

Alfred Schmidpeter und Norbert Schindler

Über Phosphazene, XXIX¹⁾

2-Phospha-chinazoline, neue Phosphazen-heterocyclen aus der Umlagerung von *P*-Chlor-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphiniminen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Dezember 1968)

Chlor-anilino-phosphonium-chloride **6** mit *ortho*-ständiger Cyangruppe cyclisieren in Gegenwart von HCl zu den isomeren 4-Chlor-2-phospha-chinazolinium-chloriden **8**. Die zugrundeliegenden 4-Chlor-2-phospha-chinazoline (4-Chlor-1.3.2-benzodiazaphosphorine) sind instabil und zerfallen unter Wiederöffnung des Ringes, lassen sich aber in einigen Fällen durch Substitution des Chlors gegen eine Aminogruppe stabilisieren.

P-Amino-*N*-cyan-diphosphazene isomerisieren thermisch leicht zu 6-Amino-diphospha-*s*-triazinen²⁾. Dagegen führten Versuche, aus *P*-Amino-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphazenen **1**, R = H, in analoger Weise zu den benzologen Phosphazen-heterocyclen **10**, R = H, zu kommen, nicht zum Erfolg. In bestimmten Fällen gelingt die angestrebte Cycloaddition jedoch mit den entsprechenden *P*-Chlor-phosphazenen **4**.

Ausgehend von 2-Amino-benzonitrilen **3**^{*)} und einem Chlorphosphoran erhält man **4** durch Zusammenschmelzen und anschließende Destillation im Vakuum mit 60 bis 80% Ausbeute als zitronengelbe, kristalline Substanzen. Sie hydrolysieren leicht; **4a** und **4b** liefern dabei die farblosen Phosphinsäureamide **2a** und **2b**, aus **4c**, **4d** und **4e** entstehen jedoch wieder **3a** und **3b** zurück. Die Verbindungen **4a**–**4d** sind in Benzol leicht löslich und zeigen darin das einfache Molekulargewicht.

Das Trichlorphosphazen **4e** ist blaßgelb und nurmehr in warmen polaren Solventien löslich. Mit seiner im Vergleich zu den anderen Verbindungen auffallend geringen Löslichkeit erinnert es an das dimere Trichlor-phenyl-phosphazen (PhNPCl₃)₂³⁾. Ein Dimeres **5**, in dem der Phosphor pentakoordiniert ist, sollte sich an der hohen ³¹P-Abschirmung erkennen lassen. Die von **4e** in Nitrobenzol bestimmte ³¹P-Verschiebung liegt zwar erheblich höher als die der anderen Verbindungen **4**, aber dieser Anstieg ist nicht größer, als man ihn auch in der Reihe der Phosphinoxide bei zunehmender Chlorsubstitution bis hin zum OPCl₃ beobachtet. Die Verschiebung

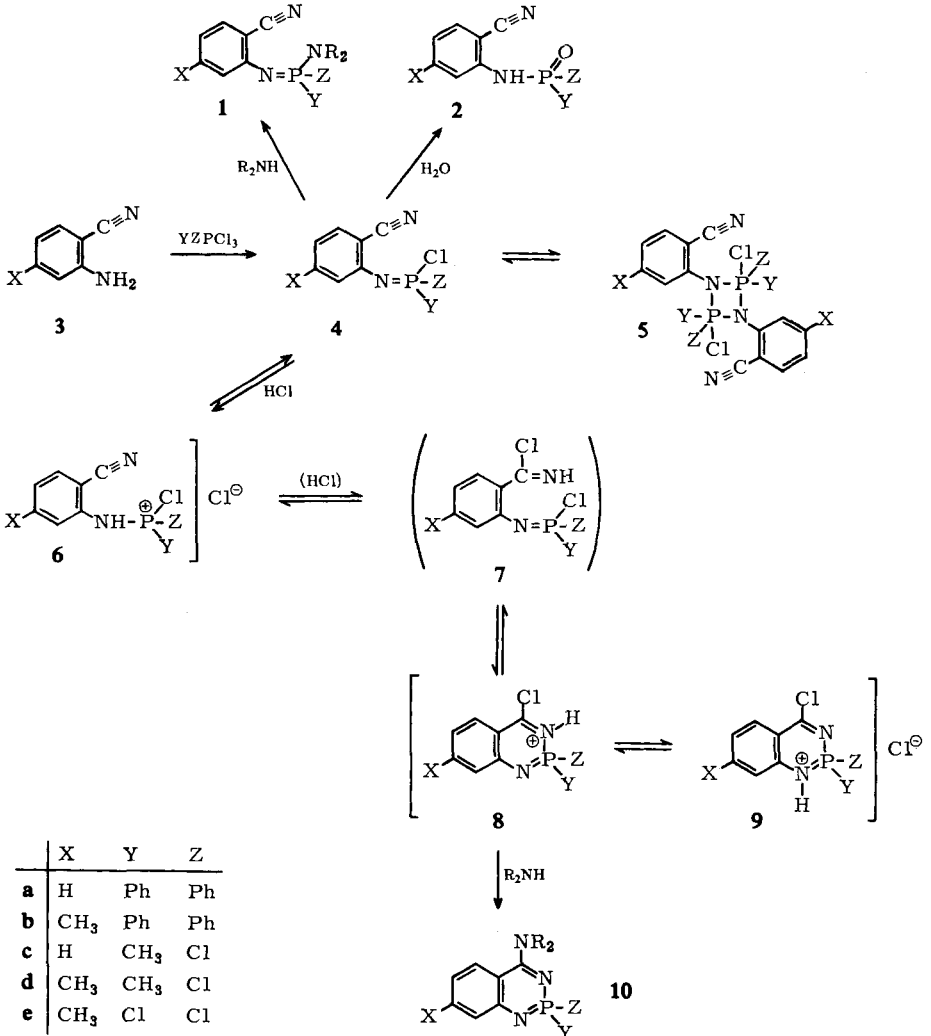
*) Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für Chemikalienspenden.

1) XXVIII. Mittel.: A. Schmidpeter und N. Schindler, Chem. Ber. **102**, 2160 (1969).

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

3) I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 3044 (1960), C. A. **55**, 17551 (1961); J. Gen. Chem. USSR **30**, 3018 (1960).

bleibt weit hinter der dimeren Trichlorphosphazene^{4,5)} im Bereich von +78 bis +80 ppm zurück. Dagegen entspricht der Wert dem des monomeren *P.P.P.*-Trichlor-*N*-sek.-butyl-phosphazens: +38.7 ppm⁵⁾. Wir nehmen an, daß im festen Zustand das Dimere **5e** vorliegt, das in Lösung zu **4e** dissoziiert.



Beim Einleiten von HCl in die benzolische Lösung einer Verbindung **4** fällt deren farbloses Hydrochlorid **6** (Dichlorid von **2**) zunächst kristallin, dann als schweres Öl aus und geht schließlich unter Umlagerung zu **8** \rightleftharpoons **9** wieder in Lösung⁶⁾. Die quanti-

4) E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 64 (1963).

5) V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **97**, 1745 (1966).

6) Einer persönlichen Mitteilung zufolge finden G. I. Derkatch und N. D. Bodnarchuk eine entsprechende Umlagerung auch bei *P*-Chlor-*N*-[2-cyan-äthanyl]-phosphazenen.

tative Umlagerung dauert bei **4a** und **4b** einen Tag, bei **4d** ca. eine Woche und bei **4c** ca. drei Wochen. Sie verläuft wahrscheinlich über die Imidchloride **7**; an die Stelle der bei der Umsetzung von Nitrilen mit HCl sonst beobachteten raschen Addition der zweiten Molekel HCl⁷⁾ tritt hier die Cyclisierung. **5e**, in Benzol suspendiert, verändert sich in Gegenwart von HCl nicht.

Die Phosphachinazolium-chloride sind gelbe, kristalline Substanzen. Zwischen den beiden dafür möglichen Tautomeren **8** und **9** zu unterscheiden ist nicht möglich; wir nehmen an, daß **8** überwiegt. Die Identität von **8** (bzw. **9**) wird durch Analysen, den Vergleich mit den Isomeren **6**, das Fehlen der Nitrilbande und schließlich durch die weiter unten besprochenen Substitutionsreaktionen belegt.

Schmelzpunkte und NMR-Daten der dargestellten Verbindungen.

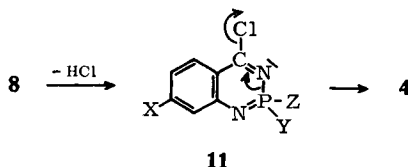
Die NMR-Spektren sind, wo nicht anders angegeben, an CH₂Cl₂-Lösungen aufgenommen, die Verschiebungen gegen TMS als internem bzw. 85proz. Phosphorsäure als externem Standard angegeben

| | Schmp. | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | $\delta^1\text{H}^{\text{a)}$ (ppm) | J_{PCH} bzw. J_{PNCH} (Hz) |
|----------------------------------|------------------|--------------------------------|--|---|
| 4a | 119–122° | –16.9 | | |
| 4b | 108–111° | –18.5 | | |
| 4c | 71–72° | + 3.0 | –2.60 | 17.5 |
| 4d | 50–52° | + 4.4 | –2.64 | 17.5 |
| 5e | 114–115° | +38.0 ^{b)} | | |
| 1a , R = H | 145–147° | –35.0 | | |
| 1a , R = CH ₃ | | –16.0 | –2.68 | 10.5 |
| 2a | 184–186° | –21.0 | | |
| 2b | 190–192° | | | |
| 6b | 114–116° | –50.0 | | |
| 8a | 154–156° (Zers.) | –33.5 | | |
| 8b | 190–195° (Zers.) | –33.8 | | |
| 8c | ab 75° (Zers.) | –55.5 | –3.17 | 17.5 |
| 8d | ab 140° (Zers.) | –55.1 | –3.24 | 17.5 |
| 10a , R = H | 233–235° | –27.4 | | |
| 10a , R = CH ₃ | 118–121° | –25.6 | –3.10 | – |

a) P- und N-Methylprotonen.

b) In Nitrobenzol.

Es gelingt weder durch Erwärmen im Vakuum noch durch Einwirken einer tertiären Base (Triäthylamin, Äthyl-diisopropyl-amin), aus den Hydrochloriden **8** die zugrundeliegenden 4-Chlor-phosphachinazoline **11** selbst freizusetzen; die Versuche führen stets zurück zu **4**:



⁷⁾ F. Klages und W. Grill, Liebigs Ann. Chem. **594**, 21 (1955).

Für die Instabilität der Verbindungen **11** dürfte die Rückbildung der Nitrilgruppe das treibende Element sein. Vergleichbare Unbeständigkeit zeigen die aus Nitrilen und Chlorwasserstoff primär entstehenden Imidchloride, die auch erst durch eine zweite Molekel HCl und Bildung des Salzes stabilisiert werden⁷⁾. Die Verbindungen **11** sind somit als Imidchloride zu verstehen, in denen der Phosphazenenphosphor die Rolle eines Protons übernommen hat.

Stabile 2-Phospha-chinazoline sind nach der vorstehenden Überlegung erst zu erwarten, wenn das Chlor in 4-Stellung durch einen anderen Substituenten ersetzt wird. Tatsächlich reicht in Einzelfällen die Lebensdauer von **11** aus, um solche Substitutionen durchzuführen: **8a** reagiert mit Ammoniak und Dimethylamin zu den beständigen 4-Amino-phosphachinazolinen **10a**, R = H, CH₃. Diese sind Isomere zu den direkt aus **4a** mit NH₃ und (CH₃)₂NH erhaltenen offenkettigen *P*-Amino-phosphiniminen **1a**. Die unterschiedliche Stellung der Aminogruppe und damit die Struktur von **10a** und **1a** wird durch das Fehlen bzw. Auftreten der Dublettaufspaltung im NMR-Spektrum der *N*-Methylprotonen (Tabelle) und dem Fehlen bzw. Auftreten der Nitrilbande bei 2240/cm bewiesen.

Im Gegensatz zu **8a** liefert **8c** mit NH₃ quantitativ das Aminobenzonitril **3a** zurück; hier ist offenbar die Ringöffnung schneller als die stabilisierende *C*-Substitution. Das Phosphor-Bruchstück wird zum Teil als Dihydrochlorid des Tetraamino-tetramethyl-cyclotetraphosphazens (NPCH₃NH₂)₄·2HCl isoliert. Zum gleichen Ergebnis führt auch die Ammonolyse von **4c**.

Beschreibung der Versuche

P-Chlor-*P*,*P*-diphenyl-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**4a**): 1.86 g (15.7 mMol) 2-Aminobenzonitril (**3a**) und 4.60 g (15.8 mMol) Ph₂PCl₃ wurden bei 0.5 Torr auf 140° erhitzt. Es entstand eine klare Schmelze, die bei 10⁻³ Torr rasch destilliert wurde. Das bei einer Badtemp. von 215–230° übergehende Destillat erstarrte zu zitronengelben Kristallen; Ausb. 3.20 g (61%), Schmp. 119–122°.

C₁₉H₁₄ClN₂P (336.7) Ber. C 67.73 H 4.19 N 8.32
Gef. C 67.19 H 4.37 N 8.18 Mol.-Gew. 320 (kryoskop. in Benzol)

In gleicher Weise wurden erhalten:

P-Chlor-*P*,*P*-diphenyl-*N*-[5-methyl-2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**4b**): Destilliert bei 220 bis 240°/10⁻³ Torr, Ausb. 60–80%, Schmp. 108–110°.

C₂₀H₁₆ClN₂P (350.8) Ber. C 68.48 H 4.59 N 8.01 Gef. C 67.62 H 4.66 N 7.55

P,*P*-Dichlor-*P*-methyl-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**4c**): Destilliert bei 150–155°/10⁻² Torr, Ausb. 60%, Schmp. 71–72°.

C₈H₇Cl₂N₂P (233.1) Ber. C 41.22 H 3.03 N 12.01
Gef. C 41.00 H 3.06 N 11.80 Mol.-Gew. 240 (kryoskop. in Benzol)

P,*P*-Dichlor-*P*-methyl-*N*-[5-methyl-2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**4d**): Destilliert bei 130 bis 140°/10⁻² Torr, Ausb. 75%, Schmp. 50–52°.

C₉H₉Cl₂N₂P (247.1) Ber. C 43.74 H 3.67 N 11.34 Gef. C 43.71 H 4.08 N 11.22

P.P.P-Trichlor-N-[5-methyl-2-cyan-phenyl]-phosphinimin (4e bzw. 5e): Destilliert bei 160 bis 180°/10⁻² Torr; ein großer Anteil geht dabei jedoch in einen nichtflüchtigen glasigen Rückstand über, Ausb. 30%, schwefelgelbe Kristalle vom Schmp. 114–115°.

C₈H₈Cl₃N₂P (288.5) Ber. C 35.78 H 2.25 N 10.39 Gef. C 35.80 H 2.25 N 10.36

N-[2-Cyan-phenyl]-diphenylphosphinsäureamid (2a): **4a** wurde kurz in dest. Wasser aufgekocht und ging dabei in Lösung. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag wurde aus Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 184–186°.

C₁₉H₁₅N₂OP (318.3) Ber. C 72.01 H 4.75 N 8.80 Gef. C 71.55 H 4.32 N 8.59

In gleicher Weise wurde erhalten:

N-[5-Methyl-2-cyan-phenyl]-diphenylphosphinsäureamid (2b): Farblose Kristalle vom Schmp. 190–192°.

C₂₀H₁₇N₂OP (332.4) Ber. C 72.27 H 5.15 N 8.42 Gef. C 72.13 H 4.86 N 8.40

4-Chlor-2.2-diphenyl-2-phospha-chinazolinium-chlorid (8a): Trockener *Chlorwasserstoff* wurde in eine Lösung von 2.8 g **4a** in 20 ccm Benzol eingeleitet. Die zunächst ausfallenden Kristalle von **6a** gingen rasch in ein Öl über, das sich absetzte, in 24 Stdn. jedoch wieder vollständig in Lösung ging. Nach Abdampfen des Benzols blieb ein gelber Kristallkuchen zurück. Umfällen aus Methylenchlorid/Äther lieferte 1.5 g **8a** in gelben Blättchen, Schmp. 154–156° (Zers.).

C₁₉H₁₅ClN₂PJCl (373.1) Ber. C 61.17 H 4.05 N 7.55 Gef. C 60.78 H 3.98 N 7.61

Chlor-[5-methyl-2-cyan-anilino]-diphenyl-phosphonium-chlorid (6b): In eine Lösung von 2.0 g **4b** in 25 ccm Benzol wurde einige Sek. ein kräftiger *HCl*-Strom eingeleitet. Nach 2 Stdn. hatten sich 1.6 g farblose, rechteckige Kristalle vom Schmp. 114–116° abgeschieden. — IR (Nujol): NH breit 1800–2500, CN 2250/cm.

C₂₀H₁₇ClN₂PJCl (387.3) Ber. C 62.03 H 4.43 N 7.23 Gef. C 61.33 H 4.40 N 7.18

Wurde im vorstehenden Versuch *HCl* bis zur Sättigung eingeleitet, so ging die primär kristalline Fällung in ein Öl über. Nach 24 Stdn. war daraus eine klare Lösung entstanden, die eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Äther umgefällt. Man erhielt so das zur vorstehenden Verbindung isomere *4-Chlor-7-methyl-2.2-diphenyl-2-phospha-chinazolinium-chlorid (8b)* als gelbe Blättchen vom Schmp. 190–195° (Zers.), Ausb. 60%.

C₂₀H₁₇ClN₂PJCl (387.3) Gef. C 61.26 H 4.58 N 6.98

2.4-Dichlor-2-methyl-2-phospha-chinazolinium-chlorid (8c): In eine Lösung von 2.5 g **4c** in 25 ccm Benzol wurde trockener *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 10 Tagen wurde die Lösung eingedampft. Der feste, gelbe Rückstand bestand nach den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren noch zu 35% aus **4c**. Ein gleicher Ansatz wurde nach 3 Wochen aufgearbeitet und lieferte quantitativ **8c** in feinen, blaßgelben Kristallen, die sich ab 75° zersetzen und durch Umfällen aus Methylenchlorid nicht gereinigt werden können.

C₈H₈Cl₂N₂PJCl (269.5) Ber. C 35.64 H 2.99 N 10.39 Gef. C 36.91 H 3.36 N 9.93

2.4-Dichlor-2.7-dimethyl-2-phospha-chinazolinium-chlorid (8d): In eine Lösung von 3.0 g **4d** in 25 ccm Benzol wurde trockener *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Die zunächst kristalline, farblose Fällung ging rasch in ein Öl über. Nach einer Woche wurde die jetzt homogene Lösung i. Wasserstrahlvak. vorsichtig eingeengt, wobei sich ein fahlgelber, feinkristalliner Feststoff ausschied, der sich ab 140° zersetzt; Ausb. 2.4 g (70%). Die Substanz ließ sich bei 100°/10⁻³ Torr unter beträchtlichen Verlusten sublimieren.

C₉H₁₀Cl₂N₂PJCl (283.6) Ber. C 38.11 H 3.57 N 9.88 Gef. C 37.90 H 3.97 N 9.98

4-Amino-2.2-diphenyl-2-phospha-chinazolin (**10a**, R=H): 2.4 g **8a** in 40 ccm CH₂Cl₂ wurden bei -50° in 20 ccm NH₃ getropft. Nach dem Auftauen wurde das NH₄Cl abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Es schieden sich 1.35 g (67%) **10a** als gelbe Kristalle ab, Schmp. 233–235°.

C₁₉H₁₆N₃P (317.3) Ber. C 71.61 H 5.09 N 13.24 Gef. C 71.51 H 5.22 N 12.89

In gleicher Weise entsteht aus **4a** das zu obiger Verbindung offenkettige Isomere *P*-Amino-*P*-*P*-diphenyl-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**1a**, R=H): Farblose Kristalle aus Acetonitril vom Schmp. 145–147°.

C₁₉H₁₆N₃P (317.3) Gef. C 71.36 H 5.13 N 13.00

In gleicher Weise wurden erhalten:

4-Dimethylamino-2.2-diphenyl-2-phospha-chinazolin (**10a**, R=CH₃): Ausb. quantitativ, Schmp. 118–121°.

C₂₁H₂₀N₃P (345.4) Ber. C 73.03 H 5.83 N 12.14 Gef. C 72.16 H 6.03 N 11.73

Das dazu offenkettige Isomere *P*-Dimethylamino-*P*-*P*-diphenyl-*N*-[2-cyan-phenyl]-phosphinimin (**1a**, R=CH₃) fällt als gelbes Öl an.

C₂₁H₂₀N₃P (345.4) Gef. C 72.12 H 5.47 N 11.75

Ammonolyse von **8c**: Eine Lösung von 2.6 g **8c** in 10 ccm CH₂Cl₂ wurde bei -50° unter Rühren zu etwa 30 ccm flüssigem Ammoniak getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde CH₂Cl₂ abdestilliert und der feste Rückstand mit warmem Acetonitril extrahiert. Aus der Lösung kristallisierten 150 mg *symm.* Tetraamino-tetramethyl-cyclotetraphosphazendihydrochlorid in farblosen, hygroskopischen Blättchen aus, die sich ab 108° unter NH₃-Abspaltung zersetzen.

C₄H₂₀N₈P₄·2HCl (377.0) Ber. C 12.74 H 5.88 N 29.72 Gef. C 12.61 H 7.41 N 29.74

Der nach dem Extrahieren mit CH₃CN verbleibende Rückstand bestand aus NH₄Cl und einer weiteren nicht abtrennbaren phosphorhaltigen Komponente. Aus der CH₃CN-Lösung wurden 1.15 g (89%) 2-Amino-benzonitril (**3**, X=H) isoliert.

In derselben Weise reagierte **4c**.

[585/68]