (14).

Die Schmelzpunkte der Diphospha-*s*-triazine **1** fallen im allgemeinen mit dem zunehmenden Austausch von X = Phenyl gegen X = Methyl. Umgekehrt sind die Zersetzungspunkte der Hydrochloride **6** abgestuft; sie steigen mit zunehmender Methylsubstitution, also zunehmender Basizität von **1** an.

	X ¹ X ²	Ph Ph	Ph CH ₃	CH ₃ CH ₃
Schmelzpunkte von 1 :	R = H	242–243°		121–122°
	CH ₃	177°	148–150°	120–122°
	PhCH ₂	113–114°		119–120°
	Ph	239–241°		
	N(CH ₃) ₂	190°		132°
Zersetzungspunkte von 6 :	NH ₂	214–216°		
	R = CH ₃	192–195°	211°	244°
	PhCH ₂	182–184°		
	Ph	227°		

Über das reaktive Verhalten von **1**, vor allem auch über ihre basische Natur, die in der Bildung der Hydrochloride **6** zum Ausdruck kommt, wird später zusammenfassend berichtet werden.

¹H-NMR-Spektren

Die Protonensignale der Substituenten R in 6-Stellung sind bei Diphospha-*s*-triazinen **1** und Diphospha-*s*-triazinium-Ionen **6** durch Kopplung mit den beiden

²¹⁾ E. M. Smolin und R. Rapoport, „*s*-Triazines and Derivatives“, a) S. 178, b) S. 148, Interscience Publishers 1959.

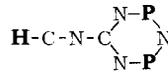
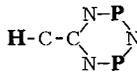
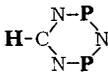
²²⁾ J. A. Bilbo, Z. Naturforsch. **15b**, 330 (1960).

Phosphoratomen des Rings zum Triplett aufgespalten -- auch dann, wenn die Phosphoratome wie in **1i** und **6e** verschieden substituiert sind. Die Kopplungskonstanten sind ungewöhnlich hoch; sie betragen (vgl. Tab. 2 und 3):

über 3 Bindungen

4 Bindungen

5 Bindungen



R = H

$J(\mathbf{1}) = 40 \text{ Hz}$

$J(\mathbf{6}) =$

$\text{CH}_3, \text{PhCH}_2$

2.5-3.3 Hz

1.6-2.6 Hz

$(\text{CH}_3)_2\text{N}$

0.45 Hz.

Die Kopplung fällt mit jeder zusätzlichen Bindung um etwa eine Zehnerpotenz und ist im letzten Fall gerade noch auflösbar (vgl. Abbild. 1). Die ^{31}P - ^1H -Kopplung über 3 Bindungen von 40 Hz ist die höchste bislang beobachtete; in Phosphoryl-methylamiden erreicht sie sonst bis zu 13 Hz, in Alkylamino-cyclophosphazenen bis zu 19 Hz und in einem 2-Phospha-1,3-diazetidion ausnahmsweise 34 Hz²³⁾.

Die Kopplungskonstante J_{PNCCH} ist etwa 1 Hz kleiner als wir sie in den am Phosphor chlosubstituierten Diphospha-*s*-triazinen gefunden haben^{6,7)}. Beim Phenyl/Methyl-Austausch am Phosphor ändert sie sich dagegen kaum; im phenylsubstituierten **1g** und **6a** ist sie geringfügig größer als im methylsubstituierten **1h** bzw. **6d**. Wegen des minimalen Unterschiedes erscheinen auch in den unsymmetrischen Verbindungen **1i** und **6e** die beiden Phosphoratome bezüglich der Kopplung mit den 6-Methylprotonen als äquivalent und bewirken dementsprechend -- wie erwähnt -- eine Tripletaufspaltung.

Sowohl die hohen Kopplungskonstanten an sich, wie auch ihre vorhin erwähnte Abhängigkeit von den Substituenten am Phosphor lassen sich als Ausdruck einer erheblichen π -Bindungsbeteiligung am Diphospha-*s*-triazin verstehen. Der Grad der Phosphazene- π -Bindung steigt mit der Elektronenbeanspruchung der phosphorständigen Substituenten²⁴⁻²⁶⁾ und gleichlaufend mit ihr auch die Kopplung²⁷⁾. Die Lage des Resonanzsignals für das 6-ständige Proton in **1k** und **1l** läßt -- wie bereits diskutiert⁵⁾ -- keinen Rückschluß auf einen „Ringstromeffekt“ zu. Das Protonensignal der phosphorständigen Methylgruppen ist durch die Kopplung sowohl mit dem benachbarten wie auch mit dem zweiten, entfernten Phosphorkern aufgespalten. Die Kopplung über die Kette P-N-P-C-H ist dabei erheblich kleiner als die vorstehend besprochene über die Kette P-N-C-C-H, in der Kohlenstoff das Mittelglied bildet. Bei den unsymmetrischen Verbindungen **1i** und **6e** resultieren die Kopplungen in einem Doppeldoublett, bei den symmetrischen in einem $A_6XXA'_6$ -Spektrum. Abbild. 1 gibt ein Beispiel für den A-(Protonen-)Teil eines solchen Spektrums wieder.

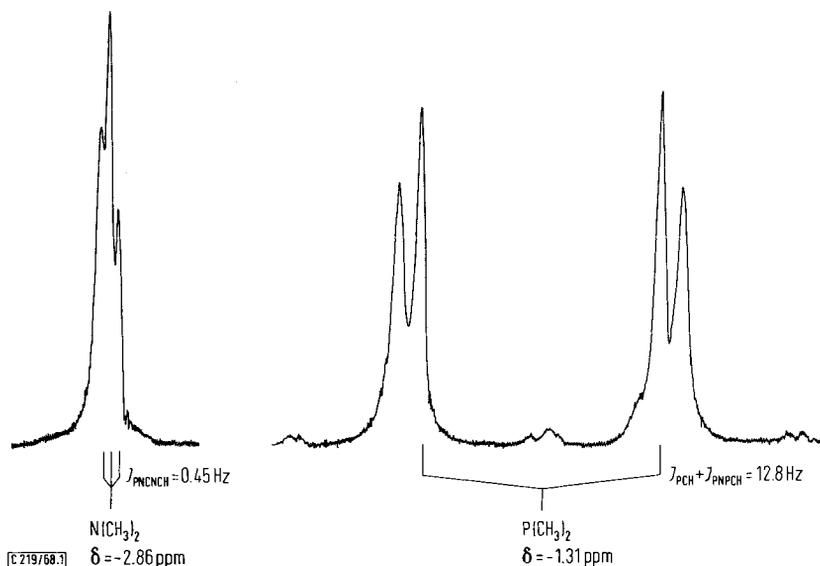
²³⁾ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **76**, 647 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 585 (1964).

²⁴⁾ D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 332.

²⁵⁾ H. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 34 (1953).

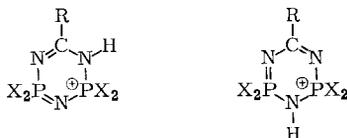
²⁶⁾ H. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* **275**, 210 (1954).

²⁷⁾ A. H. Cowley und R. P. Pinell, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4454 (1965).



Abbild. 1. ^1H -NMR-Spektrum des 6-Dimethylamino-2.2.4.4-tetramethyl-diphospha-*s*-triazins (**1f**)

Die strukturelle Festlegung der nach (6) aus der thermischen Kondensation (Syntheseweg a) anfallenden Produkte als Diphospha-*s*-triazinium-chloride **6** erfolgte vor allem auf Grund der Protonen- und Phosphor-NMR-Spektren. Für die Addition des Protons an ein symmetrisches Diphospha-*s*-triazin kommen zwei verschiedene Ringstickstoffatome in Frage und dementsprechend für die Hydrochloride zwei tautomere Formen des Kations:



Eine gesicherte Voraussage über die relative Basizität von 1- und 3-Stickstoff läßt sich nicht geben. Der in die Synthese eingehende Amidinstickstoff ist zwar stark basisch, verliert jedoch beim Einbau in ein Ringsystem viel von seiner Basizität: Alkyl- und Aryltriazine werden als schwach basisch bezeichnet und bilden im allgemeinen keine stabilen Salze ^{21b)}. Andererseits sind auch die entsprechend substituierten Cyclophosphazene schwache Basen ²⁸⁾; das Hexaphenyl-cyclotriphosphazen bildet ein durchaus stabiles Hydrochlorid ²⁹⁾. Im ³¹P-NMR-Spektrum (s. den folgenden Abschnitt) der Verbindungen **6a** – **d** findet man jeweils nur ein einziges Signal für die beiden Phosphoratome im Ring und dementsprechend im ¹H-NMR-Spektrum für die *P*-Methylprotonen von **6d** nur ein Dublett. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der dadurch belegten Äquivalenz der beiden Phosphoratome stehen die Protonensignale

²⁸⁾ D. Feakins, W. A. Last, N. Neemuchwala und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2804.

²⁹⁾ A. Schmidpeter und K. Stoll, unveröffentlicht.

der Substituenten in 6-Stellung; sie sind bei **6a**, **6b**, **6d** (und auch bei **6e**) zum 1 : 2 : 1-Triplett aufgespalten. Alle diese Befunde belegen eindeutig die Ringstruktur und sprechen außerdem für das symmetrische Tautomere mit dem Proton in 3-Stellung. Offen bleibt allerdings die Möglichkeit, daß die Symmetrie der Verbindungen durch raschen Protonenaustausch vorgetäuscht wird⁴⁾.

Ein Anzeichen, das gegen 3- und für eine 1(5)-Protonierung spricht, findet man im deutlichen Rückgang der Spin-Spin-Kopplung zwischen dem Ringphosphor und den Protonen der 6-Alkylgruppen beim Übergang zum Hydrochlorid (vgl. Tab. 1).

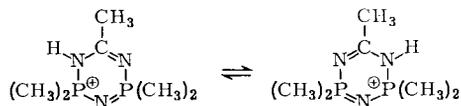
Tab. 1. Kopplungskonstanten [Hz] in Diphosphatriazinen **1** und den korrespondierenden Diphosphatriazinium-chloriden **6**

R	X ¹	X ²	J (1)	J (6)	
CH ₃	Ph	Ph	2.7	1.8	} J _{PNCCH}
PhCH ₂	Ph	Ph	3.2	2.6	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2.6	1.7	
CH ₃	Ph	CH ₃	2.5	1.6	
			1.3	1.3	J _{PNPCH}

Die ³¹P-¹H-Kopplung über einen Phosphazenenstickstoff sinkt allgemein, wenn ein Elektronenpaar des Stickstoffs beansprucht wird³⁰⁾ und sich damit der Charakter der PN-Bindung ändert. Im gleichen Sinne spricht die Kopplung zwischen Ringphosphor und Methylprotonen des benachbarten Phosphors gegen eine Protonierung in 3-Stellung, da sie in **6e** gegenüber **1i** unverändert bleibt.

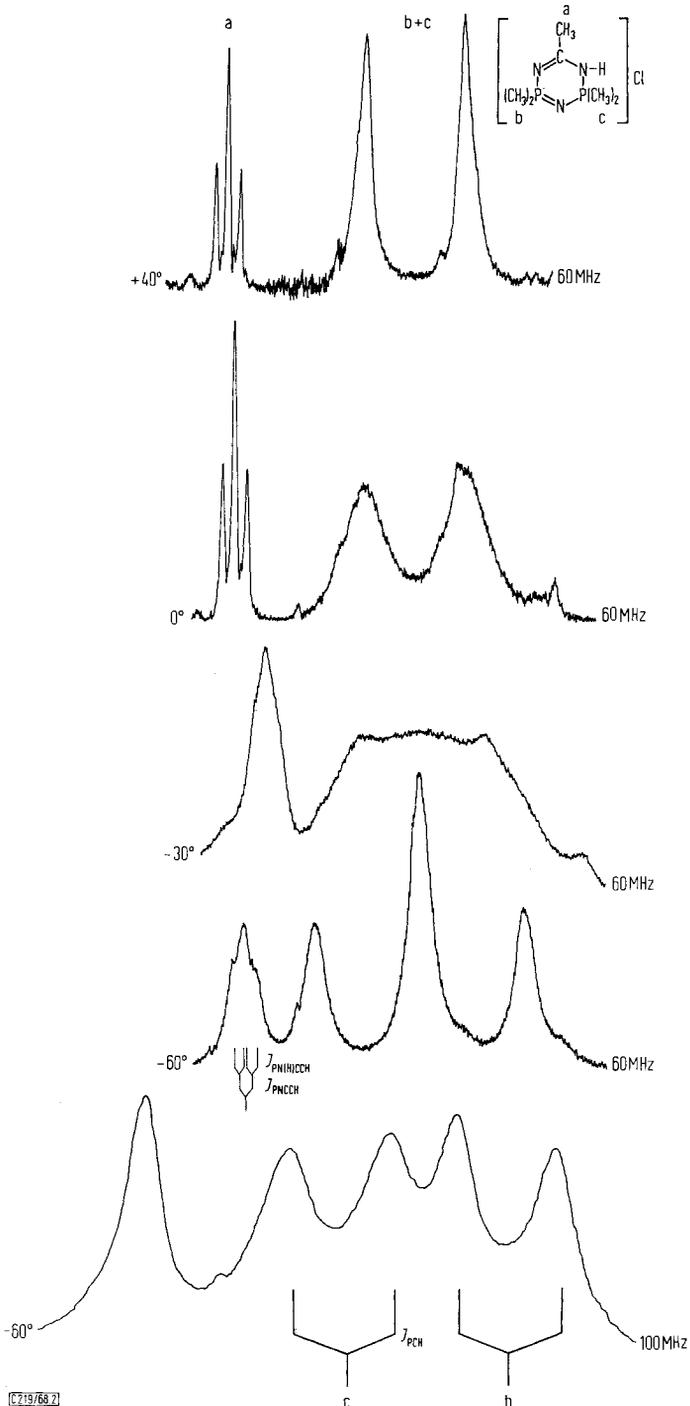
Die endgültige Entscheidung zwischen den Tautomeren brachten Protonenspektren bei tiefer Temperatur.

Abbild. 2 zeigt das 60 MHz-Protonenspektrum von **6d**; es besteht bei +40° aus dem Triplett der 6-Methylprotonen und dem viermal so intensiven Dublett der 2,4-Methylprotonen. Es entspricht darin auch dem Spektrum des zugrundeliegenden Diphospha-*s*-triazins **1h**, unterscheidet sich davon jedoch durch eine Verbreiterung der Dublettlinien. Beim Abkühlen tritt eine weitere Verbreiterung und schließlich bei -30° Verschmieren des Dubletts ein. Bei noch tieferen Temperaturen geht es in ein Triplett über, das sich bei 100 MHz als die Überlagerung von zwei Dubletts gleicher Kopplung bei -1.76 und -2.00 ppm erweist. Das Triplett der 6-Methylprotonen geht bei der Temperaturerniedrigung in ein nicht mehr aufgelöstes Multiplett über. Damit entspricht das Tieftemperaturspektrum dem für eine Protonierung in 1-Stellung erwarteten; das tieferliegende Dublett ist den 2-, das höherliegende den 4-Methylprotonen zuzuordnen. Bei Raumtemperatur kommt das Spektrum durch das mobile Gleichgewicht



zustande. Das Dublett liegt mit -1.88 ppm beim Mittelwert der chemischen Verschiebungen der beiden bei tiefer Temperatur getrennten Dubletts. Eine Beteiligung des in 3-Stellung protonierten Tautomeren am Gleichgewicht läßt sich nicht erkennen

³⁰⁾ Vgl. z. B. H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. 100, 1000 (1967).

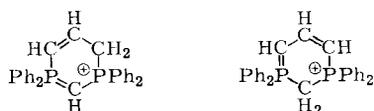


[C 219/68 Z]

Abbild. 2. ^1H -NMR-Spektrum des Pentamethyl-diphospha-*s*-triazinium-chlorids **6d**

und kann somit nur einige Prozent betragen. Es darf sicher angenommen werden, daß die Verhältnisse in den anderen Diphospha-*s*-triazinium-chloriden gleich liegen.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit dem Diphospha-benzol an, dessen Aza-Analogon das Diphospha-*s*-triazin ist. Ebenso wie für **6** kommen auch für das Perchlorat des Tetraphenyldiphospha-benzols zwei tautomere Formen in Betracht:



Es liegt nach Aussage des UV-Spektrums als Trimethin-phosphacyanin, also in der rechten Form vor³¹⁾. Anders als bei **6** ist hier die Position zwischen den beiden Phosphorgliedern protoniert.

Das Signal des stickstoffgebundenen Protons erscheint im Bereich von -12 bis -15 ppm, wie es den Beobachtungen bei protonierten aromatischen Stickstoffheterocyclen³²⁾ und den Erwartungen für protonierte Cyclophosphazene entspricht³³⁾.

³¹P-NMR-Spektren

gemeinsam mit *H. Brecht*

Wie erwähnt, liefern alle symmetrischen Diphospha-*s*-triazine **1** und ihre Hydrochloride **6** nur ein Phosphorsignal und belegen damit ihre cyclische Struktur. Durch die Kopplung mit sechs Methylprotonen sind die CH₃P-Signale zum Septett aufgespalten, in **1k** und **1l** zeigen die Signale eine (zusätzliche) Dublettstruktur durch die HCNP-Kopplung.

Bei den Tetrachlor-diphospha-*s*-triazinen (**1**, X = Cl) beobachteten wir⁷⁾ gegenüber den vergleichbaren Tetra- und Hexachlor-cyclotriphosphazenen eine überraschend starke Verschiebung des Phosphorsignals um etwa 20 ppm zu tieferem Feld. Demgegenüber liegen die Verschiebungen der Diphospha-*s*-triazine mit X = Ph im gleichen Bereich von -15 bis -20 ppm wie die des phenylsubstituierten Phosphors in Cyclotriphosphazenen, z. B. (NPPH₂)₃ -15.2 und Cl₂P(NPPH₂)₂N -19.1 ppm³⁴⁾.

Die Verschiebungen von **1** (und **6**), X = CH₃, liegen um durchschnittlich 14 ppm tiefer als bei X = Ph. Diese downfield-Verschiebung beim Abtausch von Phenyl- durch Methylgruppen beobachtet man allgemein, ohne daß sich freilich dafür ein konstanter Wert festlegen läßt; in offenkettigen Diphosphornitrid-Verbindungen beträgt sie 19 ppm³⁵⁾ für den Abtausch zweier Gruppen. Für die unsymmetrischen Verbindungen **1i** und **6e** mit X¹ = Ph, X² = CH₃ findet man naturgemäß zwei Phosphorsignale mit ebenfalls aufgrund des besprochenen Substituenteneffekts stark unterschiedlicher Verschiebung. Wie Abbild. 3 zeigt, liegen die Signale jedoch sogar extremer als die der beiden symmetrischen Vergleichsverbindungen: die CH₃P-

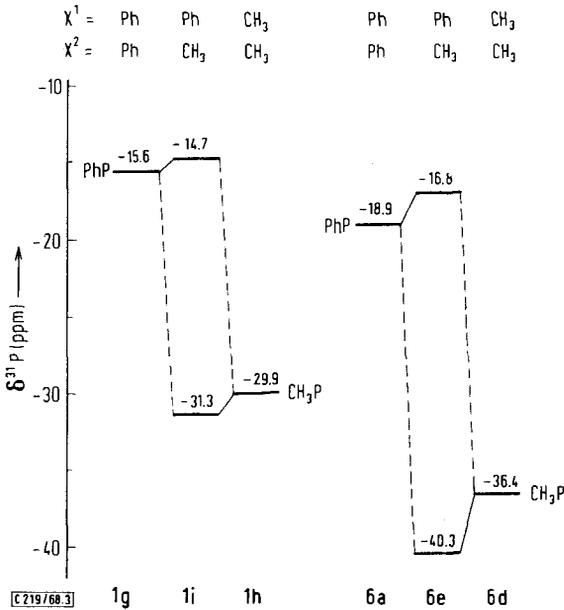
³¹⁾ G. Märkl, Z. Naturforsch. **18b**, 1136 (1963).

³²⁾ F. A. Bovey und G. V. D. Tiers, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2870 (1959).

³³⁾ T. Moeller und S. G. Kokalis, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 875 (1963).

³⁴⁾ B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernest, J. L. McClanahan, G. E. Ashby und R. G. Rice, Inorg. Chem. **4**, 1538 (1965).

³⁵⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Angew. Chem. **79**, 946 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 945 (1967).



Abbild. 3. ^{31}P -NMR-Verschiebungen der 6-Methyl-diphospha-*s*-triazine **1** und ihrer Hydrochloride **6**, $R = \text{CH}_3$, beim Abtausch von $X = \text{Ph}$ gegen CH_3

Signale tiefer, die PhP-Signale um einen etwas kleineren Betrag höher, d. h. dieser Phosphor gewinnt offensichtlich zusätzliche Abschirmung auf Kosten des anderen. Wir haben extrem liegende Verschiebungen gemischt phenyl-methyl-substituierter Diphosphornitrid-Verbindungen auch in anderen, offenkettigen Fällen beobachtet^{8, 36)} und sie als Konkurrenz der beiden verschieden substituierten Phosphoratome um den π -Bindungsbeitrag des zentralen Stickstoffs interpretiert³⁷⁾. Innerhalb der durch die Substituenten X gegebenen Bereiche sind die ^{31}P -Verschiebungen in geringerem Maße auch von den Substituenten R am Kohlenstoff-Ringglied abhängig. In den betrachtbaren Reihen **1**, $X = \text{Ph}$ und CH_3 , und **6**, $X = \text{Ph}$, verlagert sich das Signal mit $R = \text{H} < \text{CH}_3 < \text{PhCH}_2 < \text{Ph} < (\text{CH}_3)_2\text{N} < \text{H}_2\text{N}$ einheitlich zu tieferem Feld. Eine ebenfalls in der Reihenfolge $R = \text{CH}_3 < \text{Ph} < (\text{CH}_3)_2\text{N}$ zunehmende downfield-Verschiebung hat man in monosubstituierten Benzolen für die ^{13}C -Resonanz des zum Substituenten R *m*-ständigen Kohlenstoffs gefunden^{38, 39)}. Die beiden Fälle entsprechen sich in der räumlichen Anordnung von R und beobachtetem Ringatom.

Mit der Protonierung eines Diphospha-*s*-triazins wird die Elektronendichte des Systems verringert und die Abschirmung des Phosphors geschwächt. Die ^{31}P -Verschiebungen der Hydrochloride **6** erscheinen deshalb, bezogen auf das entsprechende **1**, stets bei niedrigerem Feld. Die Verschiebung beträgt (vgl. Tab. 4) bei $X = \text{Ph}$ gleichmäßig etwa -4 ppm, bei $X = \text{CH}_3$ (**1h** \rightarrow **6d**) -6.5 ppm. Bei den unsym-

³⁶⁾ H. Brecht, Dissertat., Univ. München 1968.

³⁷⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, AED-Conf. 68-063-011.

³⁸⁾ C. P. Nash und G. E. Maciel, J. physic. Chem. **68**, 832 (1964).

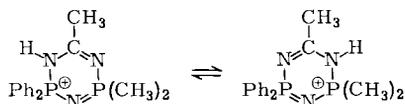
³⁹⁾ T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5397 (1966).

metrischen Verbindungen (**1i** → **6e**) ist sie für den Phenylphosphor mit -2.0 ppm kleiner, für den Methylphosphor mit -9.0 ppm größer als bei den symmetrischen Vergleichsverbindungen, der Mittelwert ordnet sich mit -5.5 ppm jedoch gut dazwischen ein.

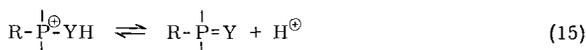
Tab. 4. ^{31}P -NMR-Verschiebungen [ppm] der Diphosphatriazine **1** und ihrer Hydrochloride **6**

R	X ¹	X ²	δ 1	δ 6	δ 6 - δ 1
CH ₃	Ph	Ph	-15.6	-18.9	-3.3
PhCH ₂	Ph	Ph	-15.9	-19.9	-4.0
Ph	Ph	Ph	-17.3	-21.9	-4.6
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-29.9	-36.4	-6.5
CH ₃	{	Ph	-14.7	-16.7	-2.0
		CH ₃	-31.3	-40.3	-9.0

Dieser Befund läßt sich so verstehen, daß am Tautomeriegleichgewicht von **6e**



die rechte Form merklich stärker beteiligt ist als die linke. Diese Folgerung ist auch insofern sinnvoll, als ein Dissoziationsgleichgewicht von der Art (15) für R = Phenyl regelmäßiger weiter rechts liegt als für R = Alkyl^{16, 28}.



Auch die Protonensignale der P-CH₃-Gruppierung wandern bei der Protonierung des Rings zu tieferem Feld, für **1h** → **6d** um 0.45 ppm, für **1i** → **6e** um 0.52 ppm. Aus dem Tieftemperaturspektrum von **6d** läßt sich weiterhin ablesen, daß dieser Durchschnittswert durch einen unterschiedlichen Abschirmungsverlust der Methylgruppen beider Phosphorglieder zustandekommt. Das Protonensignal der NH-benachbarten Methylgruppe wird um -0.57 , das der anderen um -0.33 ppm verschoben.

IR-Spektren

Die charakteristischen Bandenbereiche der Diphospha-*s*-triazine und ihrer Hydrochloride sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. Charakteristische Infrarotbandenbereiche [cm⁻¹] der Diphospha-*s*-triazine **1** und ihrer Hydrochloride **6**

1	6	Anzahl der Banden und Intensität	Zuordnung
	2600—2350	1 br	νNH
1490—1350	1620—1560	4—5 sst	ωCN
	1280—1250	1—2 st	
1185—1139	1196—1163	2—3 sst	$\nu_{\text{as}}\text{P}_2\text{N}$
1000—800	980—750	2—3 m—st	νPNC

Bei der Protonierung steigt eine sehr intensive Bande aus dem Bereich der CN-Gerütschwingung um etwa 100/cm an. Gleichzeitig erhöht sich $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ um etwa 40/cm, wie es auch bei der Protonierung der Cyclophosphazene beobachtet wird³³). Daneben erscheint eine neue Bande bei 1250–1280/cm, die man auch bei den Amino-diphosphazenum-Salzen findet¹⁶). Die Bande der NH-Valenzschwingung in den Diphospha-*s*-triazinium-chloriden bei 2500/cm ist durch Wasserstoffbrückenbindung zum Chlorid-Ion stark verbreitert; bei der Überführung in das Tetraphenylborat wird sie schmal, weniger intensiv und verschiebt sich zu 3135/cm⁴⁰). Die gleichen Beobachtungen macht man bei den entsprechenden Pyridiniumsalzen⁴¹).

Herrn Professor Dr. E. Wiberg danken wir für die großzügig gewährte Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Molekulargewichte wurden osmometrisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel bestimmt.

Ausgangssubstanzen: Amidinium-chloride wurden nach Pinner^{18b}) aus den entsprechenden Nitrilen dargestellt; Benzamidinium-chlorid, das als Dihydrat anfällt, wurde durch Erhitzen i. Vak. sorgfältig entwässert. Amidine und Guanidine wurden aus ihren Salzen mit der stöchiometrischen Menge Natriummethylat in Methanol freigesetzt, das ausgefallene Natriumsalz wurde abgefrittet und das Filtrat i. Vak. bei 30–40° eingedampft. Die freien Basen kristallisierten nach längerem Stehenlassen oder Zusatz von Äther. *N,N'*-Diphenyl-formamidin wurde aus Formanilid gewonnen⁴²).

Tetraphenyl-diphosphornitrid-trichlorid (**3**, X = Ph) wurde aus Diphenylchlorphosphin, Chlor und Ammoniumchlorid dargestellt¹⁵), Tetramethyl- und Dimethyl-diphenyl-diphosphornitrid-trichlorid durch Chlorieren der entsprechenden Dithio-imidodiphosphinsäuren¹⁶).

Amino-diphosphazene wurden mit Alkoholat aus den Amino-diphosphazenum-chloriden freigesetzt. Diese sind aus den Diphosphornitridchloriden durch Ammonolyse zugänglich^{4, 14, 43}).

6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-diphospha-s-triazinium-chlorid (6a): 130.0 g $N(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = Ph) wurden mit 25.0 g *Acetamidinium-chlorid* vermischt und in 1 Stde. bei 0.2 Torr von 100 auf 200° erwärmt. Die sich bildende Schmelze spaltete dabei HCl ab. Der abgekühlte, glasig klare, gelbliche Schmelzkuchen wurde aus CH_3CN zu farblosen Würfeln vom Schmp. 192–195° umkristallisiert. Ausb. 97.0 g (77%).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}$ (475.9) Ber. C 65.62 H 5.08 N 8.83 Gef. C 65.26 H 5.12 N 8.83

Tetraphenylborat: 1.0 g **6a** in 5 ccm heißem CH_3CN wurden mit der Lösung von 720 mg *Natrium-tetraphenylborat* in 0.5 ccm CH_3CN versetzt und zum Sieden erhitzt. Der feine NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisierte das *6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-diphospha-s-triazinium-tetraphenylborat* mit zwei Mol Acetonitril beim

⁴⁰) R. F. Evans und W. Kynaston, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1005.

⁴¹) D. Cook, Canad. J. Chem. **39**, 2006 (1961).

⁴²) P. Oxley, D. A. Peak und W. F. Short, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1618.

⁴³) I. I. Bezman und J. H. Smalley, Chem. and Ind. **1960**, 839.

Abkühlen in großen fächerförmig verfilzten Nadeln vom Schmp. 114–116° (Zers.). Ausb. 950 mg.

$C_{26}H_{24}N_3P_2[C_{24}H_{20}B \cdot 2CH_3CN]$ (841.8) Ber. C 77.05 H 5.99 N 8.32
Gef. C 77.73 H 6.11 N 8.21

1H -NMR: m -7.35 ppm (C_6H_5), t -1.80 ($J = 1.6$ Hz) (CH_3), s -1.57 (CH_3CN), Intensitätsverhältnis 40 : 3 : 6. ^{31}P -NMR: -20.4 ppm.

6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-diphospha-s-triazin (1g)

a) In eine Lösung von 35.0 g **6a** in 200 ccm CH_2Cl_2 wurde überschüss. trockenes *Ammoniak* geleitet. Der NH_4Cl -Niederschlag wurde abfiltriert (3.8 g) und das Filtrat eingengt. Nach Ätherzusatz schieden sich farblose Blättchen vom Schmp. 175–177° ab. Ausb. 25.0 g (78%).

$C_{26}H_{23}N_3P_2$ (439.4) Ber. C 71.06 H 5.28 N 9.56
Gef. C 70.94 H 5.40 N 9.44 Mol.-Gew. 439 (Benzol)

b) 1.0 g **6a** wurde in 10 ccm heißem CH_3CN gelöst. Die Lösung wurde nach Abkühlen rasch in überschüss. konz. *Natriummethylat*-Lösung eingegossen, die entstehende Suspension eingedampft, das $NaCl$ mit Wasser extrahiert und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert. Ausb. 500 mg (54%). IR-, NMR-Spektren und Schmp. 175–176° belegen die Identität.

2.2.4.4.6-Pentamethyl-diphospha-s-triazinium-chlorid (6d): 4.70 g $N[(CH_3)_2P]_2Cl_3$ (3, X = CH_3) wurden mit 1.83 g *Acetamidinium-chlorid* 1 Stde. bei 130° und 0.02 Torr verschmolzen. Dabei entwickelte sich rege HCl . Die klare bräunliche Schmelze wurde abgekühlt und aus CH_2Cl_2 /Äther zu farblosen Nadeln vom Schmp. 241–244° umkristallisiert. Ausb. 2.70 g (62%).

$C_6H_{16}N_3P_2[Cl]$ (227.6) Ber. C 31.66 H 7.09 N 18.46 Gef. C 31.42 H 6.85 N 18.22

2.2.4.4.6-Pentamethyl-diphospha-s-triazin (1h): In eine Lösung von 2.50 g **6d** in 20 ccm CH_2Cl_2 wurde überschüss. trockenes NH_3 eingeleitet. Das abgeschiedene NH_4Cl wurde abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der kristalline Rückstand bei 100°/0.02 Torr zu farblosen Würfeln und Stäbchen sublimiert. Schmp. 120–122°. Ausb. 1.50 g (72%).

$C_6H_{15}N_3P_2$ (191.2) Ber. C 37.70 H 7.91 N 21.98
Gef. C 37.88 H 7.95 N 21.94 Mol.-Gew. 195.5 ($CHCl_3$)

2.2.6-Trimethyl-4.4-diphenyl-diphospha-s-triazinium-chlorid (6e): 29.5 g $Ph_2PNP(CH_3)_2Cl_3$ (3, $X^1 = Ph$, $X^2 = CH_3$) wurden mit 7.6 g *Acetamidinium-chlorid* vermischt und in 40 Min. bei 0.1 Torr von 85 auf 200° erhitzt. Dann wurde die gelbe klare Schmelze abgekühlt und aus CH_2Cl_2 /Äther zu farblosen Nadeln vom Schmp. 208–211° umkristallisiert. Ausb. 25.0 g (88%).

$C_{16}H_{20}N_3P_2[Cl]$ (351.8) Ber. C 54.63 H 5.73 N 11.95 Gef. C 53.70 H 5.82 N 12.06

2.2.6-Trimethyl-4.4-diphenyl-diphospha-s-triazin (1i): In eine Lösung von 24.0 g **6e** in 100 ccm CH_2Cl_2 wurde überschüss. trockenes NH_3 geleitet. Das abgeschiedene NH_4Cl wurde abfiltriert (3.4 g), das Filtrat i. Vak. eingengt und der braune Rückstand aus CH_3CN zu farblosen Nadeln vom Schmp. 148–150° umkristallisiert. Ausb. 18.7 g (87%).

$C_{16}H_{19}N_3P_2$ (315.3) Ber. C 60.95 H 6.07 N 13.33 Gef. C 60.48 H 6.29 N 13.50

2.2.4.4-Tetraphenyl-6-benzyl-diphospha-s-triazinium-chlorid (6b): 31.5 g $N(Ph_2P)_2Cl_3$ (3, X = Ph) wurden mit 10.9 g *Phenylacetamidinium-chlorid* vermischt und in 30 Min. bei 0.2 Torr von 120 auf 270° erhitzt. Aus der entstehenden klaren Schmelze entwich HCl . Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand aus CH_3CN zu farblosen Würfeln vom Schmp. 182–184° umkristallisiert. Ausb. 29.4 g (83%).

$C_{32}H_{28}N_3P_2[Cl]$ (552.0) Ber. C 69.63 H 5.11 N 7.61 Gef. C 69.65 H 5.37 N 7.70

2.2.4.4-Tetraphenyl-6-benzyl-diphospha-s-triazin (1a)

a) In eine Lösung von 1.0 g **6b** in 30 ccm CH_2Cl_2 wurde überschüss. trockenes NH_3 geleitet, abgeschiedenes NH_4Cl abfiltriert (80 mg) und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand gab aus CH_3CN farblose Würfel vom Schmp. $113-114^\circ$. Ausb. 800 mg (86%).

b) 28.2 g $N(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = Ph) wurden in 150 ccm CH_2Cl_2 gelöst, portionsweise unter Eiskühlung mit 30.8 g *Phenylacetamidin* versetzt und 10 Std. bei 20° gerührt. Das abgeschiedene Phenylacetamidinium-chlorid wurde abgetrennt (29.3 g), das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril zu farblosen Würfeln umkristallisiert. Schmp. 113° und IR-Spektrum stimmen mit denen von a) überein. Ausb. 13.0 g (44%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{P}_2$ (515.5) Ber. C 74.55 H 5.28 N 8.15

Gef. C 74.17 H 5.22 N 8.35 Mol.-Gew. 531 (CHCl_3)

2.2.4.4.6-Pentaphenyl-diphospha-s-triazinium-chlorid (**6c**): 3.13 g $N(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = Ph) und 1.0 g entwässertes *Benzamidinium-chlorid* wurden gut vermischt bei 0.2 Torr in 20 Min. von 120 auf 260° erhitzt. Die abgekühlte klare Schmelze wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ zu farblosen Würfeln vom Schmp. $220-227^\circ$ umkristallisiert. Ausb. 1.0 g.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}$ (538.0) Ber. C 69.21 H 4.87 N 7.81 Gef. C 69.26 H 4.86 N 7.78

Beim Lösen der Schmelze in CH_2Cl_2 blieben 2.0 g **1b** ungelöst zurück. Gesamtausb. 92%.

2.2.4.4.6-Pentaphenyl-diphospha-s-triazin (1b)

a) 52.2 g $N(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = Ph) und 16.8 g *Benzamidinium-chlorid* wurden gemischt und bei 0.2 Torr in 20 Min. von 120 auf 250° , dann weitere 60 Min. auf 250° erhitzt. Danach entwickelte sich nur noch wenig HCl aus der Schmelze, die beim Abkühlen rasch kristallisierte. Aus Xylol farblose Spieße vom Schmp. $239-241^\circ$. Ausb. 40.4 g (75%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{P}_2$ (501.5) Ber. C 74.24 H 5.03 N 8.38

Gef. C 74.30 H 4.99 N 8.41 Mol.-Gew. 507 (Benzol)

b) Die Lösungen von 16.8 g *Benzamidin* und 18.8 g $N(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Cl}_3$ in je 100 ccm CH_2Cl_2 wurden rasch vereinigt. Unter starker Wärmetönung schieden sich 24.5 g *Benzamidinium-chlorid* ab, die nach 12 Std. Rühren bei 20° abfiltriert wurden. Der Rückstand wurde mit 250 ccm CH_2Cl_2 ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten kristallisierten beim Eindampfen farblose Nadeln. Schmp. 240° und IR-Spektrum stimmen mit denen von a) überein. Ausb. 6.5 g (31%).

Als Nebenprodukt kristallisierten aus der Mutterlauge bei Ätherzusatz 500 mg *Bis-(α -amino-benzylidenamino)-tetraphenyl-diphosphornitrid-chlorid* (**4**) in farblosen Nadeln vom Schmp. $210-212^\circ$.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{P}_2\text{Cl}$ (658.1) Ber. C 69.35 H 5.21 N 10.89 Gef. C 69.21 H 5.05 N 10.38

2.2.4.4-Tetramethyl-6-benzyl-diphospha-s-triazin (**1e**): 1.70 g $N[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = CH_3) in 35 ccm CH_2Cl_2 versetzte man bei 5° portionsweise mit 3.75 g *Phenylacetamidin*. Nach 15 Std. Rühren bei 20° wurde das abgeschiedene Phenylacetamidinium-chlorid abfiltriert (3.60 g) und das Filtrat eingedampft. Beim Lösen des Rückstandes in CCl_4 blieb ein braunes Öl zurück. Das Filtrat wurde eingedampft und der verbleibende Festkörper bei $110^\circ/0.2$ Torr zu farblosen Nadeln vom Schmp. $119-120^\circ$ sublimiert. Ausb. 1.20 g (64%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{P}_2$ (267.3) Ber. C 53.93 H 7.17 N 15.72

Gef. C 53.75 H 7.15 N 15.47 Mol.-Gew. 275 (CHCl_3)

6-Dimethylamino-2.2.4.4-tetramethyl-diphospha-s-triazin (**1f**): Die Lösung von 7.30 g $N[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Cl}_3$ (**3**, X = CH_3) in 50 ccm CH_2Cl_2 wurde bei 5° portionsweise mit 10.4 g *N,N-Dimethyl-guanidin* versetzt. Nach 6 Std. Rühren bei 20° wurde das abgeschiedene

N,N-Dimethyl-guanidinium-chlorid abfiltriert (10.1 g) und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Beim Lösen des Rückstandes in CCl_4 blieb ein braunes Öl zurück. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand bei 1.5 Torr/110° zu großen Würfeln vom Schmp. 132° sublimiert. Ausb. 3.5 g (53%).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_2$ (220.2) Ber. C 38.14 H 8.24 N 25.45

Gef. C 38.16 H 8.51 N 25.60 Mol.-Gew. 219 (Benzol)

2.2.4.4-Tetraphenyl-diphospha-s-triazin (**1k**): 2.10 g *N*(Ph₂PNH)₂H (**9**, X = Ph) wurden mit 1.00 g *N,N'*-Diphenyl-formamidin (**8**) bei 140° und 0.3 Torr verschmolzen, bis kein Anilin mehr abdestillierte. Der Rückstand gab aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 242–243°. Ausb. 3.5 g (86%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{P}_2$ (425.4) Ber. C 70.58 H 4.98 N 9.88

Gef. C 70.44 H 4.93 N 9.96 Mol.-Gew. 426 (CHCl_3)

2.2.4.4-Tetramethyl-diphospha-s-triazin (**1l**): 2.50 g *N*[(CH₃)₂PNH₂]₂Cl (**9** · HCl, X = CH₃) in 15 ccm Methanol wurden mit 3.26 ccm einer 3.8 *m* NaOCH₃-Lösung versetzt. Das NaCl wurde abgetrennt, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand mit 2.43 g *N,N'*-Diphenyl-formamidin versetzt und bei 0.03 Torr und 140° verschmolzen, bis kein Anilin mehr entwich. Gegen Ende der Reaktion sublimierte **1l** in farblosen Nadeln. Ausb. 1.50 g (70%). **1l** wurde durch Sublimation bei 40°/0.01 Torr gereinigt, Schmp. 121–122°.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3\text{P}_2$ (177.1) Ber. C 33.90 H 7.40 N 23.72

Gef. C 34.29 H 7.35 N 23.44 Mol.-Gew. 177 (CHCl_3)

[219/68]