

### Dialkyltriazaniumsalsze, 1. Mitt.:

Die Umsetzung von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholanen und 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphosphorinan mit Chloramin in Gegenwart von Ammoniak

Von

K. Utvary\*

Aus dem Department of Chemistry, University of Florida,  
Gainesville/Florida

(Eingegangen am 8. März 1968)

2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholane und -phosphorinane reagieren mit Chloramin in Gegenwart von Ammoniak zu Dialkyltriazaniumchloriden und polymeren Phosphorverbindungen. Es ist dies bis jetzt die einzige Reaktion, bei der die Chloraminierung eines Dialkylaminophosphins nicht am Phosphor, sondern am Stickstoff stattfindet und Dialkyltriazaniumchloride in guter Ausbeute gebildet werden. Als erster Reaktionsschritt wird eine Spaltung der P—N-Bindung durch Chloramin angenommen. Die entstandenen Spaltprodukte, 2-Chlorphospholan und Dialkylhydrazin, reagieren mit Chloramin/Ammoniak weiter zu den gen. Endprodukten.

2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholanes and -phosphorinanes react with chloroamine and ammonia yielding dialkyltriazanium chlorides and a polymeric phosphorus compound. This is the first chloroamination reaction where chloroamine reacting with a dialkyl aminophosphine apparently attacks the nitrogen and not the phosphorus atom yielding dialkylhydrazine and 2-chlorophospholane. These compounds then react with chloroamine and ammonia to give dialkyltriazanium chloride and a phosphorus compound of polymeric character.

---

\* Jetzige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien VI, A-1060, Getreidemarkt 9.

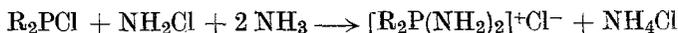
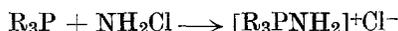
## 1. Einleitung

Obwohl *Raschig*<sup>1</sup> schon 1907 festgestellt hat, daß Anilin mit Chloramin Phenylhydrazin bildet, wurden die Reaktionen von Chloramin mit Verbindungen der Elemente der V. Gruppe des Periodensystems erst ab 1954 systematisch untersucht. *Audrieth, Diamond* und *Rowe*<sup>2-4</sup> haben die Bildung von Hydrazinderivaten aus primären, sekundären und tertiären Aminen mit wäßrigen NH<sub>2</sub>Cl-Lösungen sichergestellt. Fast zur gleichen Zeit zeigten *Sisler, Kelmers, Shellman* und *Omiotanski*<sup>5-7</sup>, daß sich gasförmiges Chloramin in nichtwäßrigen Lösungen mit diesen Aminen ebenfalls zu Hydrazinderivaten umsetzt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich gemäß



darstellen. Vollkommen analog ergibt die Chloraminierung von Phosphinen Aminophosphoniumchloride<sup>8-12</sup>



mit R = Alkyl- oder Phenyl.

Wenn ein oder mehrere Substituenten am Phosphin Dialkylamino-reste sind, kann mit Chloramin entweder das Aminophosphoniumchlorid oder das Phosphinohydraziniumchlorid gebildet werden. *Sisler* und Mit-

<sup>1</sup> *F. Raschig*, Z. Angew. Chem. **20**, 2065 (1907).

<sup>2</sup> *L. F. Audrieth* und *L. H. Diamond*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4869 (1954).

<sup>3</sup> *L. H. Diamond* und *L. F. Audrieth*, l. c. **77**, 3131 (1955).

<sup>4</sup> *R. A. Rowe* und *L. F. Audrieth*, l. c. **78**, 563 (1956).

<sup>5</sup> *H. H. Sisler*, *R. W. Shellman*, *A. D. Kelmers* und *G. M. Omietanski*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3874 (1956).

<sup>6</sup> *G. M. Omietanski* und *H. H. Sisler*, l. c. **78**, 1211 (1956).

<sup>7</sup> *H. H. Sisler*, IUPAC-Kongreß München 1959, Referateband **1**, 56.

<sup>8</sup> *H. H. Sisler*, *A. Sarkis*, *H. S. Ahuja*, *R. S. Drago* und *N. L. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2982 (1959).

<sup>9</sup> *H. H. Sisler*, *H. S. Ahuja* und *N. L. Smith*, J. Org. Chem. **26**, 1819 (1961).

<sup>10</sup> *H. H. Sisler*, *H. S. Ahuja* und *N. L. Smith*, Inorg. Chem. **1**, 84 (1962).

<sup>11</sup> *I. T. Gilson* und *H. H. Sisler*, l. c. **4**, 273 (1965).

<sup>12</sup> *H. H. Sisler* und *S. E. Frazier*, l. c. **4**, 1204 (1965).

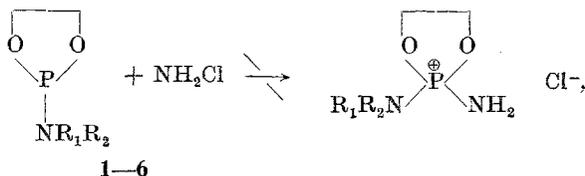
arbeiter<sup>13, 14</sup> konnten zeigen, daß bei der Chloraminierung von nicht-cyclischen Dialkylaminophosphinen ausschließlich die entsprechenden Phosphoniumchloride gebildet werden:



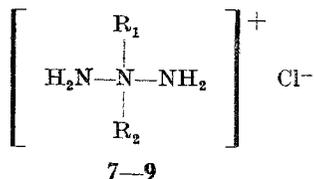
Wenn das Phosphoratom a priori im vierbindigen Zustand vorliegt, werden Verbindungen wie  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NR}_2$  von Chloramin überhaupt nicht angegriffen<sup>15</sup>.

## 2. Die Chloraminierung von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholanen

Unterwirft man ein 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholan in Gegenwart von Ammoniak der Chloraminierung, so erhält man nicht das erwartete Phosphoniumsalz,



sondern neben einer polymeren Phosphorverbindung und Ammoniumchlorid ein kristallines Produkt, welches phosphorfrei ist und aus saurer Kaliumjodidlösung sofort elementares Jod freisetzt. Elementaranalyse, IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Molgewichtsbestimmung beweisen, daß es sich um ein Dialkyltriazaniumchlorid



handelt<sup>16</sup>.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Chloraminierung der Verbindungen 1 bis 6 zusammengestellt.

<sup>13</sup> W. A. Hart und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **3**, 617 (1964).

<sup>14</sup> D. F. Clemens und H. H. Sisler, l. c. **4**, 1222 (1965).

<sup>15</sup> H. H. Sisler, private Mitteilung.

<sup>16</sup> K. Utwary und H. H. Sisler, l. c. **5**, 1835 (1966).

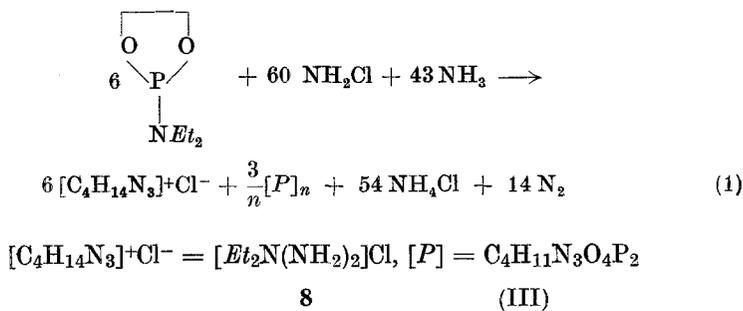
Tabelle 1. Chloraminierung der Phospholane 1 bis 6

$[R_1R_2N(NH_2)_2]Cl$	Schmp.	Ausb., %	Bemerkung*
1: $R_1 = R_2 = CH_3$	133,5—134°	51	—
2: $R_1 = R_2 = C_2H_5$	135 —136°	62	—
3: $R_1 + R_2 = (CH_2)_4$	121 —123°	41	—
4: $R_1 + R_2 = (CH_2)_2O(CH_2)_2$	151 —153°	20	unreines $T^\oplus$ -haltiges Produkt
5: $R_1 + R_2 = (CH_2)_2$	—	—	spontane Polymerisation ohne $T^\oplus Cl^-$ -Bildung
6: $R_1 = CH_3, R_2 = C_6H_{11}$	—	—	keine nachweisbare $T^\oplus Cl^-$ -Bildung

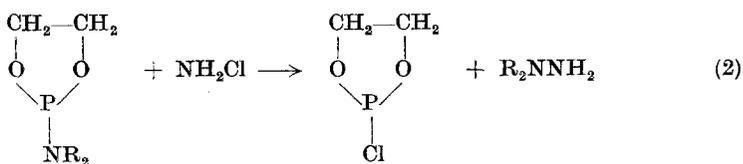
\*  $T^\oplus =$  Triazanium.

Die Triazaniumchloride 7 bis 9 sind farblose, kristalline, sehr hygroskopische Verbindungen. Sie sind in Wasser, Methanol, Äthanol und Dimethylsulfoxid gut löslich und unlöslich in Aceton, Äther, Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen. In flüssigem Ammoniak lösen sie sich ohne Zersetzung. Von Chloramin werden sie nicht angegriffen.

Wie am Beispiel des 2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphospholans gezeigt werden konnte, verläuft die Chloraminierung nach folgender Bruttogleichung:



Allgemein dürfte der erste Schritt bei der Chloraminierung in einer Spaltung der P—N-Bindung bestehen:

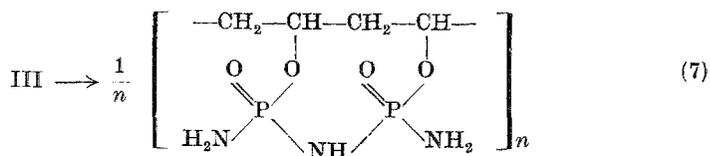
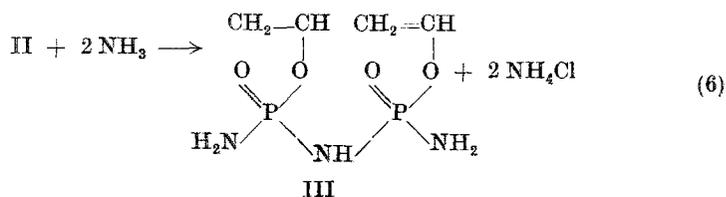
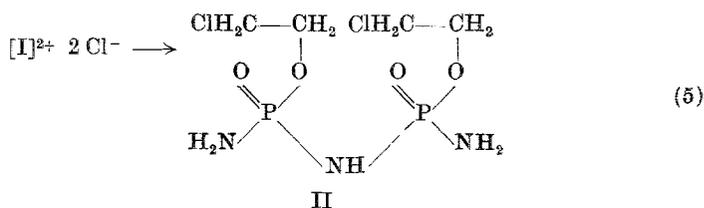
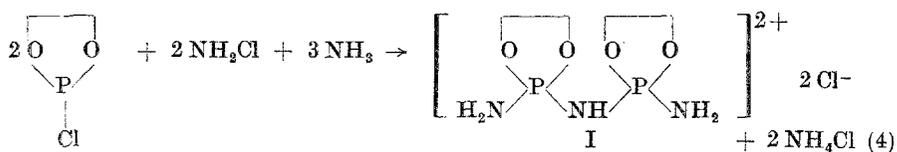


2-Chlorphospholan und Dialkylhydrazin reagieren dann unabhängig weiter mit Chloramin und Ammoniak

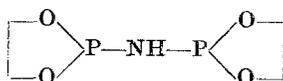


Das Triazaniumsalz ist bei den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil und reagiert weder mit Ammoniak noch mit Chloramin oder Dimethylhydrazin.

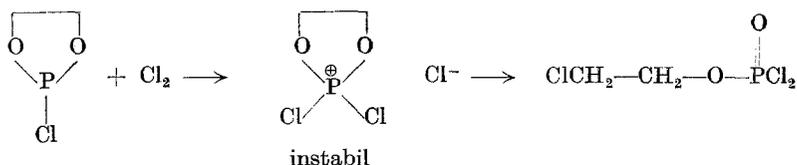
2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan reagiert mit Chloramin und Ammoniak über folgende, nicht faßbare Zwischenprodukte wahrscheinlich in folgender Weise:



Gestützt wird die Bildung der Zwischenprodukte I, II und III durch die Tatsache, daß einerseits 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan unter den gleichen Reaktionsbedingungen — aber ohne Chloramin — eine Verbindung der Zusammensetzung

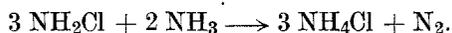


liefert und andererseits 2-Chlorphospholan bei der Chlorierung nicht das erwartete 2-Trichlorphospholan, sondern Phosphorsäure(2-chloräthylester)-dichlorid gibt<sup>17</sup>



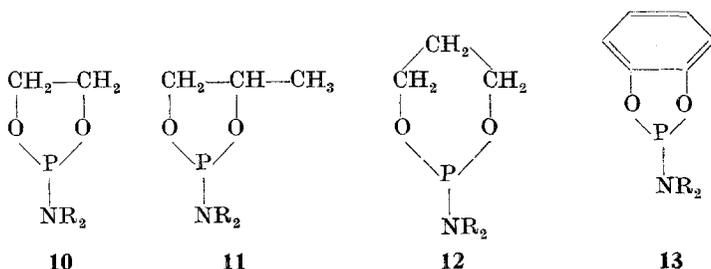
welches leicht unter HCl-Abspaltung in die Vinylverbindung übergeht, die sich dann polymerisiert.

Das restliche  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{N}_2$  in Gl. (1) werden von der katalytischen Zersetzung von Chloramin am festen Reaktionsprodukt geliefert



### 3. Einfluß der Estergruppe auf die Bildung von Dialkyltriazaniumchlorid

Von den bis jetzt untersuchten Verbindungen gaben nur Dialkylaminophosphine, in denen der Phosphor in einem 1,3,2-Dioxaphospholan- oder -phosphorinan-Ring vorliegt, Dialkyltriazaniumchloride. Folgende Ringsysteme wurden untersucht

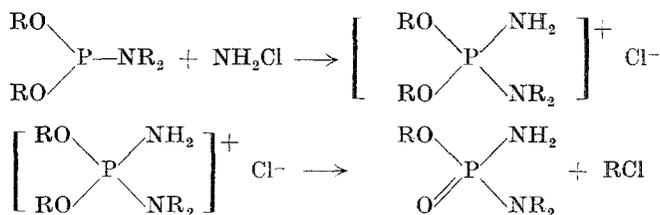


und in allen Fällen Dialkyltriazaniumsalze erhalten. Im Falle der Chloraminierung von 13 erhält man ein Triazaniumsalz, welches offenbar mit Brenzkatechin einen Komplex gebildet hat<sup>18</sup>.

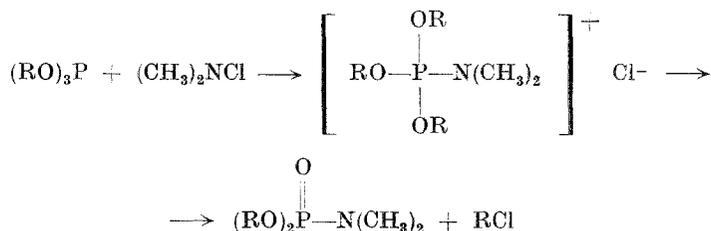
Ersetzt man die Kohlenstoffbrückenatome im 1,3,2-Dioxaphospholan durch Methyl- oder Äthylgruppen, wird das Phosphoratom chloraminiert, und man erhält nach Art einer *Michaelis—Arbusov-Umlagerung* Phosphorsäure-alkylesterdialkylamid-amid.

<sup>17</sup> P. A. Rossijskaja und M. I. Kabachnik, *Izvest. Akad. Nauk SSR*. 1947, 509; *Chem. Abstr.* 42, 2924 b (1948).

<sup>18</sup> Über diese Reaktion wird gesondert berichtet.



Die Reaktion verläuft analog zur Darstellung von Phosphorsäuredialkylester-dialkylamid aus Phosphinsäuretriestern und Dialkylchloramin<sup>19</sup>.



Es scheint also gesichert, daß für die „abnormale“ Reaktion von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholanen und -phosphorinanen mit Chloramin nicht die Estergruppe am Phosphor verantwortlich ist, sondern daß, aus sterischen Gründen, das Chloramin den Dialkylamino-Stickstoff unter Spaltung der P—N-Bindung angreift.

### Experimenteller Teil

#### 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan

wurde aus frisch destill.  $\text{PCl}_3$  und wasserfr. Äthylenglykol dargestellt<sup>20</sup>. Sdp.<sub>15</sub> 45—46° (Lit. 45,5—47°).

#### 2-Chlor-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan

wurde aus wasserfr. 1,2-Propandiol und  $\text{PCl}_3$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  als  $\text{HCl}$ -Akzeptor dargestellt<sup>21</sup>. Sdp.<sub>20</sub> 54—55° (Lit. Sdp.<sub>50</sub> 74,5—80°).

#### 2-Chlor-1,3,2-dioxaphosphorinan

wurde aus wasserfr. 1,3-Propandiol und  $\text{PCl}_3$  synthetisiert<sup>20</sup>. Sdp.<sub>15</sub> 65—67° (Lit. 66,5—67,5°).

<sup>19</sup> K. A. Petron und G. A. Sokolskij, J. obschtsch. Khim. **26**, 3378 (1956); Chem. Abstr. **51**, 8029 b (1957).

<sup>20</sup> H. J. Lucas, F. W. Mitchell jr. und C. N. Sculla, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5491 (1950).

<sup>21</sup> A. A. Oswald, Canad. J. Chem. **37**, 1498 (1959).

*2-Chlor-benzo-1,3,2-dioxaphospholin*

wurde aus Brenzkatechin und  $\text{PCl}_3$  in Diäthyläther in Gegenwart geringer Mengen Wasser erhalten<sup>22</sup>. Sdp.<sub>15</sub> 89—90° (Lit.: Sdp.<sub>16</sub> 91°).

*1,3-Dimethyl-2-chloro-1,3,2-diazaphospholan*

aus N,N-Dimethyläthylendiamin und  $\text{PCl}_3$ <sup>23</sup>, Sdp.<sub>0,1</sub> 39 bis 40°.

*2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholan*

Allgemeine Arbeitsweise: In eine Lösung von 1,0 Mol Dialkylamin und 1,2 Mol Triäthylamin in 800 ml wasserfr. Äther wird 1,0 Mol 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan, gelöst in 200 ml absol. Äther, unter heftigem Rühren eingetropft. Das abgeschiedene  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Die Filtrate werden vereinigt, eingedampft und im Vak. fraktioniert destilliert.

*2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholan*

Ausb. 0,81 Mol; Sdp.<sub>20</sub> 74—75°.

*2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphospholan*

Ausb. 0,87 Mol; Sdp.<sub>25</sub> 98—99° (Lit. 98,7—99,1/25°).

*2-Pyrrolidiny-1,3,2-dioxaphospholan*

Ausb. 0,60 Mol; Sdp.<sub>6</sub> 90—91°.

*2-Morpholino-1,3,2-dioxaphospholan*

Ausb. 60%; Sdp.<sub>2,5</sub> 91—92°; Schmp. 36—38°.

*2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphosphorinan*

Ausb. 0,85 Mol; Sdp.<sub>25</sub> 101—102° (Lit.<sup>20</sup> 102°/25 mm).

*2-Diäthylamino-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan*

Ausb. 0,80 Mol; Sdp.<sub>25</sub> 100—102° (Lit.<sup>20</sup> 101,6—101,7/25 mm).

*2-Diäthylamino-benzo-1,3,2-dioxaphospholin*

Ausb. 68%; Sdp.<sub>15</sub> 112°.

*Phosphorigsäure-diäthylamid-dichlorid*

wurde aus  $\text{PCl}_3$  und Diäthylamin nach *Issleib* und *Seidel*<sup>25</sup> dargestellt. Sdp.<sub>11</sub> 70—72° (Lit. 72°).

<sup>22</sup> *L. Anschütz, W. Broeker, R. Neber und A. Ohmheiser*, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 218 (1943).

<sup>23</sup> *K. Utvary, V. Gutmann und Ch. Kemenater*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 75 (1965).

<sup>24</sup> *N. P. Grechkin und L. N. Grishina*, Dokl. Akad. Nauk USSR **146**, 1333 (1962); Chem. Abstr. **58**, 9004 f (1963).

<sup>25</sup> *K. Issleib und W. Seidel*, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

*Phosphorigsäure-dimethylester-diäthylamid*

0,6 Mole  $\text{NaOCH}_3$  wurden in 500 ml Benzol suspendiert und 0,3 Mole Phosphorigsäurediäthylamid-dichlorid, gelöst in 200 ml Benzol, unter heftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und die vereinigten Filtrate fraktioniert destilliert. Ausb. 0,24 Mol (79% d. Th.); Sdp.<sub>15</sub> 94°.

*Reaktion von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholan mit Chloramin und Ammoniak*

2 g Dialkylamino-1,3,2-dioxaphospholan werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und in einem Mini-Lab.-Reaktionsgefäß 2 Stdn. mit den ausströmenden Gasen des Chloramingenerators<sup>26</sup> gesättigt. Durch äußere Kühlung wird die Temp. auf 15° gehalten. Nach 120 Min. wird der Gasstrom unterbrochen, das Gaseleitrohr gegen ein Trockenrohr vertauscht und das Reaktionsgemisch 12 bis 16 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, der Niederschlag unter trockenem  $\text{N}_2$  abfiltriert, 2mal mit 50 ml warmen Benzol gewaschen und im Vak. getrocknet. Das trockene Reaktionsprodukt wird 2mal mit 80 ml Äthanol/Aceton (1 : 3) extrahiert und die vereinigten Extrakte mit 800 ml Äther versetzt; farblose Kristalle. Das so erhaltene rohe Dialkyl-triazaniumchlorid wird erneut mit 100 ml Äthanol/Aceton (1 : 4) ausgezogen und der Extrakt mit 500 ml Äther versetzt. Nach 12 Stdn. Stehen bei 0° wird unter  $\text{N}_2$  filtriert und der Niederschlag im Vak. getrocknet. Sehr hygroskopische, farblose Kristalle.

*Dimethyl-triazaniumchlorid*

Ausb. 51%; Schmp. 133,5—135° (Zers.).

$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Cl}$ . Ber. C 21,53, H 9,03, N 37,66, Cl 31,77, MG 111,58.  
Gef. C 21,20, H 9,00, N 37,78, Cl 31,85, MG 102,90.

*Cyclotetramethylen-triazaniumchlorid*

Ausb. 41%; Schmp. 121—123° (Zers.).  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}^*$ .

*Diäthyltriazaniumchlorid*

a) Aus 2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphospholan: Ausb. 62%; Schmp. 135—136° (Zers.).  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}^*$ .

b) Aus 2-Diäthylamino-4-methyl-1,3,2-dioxaphospholan: Ausb. 31%; Schmp. 135—136° (Zers.).  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}^*$ .

c) Aus 2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphosphorin: Ausb. 27%; Schmp. 135—136° (Zers.).  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}^*$ .

*Quantitative Verfolgung der Chloraminierung von 2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaphospholan*

Ansatz: 1 g Phospholan (0,0061 Mol) in 100 ml Benzol. Reaktionszeit: 180 Min. Festes Reaktionsprodukt I: 3,808 g. Gehalt an  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ :

\* Die Analysen (CH, N, Cl) stimmten innerhalb enger Fehlergrenzen mit den für die angegebene Formel berechneten überein.

<sup>26</sup> H. H. Sisler und G. Omietansky, Inorg. Syntheses 5, 91 (1957).

0,705 g Analyse I: Gef. C 9,67, H 7,54, N 25,88, Cl 47,91, P 4,14. Bruttozusammensetzung:  $C_6H_{55,5}N_{13,5}Cl_{10}O_2P$ . Reaktionsprodukt I mit Methanol bis zu Chlorfreiheit des Rückstandes extrahiert. Methanol-Extrakt mit Äther versetzt. Weißer Niederschlag. Reaktionsprodukt II: 3,213 g. Gehalt an  $[(C_2H_5)_2N(NH_2)_2]Cl$ : 0,703 g (21,9% Theorie). Gehalt an  $NH_4Cl$ : 2,510 g. Analyse II: Gef. C 7,69, H 8,21, N 27,15, Cl 56,98. Bruttozusammensetzung:  $C_4H_{50}N_{12}Cl_{10}$ . Rückstand von Methanolextraktion im Vak. getrocknet. Reaktionsprodukt III: 0,600 g.

III:  $C_4H_{11}N_3O_4P_2$ . Ber. C 21,15, H 4,88, N 18,50. P 27,28.  
Gef. C 21,02, H 5,00, N 18,55, P 27,25.

#### Reaktionsbilanz

Phospholan 1,000 g. Anfangsgehalt: 0,1902 g P, 0,4416 g C. Endgehalt: 0,1575 g P, 0,3682 g C. 83,2% Phospholan umgesetzt = 0,832 g = 0,0051 Mol. Chloramin (aus dem Chlorgehalt von Reaktionsprodukt I): Cl-Gehalt Reaktionsprodukt I: 47,91% = 1,824 g = 2,648 g  $NH_2Cl$  = 0,051 Mol.

Die Reaktion von Phosphorigsäure-bismethylester-diäthylamid mit Chloramin in Gegenwart von Ammoniak

4,4 g (0,027 Mol) Phosphorigsäure-bis-methylester-diäthylamid wurden in 100 ml absol. Benzol gelöst und 2 Stdn. chloraminiert. Nach 12stdg. Stehen wurde abfiltriert und das feste Produkt mit warmem Benzol gewaschen; nach dem Trocknen: 2,01 g  $NH_4Cl$  (identifiziert durch Bestimmung von N und Cl<sup>-</sup>). Die vereinigten Filtrate wurden im Vak. bei Zimmertemp. von Benzol befreit. Rückstand: hellgelbes Öl. Ausb. 4,9 g (= 60%  $C_6H_{18}O_2N_2PCl$  und 40%  $C_5H_{15}O_2N_2P$ ).

Ber. C 34,23, H 8,61, N 14,42, P 16,47, Cl 9,77.  
Gef. C 34,52, H 8,50, N 14,40, P 16,31, Cl 10,00.

Bestimmung des Triazaniumgehaltes der Rohprodukte und der reinen Substanzen

50—200 mg Substanz (je nach Gehalt an Triazaniumverbindung) wurden in einen Titrationskolben eingewogen, mit 100 ml 3proz. KBr-Lösung und 5 ml 2*n*- $H_2SO_4$  versetzt. Nach 2 Min. wurde mit 0,1*n*- $Na_2S_2O_3$  titriert.

Die Elementaranalysen und die Molekulargewichtsbestimmungen wurden von Gailbraith Laboratories Inc., Knoxville/Tennessee (USA) ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. H. Sisler bin ich für fruchtbare Diskussionen zu Dank verpflichtet. Dem National Institute of Health (Project No. CA-08263-02) sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

\* Die Analysen (CH, N, Cl) stimmten innerhalb enger Fehlergrenzen mit den für die angegebene Formel berechneten überein.