

# Umsetzungen des Phenylphosphoroxydichlorids mit aromatischen Diaminen

Von

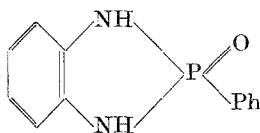
V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1962)

Aus Phenylphosphoroxydiamid und o-Phenylendiamin entsteht 1,3-Dihydro-2-phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-(2)-oxid:

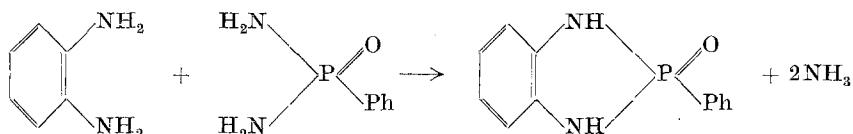


Durch Umsetzung des Phenylphosphoroxydichlorids mit p-Phenylendiamin, Benzidin oder 2,6-Diaminopyridin entstehen Polymere, die in der Hitze in stärker vernetzte Produkte übergehen.

Während aus Phenylphosphoroxydichlorid und Hexamethylendiamin hygroskopische Kettenpolymere entstehen<sup>1</sup>, wurden nun durch Umsetzungen mit aromatischen Diaminen nicht hygroskopische Produkte erhalten.

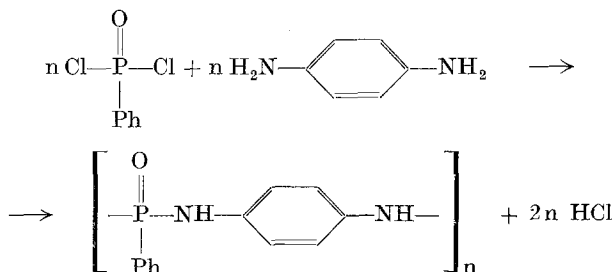
Eine kristallisierte Verbindung entsteht aus Phenylphosphoroxydichlorid und o-Phenylendiamin, welche allerdings 1 Mol Chlorwasserstoff enthält. Beim Versuch, die freie Base mit Natriumcarbonat darzustellen, trat Spaltung zu Phenylphosphorsäure und Phenylendiamin ein. Die chlorwasserstofffreie Verbindung wird jedoch aus Phenylphosphoroxydiamid und o-Phenylendiamin erhalten:

<sup>1</sup> D. M. Harris, R. L. Jenkins und M. L. Nielsen, J. polym. Sci. **35**, 540 (1959).

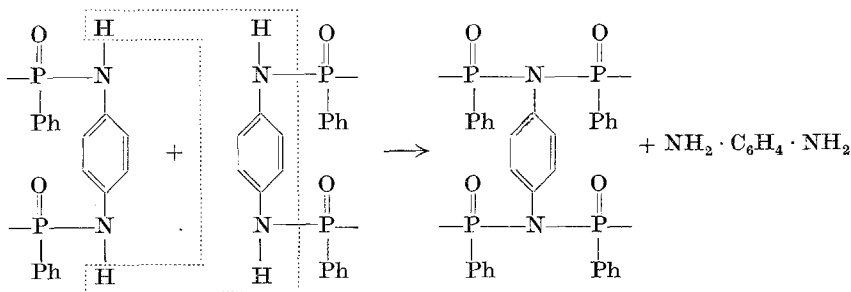


1,3-Dihydro-2-phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-(2)-oxid hat in Eisessig das erwartete Molgewicht. Die Verbindung zeigt im Infrarot die NH-Valenzschwingung bei  $3180\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 1) entsprechend einer inter- oder intramolekularen Assoziation an die P=O-Bindung<sup>2</sup>. Im Hochvakuum ist sie bei  $220^\circ$  unersetzt sublimierbar und aus Äthanol umkristallisierbar. Sie schmilzt im Bereich zwischen  $257$  und  $270^\circ$ , wobei sie dunkelblau und glasig wird. Nach dem Erkalten der Schmelze wird ein Schmelzpunkt von  $150^\circ$  gefunden, da in der Hitze bei normalem Druck vermutlich unter Ringöffnung Polymere entstehen.

Setzt man p-Phenylendiamin mit Phenylphosphoroxydichlorid um, so entstehen sogleich polymere, nicht hygroskopische Produkte.



Beim Erhitzen im Hochvakuum über den Schmelzpunkt spaltet dieses polymere Produkt Diamin ab, und man erhält ein undestillierbares weiter vernetztes, glasig-sprödes Produkt. Folgendes Schema kann die Weiterkondensation deutlich machen:



Analog verlaufen die Reaktionen mit Benzidin und 2,6-Diaminopyridin. Die Stoffe sind in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, sie

<sup>2</sup> L. J. Bellamy und L. Beecher, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1701.

lösen sich wenig in Alkohol und gut in Dimethylsulfoxid. Die Produkte zeigen ein Schmelzintervall (p-Phenylendiaminverbindung 235 bis 255°, Benzidinverbindung 250 bis 265° und 2,6-Diaminopyridinverbindung 205 bis 235°).

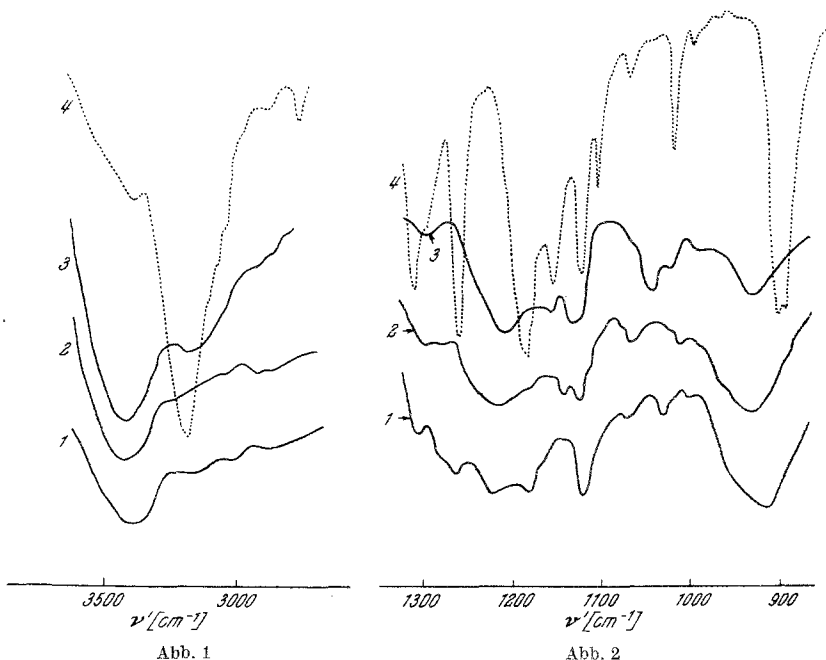
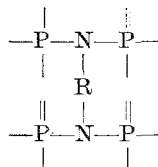


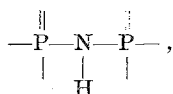
Abb. 1. Infrarotspektren im Bereich der NH-Frequenz ( $3220\text{ cm}^{-1}$ ): Polymere aus Benzidin (1), p-Phenylendiamin (2) und 2,6-Diaminopyridin (3) sowie Ringverbindung aus o-Phenylendiamin (4)

Abb. 2. Infrarotspektren im Bereich der P=O-Frequenz und der  $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{---P---N---P---} \\ | \quad | \\ \text{R} \end{array}$ -Brückenschwingungen  
Polymere aus Benzidin (1), p-Phenylendiamin (2) und 2,6-Diaminopyridin (3) sowie Ringverbindung aus o-Phenylendiamin (4)

Die Infrarotspektren zeigen eine starke Bande bei rund  $930\text{ cm}^{-1}$ , die der neuen Gruppierung



zugeordnet werden kann (Abb. 2), in Analogie zur Gruppe



die etwa bei  $950\text{ cm}^{-1}$  absorbiert<sup>3</sup>, und zu  $\begin{array}{c} | \qquad | \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}- \\ | \qquad | \end{array}$ , die ebenfalls bei 930 bis 970 eine Bande zeigt<sup>4, 5</sup>. Für eine Weitervernetzung sprechen außerdem die Ergebnisse der Analysen und die Sprödigkeit der Produkte. Den IR-Spektren dieser hochvernetzten Produkte kann man weiter entnehmen, daß die Reaktionsprodukte des p-Phenylendiamins, Benzidins und des 2,6-Diaminopyridins im Gebiete der NH-Valenzfrequenz bei  $3200\text{ cm}^{-1}$  nur eine Schulter auf der Wasserbande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  zeigen, im Gegensatz zur Ringverbindung, die eine scharfe Absorption bei  $3180\text{ cm}^{-1}$  aufweist, die auch bei einfachen Phenylphosphoroxydiamiden gefunden wird<sup>6</sup>.

Tabelle 1. Absorptionsfrequenzen der Umsetzungsprodukte aus Phenylphosphoroxydichlorid und aromatischen Diaminen in den Bereichen  $3500$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $1300$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Benzidinprodukt	p-Phenylen- produkt	2,6-Diamino- pyridinprodukt	o-Phenylen- Ringverbindung	Zuordnung
3200 (Sch)	3200 (Sch)	3160 (Sch)	3180 (st)	NH-Valenz
1223 breit	1217 breit	1207 breit	1265 (st) 1185 (st)	P=O
915 (st)	935 (st)	932 (st)		$\begin{array}{c} \parallel \qquad \parallel \\ -\text{P}-\text{N}-\text{P}- \\   \qquad   \qquad   \\ \qquad \text{R} \\ \qquad   \\ \qquad -\text{N}- \end{array}$

(st) = stark. (Sch) = Schulter.

### Experimenteller Teil

15 g o-Phenylendiamin wurden in 150 ml  $\text{CHCl}_3$  in Gegenwart von 18 ml Pyridin mit 27 g Phenylphosphoroxychlorid in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt. Die weißen Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.: 205 bis  $217^\circ$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{OP}$ . Ber. C 54,04, H 4,54, P 11,62.  
Gef. C 54,30, H 5,58, P 11,68.

10 g Phenylphosphoroxydiamid wurden mit 6,9 g o-Phenylendiamin in 200 ml absol. Xylol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das unlösliche Re-

<sup>3</sup> J. V. Pustinger, W. T. Cave und M. L. Nielsen, Spectrochim. Acta [London] **1959**, 909.

<sup>4</sup> E. D. Bergmann, U. Z. Littauer und S. Pinchas, J. Chem. Soc. [London] **1952**, 847.

<sup>5</sup> D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 493.

<sup>6</sup> V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **91**, 869 (1960).

aktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert und bei 220° und 10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. Schmp.: 257 bis 270°.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>OP. Ber. C 62,60, H 4,82, N 12,17, P 13,46. Molgew. 230,22.  
Gef. C 62,62, H 4,98, N 12,24, P 13,42. Molgew. 224.

5,4 g p-Phenylendiamin reagierten in Xylolaufschlammung in Gegenwart von 10 g Pyridin mit 10 g Phenylphosphoroxydichlorid. Das violette Produkt wurde 3mal mit absol. Äther und zur Entfernung des Pyridiniumchlorids mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert. Nach Erhitzen auf 290° im Hochvak. blieb ein violettes, sprödes Glas zurück, das zwischen 235 und 255° schmolz; löslich in Dimethylsulfoxid, unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Wasser.

(C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OP) <sub>n</sub> , linear.	Ber. N 12,17, P 13,46.
(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , voll vernetzt.	Ber. N 7,95, P 17,59.
Nach 30 Min. bei 260°:	Gef. N 10,75, P 14,31.
Nach 60 Min. bei 260°:	Gef. N 6,82, P 15,15.

Die analog durchgeführte Umsetzung mit Benzidin führte zu einem rosa Pulver, das im Hochvak. bei 280° in ein undestillierbares gelbes, sprödes Produkt überging.

(C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> OP) <sub>n</sub> , linear.	Ber. N 9,15, P 10,11.
(C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , voll vernetzt.	Ber. N 6,54, P 14,46.
Nach 30 Min. bei 260°:	Gef. N 7,84, P 11,14.
Nach 60 Min. bei 260°:	Gef. N 6,92, P 11,98.

Aus der Umsetzung äquimolarer Mengen 2,6-Diaminopyridin und Phenylphosphoroxydichlorid resultierte ein gelbgrünes Pulver, das bei 295° im Hochvak. in ein hellgelbes, glasig-sprödes Produkt überging.

(C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> OP) <sub>n</sub> , linear.	Ber. N 18,18, P 13,40.
(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , voll vernetzt.	Ber. N 11,90, P 17,54.
Nach 30 Min. bei 295°:	Gef. N 12,49, P 13,65.
Nach 60 Min. bei 295°:	Gef. N 11,65, P 14,28.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken wir dem *General Motors Research Center*, Warren/Mich., U.S.A.