

Synthese von Spiro-Verbindungen aus 2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin

Georg Schöning und Oskar Glemser*

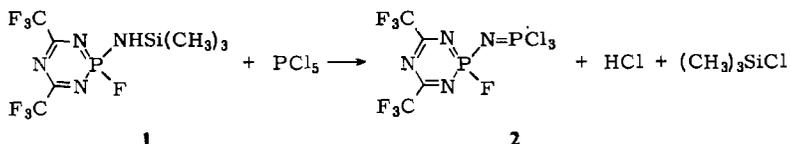
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 9. Februar 1977

Synthesis of Spiro Compounds from 2,2-Dichloro-4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorine

The bis(trichlorophosphoranylidenamino) compound **6**, obtained from 2,2-diamino-4,6-bis(trifluoromethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorine (**4**), reacts with heptamethyldisilazane to give the spiro[5.5] compound **7**. The reaction of **5** with PCl₅ yields the spiro[3.5] compound **8**. From *N,N'*-dimethylethylenediamine and **3** the heterocyclic spiro[4.5] system **9** can be synthesized.

Am 2,2-Dihalogen-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (Halogen = Cl, F) sind bisher von uns Reaktionen mit Aminen durchgeführt worden, die zu den monosubstituierten Derivaten geführt haben^{1, 2)}. Interessant ist die Frage nach der Möglichkeit, an diesen Sechsring Seitenketten bzw. weitere Ringe anzufügen. *Becke-Goehring* und *Jung*³⁾ konnten durch Umsetzung von Dicyandiamid mit 2 mol PCl₅ die erste Phosphoranylidenamino-Verbindung dieses heterocyclischen Ringsystems darstellen. Die exocyclische –N=PCL₃-Gruppe läßt sich aber auch durch schrittweisen Aufbau über Aminderivate erreichen. Hierzu eignen sich –NH₂-, –NHSi(CH₃)₃- und –N[Si(CH₃)₃]₂-Verbindungen (**1**), die in einer *Kirsanov*-Reaktion glatt mit PCl₅ zu **2** reagieren.



Für die Darstellung von Spiro-Verbindungen bieten sich analog zu den Azaphosphorinen zwei Synthesewege an^{4, 5)}. Es kann mit Hilfe bereits vorhandener Substituenten ein neuer Ring gebildet werden. Ausgehend vom Diamid **4** läßt sich mit PCl₅ die Verbindung **6** erhalten, die sich mit Heptamethyldisilazan unter Ringschluß zu zwei über ein Phosphoratom miteinander verbundenen Sechsringen (**7**) umsetzt.

Zu einer Spiro-Verbindung aus Sechsring und Vierring (**8**) gelangt man durch die Reaktion des Bis(methylamino)-Derivates **5** mit PCl₅.

Die zweite erwähnte Möglichkeit zur Synthese von Spiro-Verbindungen ist die Reaktion mit bifunktionellen Substituenten. So kann mit *N,N'*-Dimethylethylenediamin an den Sechsring **3** ein Fünfring angefügt werden. Es entsteht die Verbindung **9**.

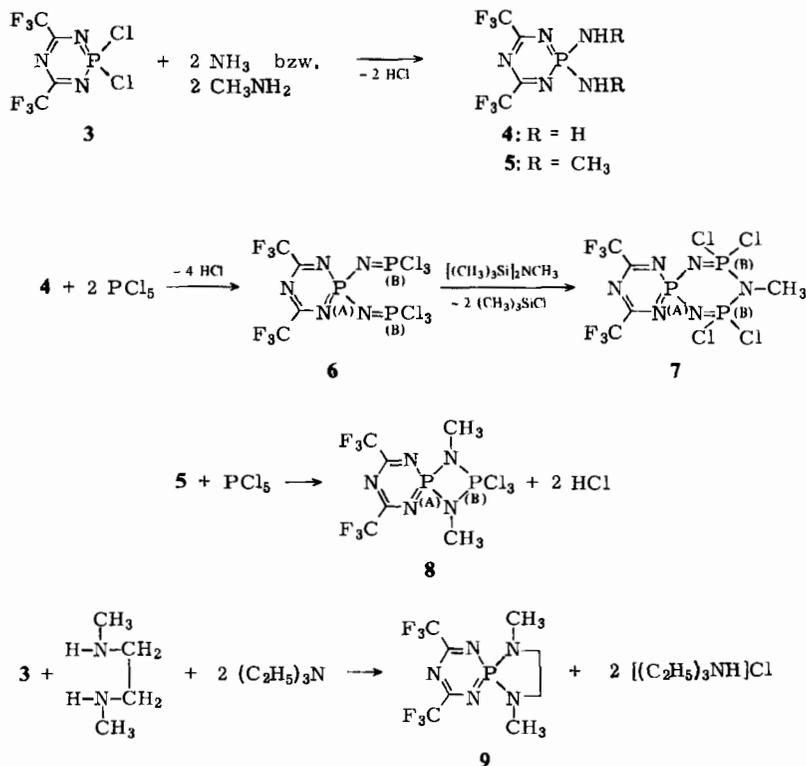
¹⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. 109, 2960 (1976).

²⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. 110, 1148 (1977).

³⁾ M. Becke-Goehring und D. Jung, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 233 (1970).

⁴⁾ W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 225 (1969).

⁵⁾ H. Bode, K. Bütow und G. Lienau, Chem. Ber. 81, 547 (1948).



Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter sind in der Tabelle zusammengestellt. Das Spektrum der Verbindung **2** ist ein ABX-Spektrum, das den AB-Teil mit 8 Linien im ^{31}P -NMR-Spektrum und den X-Teil mit 4 Linien im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt. Die Verbindung **7** ergibt ein AB_2 -Spektrum.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für apparative und finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 180. – Massenspektren: Varian CH-5 Gerät (Peaks $> m/e = 100$ mit mehr als 5% rel. Int.). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{31}P -NMR-Spektren: HFX 90 Bruker-Kernresonanzgerät.

2-Fluor-2-trichlorphosphoranylidenamino-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphorin (**2**): 0.01 mol **1**²⁾ werden mit 0.01 mol PCl_5 so lange in 20 ml trockenem CCl_4 unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung beendet und das PCl_5 gelöst ist. Das Lösungsmittel und das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden im Rotationsverdampfer bei 8 Torr abgezogen. Das verbleibende Produkt wird durch Destillation bei 0.01 Torr gereinigt. Ausb. 60%, Sdp. 62 °C/0.01 Torr.

Tab.: ^{31}P -, ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen^{a)}

Verb.	$\delta^{31}\text{P}_{(\text{A})}$ ^{b)}	$\delta^{31}\text{P}_{(\text{B})}$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}^{\text{c)}$	$^3J_{\text{HP}}$ [Hz]	$\delta^{19}\text{F}^{\text{d)}$	$^4J_{\text{PF}}$ [Hz]
2 ^{e)}	-19.0	-5.4	68			75.1	6.0
4	-25.1			-4.23		74.5	5.0
5 ^{f)}	-26.8			-2.46	14.0	74.3	5.0
6 ^{g)}	-0.6	2.8	35			75.3	5.5
7	-3.9	-6.5	23	-3.45	13.5	74.8	6.0
8	-18.2	62.0	76	-2.85	12.5 (P _A); 22.5 (P _B)	74.7	5.5
9	-31.8			-3.48 (CH ₂); -2.51 (CH ₃)	9.0 (CH ₂); 10.5 (CH ₃)	73.9	5.0

^{a)} Vermessen als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 . — ^{b)} Externer Standard 85proz. Phosphorsäure. —
^{c)} Interner Standard TMS. — ^{d)} Interner Standard CFCl_3 . — ^{e)} $J_{\text{PF}} = 963$ Hz, $^3J_{\text{PF}} = 21.4$ Hz. —
^{f)} $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz. — ^{g)} Vermessen in CCl_4 .

IR (kap. Film): 1710 sw, 1640 sw, 1575 st, 1460 m, 1390 st, 1345 st, 1225 st, 1150 st, 1070 sw, 1020 m, 920 st, 895 st, 820 m, 800 m, 780 sw, 735 sw, 725 m, 680 st, 610 st, 545 m, 510 st, 485 m, 470 cm^{-1} m. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 404$ [M^+] (50%), 385 [$\text{M}-\text{F}^+$] (10), 335 [$\text{M}-\text{CF}_3^+$] (96), 240 [NCNPFNPCL_3] (100), 200 [PFNPCL_3] (68), 101 [PCL_2] (32).

$\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_7\text{N}_4\text{P}_2$ (405.4) Ber. C 11.85 Cl 26.24 F 32.80 N 13.82 P 15.28
 Gef. C 11.81 Cl 26.32 F 32.76 N 13.90 P 15.21

Darstellung der Verbindungen 4 und 5: In eine Lösung von 0.066 mol **3**¹⁾ in 750 ml absol. Ether werden bei -60°C 0.3 mol Ammoniak bzw. Methylamin eingeleitet. Man läßt unter Rühren langsam auftauen und hält noch 2 h bei Raumtemp. Danach wird kurz zum Sieden erhitzt und vom ungelösten Ammoniumchlorid abfiltriert. Der Ether wird abgezogen, und es verbleibt ein farbloser Feststoff, der durch Umkristallisieren aus Ether gereinigt wird.

2,2-Diamino-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (4): Ausb. 85%, Schmp. 178 bis 180°C .

IR (KBr): 3460 m, 3380 sw, 3280 m, 3110 sw, 1670 sw, 1630 sw, 1587 st, 1570 m, 1550 sw, 1425 st, 1390 m, 1220 st, 1140 st, 1075 m, 1060 sw, 1035 m, 980 sw, 940 m, 815 m, 795 m, 730 sw, 680 m, 600 sw, 545 sw, 485 m, 445 cm^{-1} sw. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 267$ [M^+] (87%), 248 [$\text{M}-\text{F}^+$] (9), 198 [$\text{M}-\text{CF}_3^+$] (64), 153 [$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{P}^+$] (11), 103 [$\text{CH}_4\text{N}_4\text{P}^+$] (100).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_6\text{N}_5\text{P}$ (267.1) Ber. C 17.99 H 1.51 F 42.68 N 26.22 P 11.60
 Gef. C 18.03 H 1.59 F 42.40 N 26.39 P 11.47

2,2-Bis(methylamino)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (5): Ausb. 65%, Schmp. 216°C .

IR (KBr): 3400 st, 2940 sw, 2920 sw, 2840 sw, 1635 m, 1585 st, 1465 sw, 1420 m, 1390 m, 1230 st, 1220 st, 1145 st, 1130 st, 1095 m, 905 st, 870 sw, 850 sw, 810 sw, 795 sw, 735 sw, 680 st, 600 sw, 555 m, 470 cm^{-1} m. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 295$ [M^+] (32%), 266 [$\text{M}-\text{HN}=\text{CH}_2^+$] (100), 236 [$\text{M}-\text{NHCH}_3-\text{HN}=\text{CH}_2^+$] (9), 181 [$\text{M}-\text{CF}_3-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$] (11), 131 [$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{P}^+$] (74), 102 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{P}^+$] (18).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_5\text{P}$ (295.1) Ber. C 24.42 H 2.73 F 38.62 N 23.73 P 10.49
 Gef. C 24.80 H 2.89 F 38.50 N 23.60 P 10.68

2,2-Bis(trichlorphosphoranylidenamino)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (6): 0.02 mol **4** in 50 ml absol. CCl_4 werden mit 0.04 mol PCl_5 unter Rückfluß gekocht, bis eine klare

Lösung entstanden ist und kein HCl-Gas mehr entweicht. Beim Trockenziehen zersetzt sich das Produkt.

IR (CCl₄): 1685 sw, 1630 m, 1575 st, 1450 sw, 1405 m, 1280 st, 1220 st, 1155 st, 1130 st, 1000 sw, 875 st, 830 st, 815 m, 710 m, 675 st, 590 st, 540 m, 505 st, 470 cm⁻¹ sw.

4,4',6',6'-Tetrachlor-5'-methyl-4,6-bis(trifluormethyl)spiro[1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin-2,2'(5'H)-[1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵]triazatriphosphorin] (7): Zu der vorher dargestellten Lösung von 0.02 mol 6 in absol. CCl₄ werden unter Eiskühlung 0.02 mol Heptamethyldisilazan in 20 ml CCl₄ getropft. Nach dem Auftauen wird noch 5 h unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel und das entstandene Chlortrimethylsilan im Rotationsverdampfer bei 8 Torr abgezogen und das Produkt durch Sublimation bei 10⁻² Torr gereinigt. Ausb. 56%, Schmp. 102–105°C, Subl. 90°C/0.01 Torr.

IR (KBr): 2920 sw, 1745 m, 1680 m, 1632 m, 1580 sw, 1460 sw, 1410 sw, 1300 st, 1220 st, 1160 st, 1130 m, 1070 sw, 1060 sw, 995 sw, 910 st, 880 sw, 785 st, 760 m, 670 m, 640 sw, 590 st, 540 m, 520 m, 510 cm⁻¹ m. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 494 [M⁺] (76%), 459 [M - Cl⁺] (54), 330 [C₂H₃Cl₄N₃P₃⁺] (42), 276 [CH₃Cl₄N₂P₃⁺] (100), 240 [P₃N₃Cl₃] (46), 146 [NP₂Cl₄⁺] (23), 110 [C₃NH₃P⁺] (54), 101 [PCl₂⁺] (11).

C₅H₃Cl₄F₆N₆P₃ (495.8) Ber. C 12.11 H 0.61 Cl 28.60 F 22.99 N 16.95 P 18.74
Gef. C 12.28 H 0.60 Cl 28.79 F 22.93 N 16.87 P 18.70

4,4,4-Trichlor-1,3-dimethyl-4',6'-bis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-2,2'-[1,3,5,2λ⁵]triazaphosphorin] (8): 0.03 mol 5 und 0.03 mol PCl₅ werden in 100 ml absol. CH₂Cl₂ unter Rückfluß gekocht, bis kein HCl-Gas mehr entwickelt wird und eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Produkt wird bei 10⁻² Torr sublimiert. Ausb. 45%, Schmp. 106°C, Subl. 40°C/0.01 Torr.

IR (Ker-F; Nujol): 2950 sw, 1690 m, 1640 m, 1570 st, 1500 sw, 1455 m, 1425 sw, 1390 m, 1370 m, 1225 st, 1165 st, 1020 sw, 910 m, 860 m, 830 sw, 820 sw, 805 sw, 745 sw, 720 sw, 700 sw, 680 m, 660 sw, 610 sw, 575 st, 480 sw, 440 sw, 430 cm⁻¹ m. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 429 [M⁺] (3%), 394 [M - Cl⁺] (61), 359 [M - Cl₂⁺] (27), 324 [M - Cl₃⁺] (28), 293 [M - PCl₃⁺] (77), 266 [(CF₃CN)₂NHPNHCH₃⁺] (58), 265 [(CF₃CN)₂NPNHCH₃⁺] (100), 225 [P(NCH₃)₂PCl₃⁺] (34), 164 [N₂PCl₃⁺] (54), 130 [NCH₃PCl₂⁺] (69), 110 [C₃HN₃P] (21), 101 [PCl₂⁺] (59).

C₆H₆Cl₃F₆N₅P₂ (430.4) Ber. C 16.74 H 1.40 Cl 27.71 F 26.48 N 16.27 P 14.39
Gef. C 16.65 H 1.28 Cl 27.74 F 26.55 N 16.21 P 14.26

1,3-Dimethyl-4',6'-bis(trifluormethyl)spiro[1,3,2λ⁵-diazaphospholidin-2,2'-[1,3,5,2λ⁵]triazaphosphorin] (9): Zu 0.036 mol 3¹¹ und 0.05 mol Triethylamin in 250 ml Ether werden unter Kühlen auf -20°C 0.036 mol *N,N'*-Dimethylethylendiamin in 30 ml Ether getropft. Man läßt auftauen und rührt 2 h bei Raumtemp. und 30 min unter Rückfluß. Anschließend wird vom entstandenen Triethylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt durch Sublimation bei 10⁻² Torr gereinigt. Ausb. 35%, Schmp. 178°C, Subl. 60°C/0.01 Torr.

IR (KBr): 2950 m, 2910 m, 2890 m, 2830 sw, 1675 sw, 1630 m, 1570 st, 1555 m, 1490 sw, 1480 sw, 1470 sw, 1450 m, 1390 st, 1355 m, 1220 st, 1155 st, 1140 st, 1130 st, 1040 st, 1000 m, 945 st, 870 m, 810 m, 795 st, 745 m, 685 m, 675 st, 600 m, 540 m, 505 st, 445 cm⁻¹. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 321 [M⁺] (100%), 302 [M - F⁺] (9), 292 [M - HN=CH₂⁺] (44), 235 [(CF₃CN)₂NP⁺] (8), 205 [C₅H₆F₂N₅P] (15), 157 [C₅H₁₀N₄P] (18), 117 [(NCH₃CH₂)₂P] (16).

C₈H₁₀F₆N₅P (321.2) Ber. C 29.92 H 3.14 F 35.49 N 21.81 P 9.64
Gef. C 30.22 H 3.33 F 35.50 N 21.67 P 9.56