

ÜBER DIE UMSETZUNG VON TRIARYLPHOSPHITEN, TRIARYLPHOSPHONITEN UND TRIARYLBORATEN MIT AROMATISCHEN DIAMINEN

K. PILGRAM und F. KORTE

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft MBH. Schloss Birlinghoven

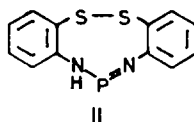
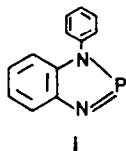
(Received 17 August 1962)

Zusammenfassung—Heterocyclische Phosphor-III-Verbindungen werden aus aromatischen Diaminen und Triarylphosphiten sowie -phosphoniten in einer Stufe gewonnen. B-Triamino-N-triarylborazine entstehen aus aromatischen o-Diaminen und Triarylboraten.

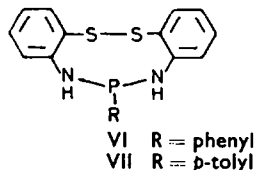
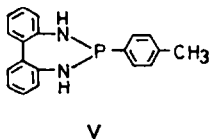
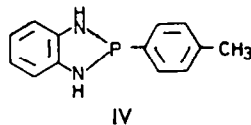
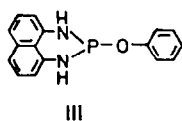
Abstract—Heterocyclic phosphorus-III-compounds have been obtained from aromatic diamines and triaryl-phosphites and -phosphonites, resp., in a one-step-reaction. B-Triamino-N-triarylborazines result from reaction of aromatic o-diamines and triarylborates.

Es ist bekannt,¹⁻³ dass sich Phosphorsäureesterdichloride mit aliphatischen und aromatischen Diaminen unter Bildung heterocyclischer Phosphor-V-Verbindungen umsetzen. Vor kurzem wurde gezeigt,⁴ dass die Reaktion in zwei Stufen verläuft und in Gegenwart überschüssiger Base zum Ringschluss führt.

Nach unseren Versuchsergebnissen reagieren aromatische o-Diamine mit Triarylphosphiten bei Temperaturen um 150° unter Bildung heterocyclischer Phosphor-III-Verbindungen. Triarylphosphate reagieren unter diesen Bedingungen nicht. 1-Phenyl-benzo(d)-1,3,2-diazaphosphol (I) wird aus N-Phenyl-o-phenylendiamin und Triphenylphosphit gewonnen. In gleicher Weise bildet sich II aus 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid und Triphenylphosphit bei 150 bis 180°. Beide Verbindungen sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln.



Das bei diesen Umsetzungen gebildete Phenol (3 Äquiv.) wird i. Vak. kontinuierlich dem Reaktionsgemisch entzogen und in einer gekühlten Vorlage kondensiert.



¹ W. Autenrieth und W. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 848 (1925).

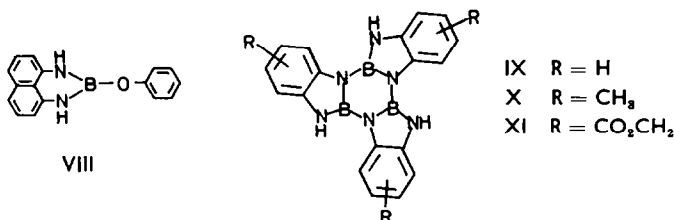
² W. Autenrieth und E. Bölli, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 2144 (1925).

³ Amer. Pat. 2 805 256 (1957), Erf. H. Tolkmith und E. C. Britton; *Chem. Abstr.* **52**, 2086 (1958).

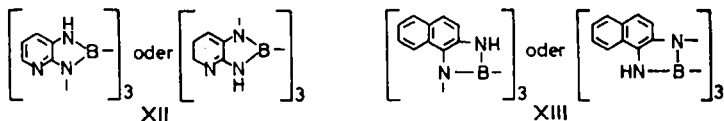
⁴ R. L. Danley und A. Grava, **140**. *Meeting Amer. Chem. Soc. Abstracts of Papers*, S. 42 Q. Chicago, Sept. (1961).

Aus 1,8-Diaminonaphthalin und Triphenylphosphit bildet sich III unter Eliminierung von 2 Äquiv. Phenol. Selbst beim Erhitzen auf 180° i. Vak. spaltet III kein Phenol mehr ab. Weitere heterocyclische Phosphor-III-Verbindungen mit Diamidstruktur lassen sich auf demselben Wege leicht aus Triarylphosphoniten und aromatischen Diaminen gewinnen (IV–VII). Der Ersatz des Phosphoratoms im heterocyclischen Ring durch Bor gelingt ohne weiteres, wenn Triarylborate an Stelle von Triarylphosphiten und -phosphoniten mit aromatischen *o*-Diaminen umgesetzt werden. 2,3-Dihydro-2-phenoxy-boraperimidin (VIII), die zu III analoge Borverbindung, bildet sich aus 1,8-Diaminonaphthalin und Triphenylborat beim Erhitzen auf 120° im Wasserstrahlpumpenvakuum. Ebenso wie III spaltet auch VIII beim Erwärmen kein weiteres Phenol ab, färbt sich jedoch bei Lichteinwirkung tiefschwarz. *o*-Phenylendiamin und dessen Derivate reagieren mit Triphenylborat unter Eliminierung von 3 Äquiv. Phenol. Die intermediär sich bildenden Benzo-1,3,2-diazaborole wandeln sich unter Trimerisierung in hochschmelzende Borazine um (IX–XI).

Tris-(3H-benzo(d)-1,3,2-diazaborolo)-borazin (IX), einmal aus Dioxan umkristallisiert, schmilzt bei 410–411° (rote Schmelze) und stellt eine kristalline Verbindung dar.* Bei der Darstellung von XII aus 2,3-Diaminopyridin und Triphenylborat in



Brombenzol bildet sich bei 110° zuerst ein Addukt, welches bei 140° schmilzt und unter Eliminierung von 3 Äquiv. Phenol in XII übergeführt wird. 1,2-Diaminonaphthalin reagiert zw. 120 und 160° mit Triphenylborat unter Bildung von XIII, Schmp. 438°. Abgesehen von IX, dessen Struktur eindeutig gesichert ist, stehen für die Borazine X bis XIII theoretisch vier verschiedene Strukturen zur Diskussion, von denen zwei symmetrische und zwei unsymmetrische Formen darstellen.



Die Entscheidung für eine dieser vier Formen kann nicht unmittelbar getroffen werden. Dünnschichtchromatogramme auf Kieselgel G (Merck)-Fluorescein-Na mit Cyclohexanon und Aceton als Elutionsmittel weisen diese Borazine als einheitlich aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Phenyl-benzo(d)-1,3,2-diazaphosphol (I)

N-Phenyl-*o*-phenylendiamin (5.52 g; 30 mMol) und 9.3 g Triphenylphosphit (30 mMol) werden in einem 25 ml Rundkolben, welcher über einen kurzen, absteigenden Kühler oder eine Brücke mit

* Die Darstellung dieser Verbdg. aus *o*-Phenylendiamin und Triäthylborat wird erstmalig im Franz. Pat. 1 238 473 (1960); Erf. R. J. Brotherton beschrieben (Zers. P. 350–390°). Siehe hierzu auch R. J. Brotherton und H. Steinberg, *J. Org. Chem.* **26**, 4632 (1961); B. Budner und J. J. Harris, 138th Meeting Amer. Chem. Soc. Abstracts of Papers, S. 61-P., New York, Sept. (1960).

einer eisgekühlten Vorlage verbunden ist, eingewogen. Unter Rühren (Magnetrührer) und bei einem Druck von 1 Torr wird im Ölbad allmählich erwärmt. Bei 150° beginnt die Lösung zu siedend und Phenol destilliert in die Vorlage. Nachdem 6 g Phenol überdestilliert sind, beginnt I als farbloser Niederschlag im Reaktionskolben auszufallen. Nach Abdestillieren von insgesamt 8.1 g Phenol (95% d.Th.), zum Schluss bei 180° Ölbadtemperatur, hat sich der gesamte Kolbeninhalt verfestigt. Nach dem Erkalten wird pulverisiert, mit 100 ml heißem Xylol, anschliessend dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert, filtriert und i.Vak. getrocknet. Ausb. 4.8 g (75% d.Th.), Schmp. 350° (Zers.). ($C_{12}H_9N_2P$ (212.2): Ber. C, 67.79; H, 4.24; N, 13.19; P, 14.62; Gef. C, 66.59; H, 4.44; N, 12.90; P, 14.40%).

11H-Dibenzo(c,g)-(12,11,13,5,6)-phosphadiazadithionin (II)

(a) 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid (12.4 g; 50 mMol) und 15.5 g Triphenylphosphit (50 mMol) werden im Ölbad unter Rühren auf 180° erhitzt. Nach 1 Std. beginnt ein farbloser Niederschlag sich zu bilden, während Phenol in Freiheit gesetzt wird. Dieses wird i.Vak. bei 10 Torr abdestilliert. Ausb. 12.2 g (86.5% d.Th.) Phenol. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther extrahiert und getrocknet. Ausb. 8.9 g (65% d.Th.), farbloses Pulver, Schmp. 333.5–334°. ($C_{12}H_9N_2PS_2$ (276.3): Ber. C, 52.20; H, 3.26; N, 10.14; P, 11.23; S, 23.20; Gef. C, 52.85; H, 3.39; N, 10.35; P, 10.85; S, 22.98%).

(b) 2,2'-diaminodiphenyldisulfid (12.4 g; 50 mMol) und 17.65 g *p*-Trikresylphosphit (50 mMol) werden im Ölbad bei 10 Torr auf 150° erhitzt. Die Kresolau. beträgt 13 g (80.3% d.Th.). Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther extrahiert und getrocknet. Ausb. 10 g (72.4% d.Th.), Schmp. 327.5–328°. ($C_{12}H_9N_2PS_2$ (276.3): Ber. C, 52.20; H, 3.26; N, 10.14; P, 11.23; S, 23.20; Gef. C, 52.79; H, 3.39; N, 10.27; P, 10.61; S, 22.91%).

2,3-Dihydro-2-phenoxy-2-phosphaperimidin (III)

1,8-Diaminonaphthalin (7.9 g; 50 mMol) und 15.5 g Triphenylphosphit (50 mMol) werden wie unter (I) behandelt. Nach 6 Std. bei 180° und 10 Torr haben sich 9.6 g Phenol in der Vorlage gesammelt. Das Reaktionsprodukt wird in Xylol gelöst, mit A-Kohle aufgekocht, filtriert und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich III kristallin ab. Zur Erhöhung der Ausb. wird mit Petroläther versetzt und zur Kristallisation abgekühlt. Ausb. 1.8 g (12.85% d.Th.) rosafarbene Kristalle, Schmp. 126–127°. ($C_{16}H_{13}N_2OP$ (280.3): Ber. N, 10.0; P, 11.07; Gef. N, 9.90; P, 11.20%).

Dihydro-2-p-tolyl-benzo(d)-1,3,2-diazaphosphol (IV)

o-Phenylendiamin (7.2 g; 67 mMol) und 20.5 g *p*-Tolylphosphonigsäurediphenylester (67 mMol) werden innerhalb 30 Min. unter Rühren im Ölbad auf 140° erhitzt und zum Schmelzen gebracht. Bei dieser Temperatur und bei 10 Torr destilliert Phenol in die Vorlage. Ausb. nach 45 Min. 12.9 g. Die Ausb. an IV beträgt 14 g (92% d.Th.), Schmp. 245–248° (Toluol). ($C_{18}H_{13}N_2P$ (228.2): Ber. C, 63.40; H, 5.70; N, 12.27; P, 13.60; Gef. C, 61.86; H, 5.86; N, 11.34; P, 12.38%).

2-p-Tolyl-dibenzo (d,f)-1,3,2-diazaphosphopin (V)

2,2'-Diaminodiphenyl (9.2 g; 50 mMol) wird in 15.4 g *p*-Tolylphosphonigsäurediphenylester (50 mMol) gelöst und im Ölbad bei 10 Torr auf 150° erwärmt. Hierbei destilliert Phenol in die Vorlage. Nach weiteren 6 Std. bei 180° ist die Phenolbildung beendet, Ausb. 8.5 g (90.5% d.Th.). Das Reaktionsprodukt, Ausb. 15.5 g (102% d.Th.), wird aus Xylol-Cyclohexan umkristallisiert. Es ist löslich in Äthanol, Chloroform, Toluol, unlöslich in Cyclohexan und Petroläther. Schmp. 117–118°. ($C_{18}H_{13}N_2P$ (304.3): Ber. C, 75.00; H, 5.59; N, 9.22; P, 10.20; Gef. C, 72.56; H, 5.66; N, 9.17; P, 9.51%).

11H, 13H-12-Phenyl-dibenzo (c,g)-12,11,13,5,6-phosphadiazadithionin (VI)

2,2'-Diaminodiphenyldisulfid (16.5 g; 67 mMol) und 19.6 g Triphenylphosphonit (67 mMol) werden innerhalb 30 Min. bei 10 Torr auf 180° erhitzt. Nach 2.5 Std. beträgt die gebildete Phenolmenge 12.95 g. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt, Ausb. 22 g (93.3% d.Th.), Schmp. 110–118° (CCl₄). ($C_{18}H_{15}N_2PS_2$ (354.4): Ber. N, 7.92; P, 8.76; S, 18.06; Gef. N, 7.33; P, 8.63; S, 17.65%).

11H, 13H-12-p-Tolyl-dibenzo(c,g)-12,11,13,5,6-phosphadiazadithionin (VII)

2,2'-Diaminodiphenyldisulfid (16.5 g; 67 mMol) wird bei 25° in 20.5 g *p*-Tolylphosphonig-säurediphenylester (67 mMol) gelöst und die hellgelbe, klare Lösung unter Rühren bei 10 Torr im Ölbad auf 150° erhitzt. Phenol-bildung setzt schon bei 100° ein und ist nach 3 Std. beendet. Ausb. 12.75 g (101% d.Th.) Phenol. Das Reaktionsprodukt schmilzt bei 99–102°, Ausb. 24 g (98% d.Th.). ($C_{19}H_{17}N_2PS_2$ (368.5): Ber. N, 7.62; P, 8.42; S, 17.40; Gef. N, 7.20; P, 8.25; S, 17.39%).

2,3-Dihydro-2-Phenoxy-2-boraperimidin (VIII)

1,8-Diaminonaphthalin (10 g; 63 mMol) wird bei 50° in 18.35 g Triphenylborat (63 mMol) gelöst und innerhalb 10 Min. bei 10 Torr im Ölbad auf 110° erhitzt. Nach 25 Min. beträgt die Phenolausb. 11.9 g (2 Äquiv.) Bei weiterem Erhitzen auf 200° bildet sich kein Phenol mehr. Das Rohprodukt (Ausb. 16.4 g) schmilzt zwischen 100 und 106°. Beim Umkristallisieren aus Äther werden farblose Kristallnadeln erhalten, Schmp. 94°, welche sich unter Lichteinwirkung schwarz färben. UV Absorption (CH_3OH): λ_{max} : 231 m μ , $\log \epsilon = 4.51$; λ_{max} : 272 m μ , $\log \epsilon = 3.49$; λ_{max} : 279 m μ , $\log \epsilon = 3.47$; λ_{max} : 330 m μ , $\log \epsilon = 3.99$; λ_{max} : 344 m μ , $\log \epsilon = 4.01$. ($C_{16}H_{13}BN_2O$ (260.1): Ber. C, 73.80; H, 5.04; B, 4.16; Gef. C, 71.58; H, 5.10; B, 4.20%).

Tris-(3H-benzo(d)-1,3,2-diazaborolo)-borazin (IX)

(a) *o*-Phenylendiamin (108 g; 1 Mol) und 289 g Triphenylborat (1 Mol) werden in einem 500 ml Rundkolben, welcher über eine Brücke mit einer eisgekühlten Vorlage versehen ist, im Ölbad bei 10 Torr unter Rühren auf 100° erhitzt. Sobald alles geschmolzen ist, wird die Temperatur auf 120° gesteigert und innerhalb 30 Min. destillieren 180 g Phenol in die Vorlage. Hierauf beginnt das Borazin aus dem Reaktionsprodukt auszuscheiden. Nach 3 Std., zum Schluss bei 200° Ölbadtemperatur, beträgt die Phenolausb. 276 g (98% d.Th.). Das Reaktionsprodukt (120 g) wird im Mörser zerstoßen und in 2 l. siedendem Dioxan gelöst. Nach dem Filtrieren und Abkühlen der Lösung auf etwa 30° werden, ohne Rücksicht auf vorhandenes Kristallisat, 40–50 g Eisstücke zugegeben und die Lösung kalt gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und bei 150° (Ölbad) und 10^{-2} Torr vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 86 g (81.5% d.Th.) mikrokristallines Pulver, Schmp. 410–411° (rote Schmelze). UV Absorption (CH_3OH): λ_{max} : 210 m μ , $\log \epsilon = 4.98$; λ_{max} : 289 m μ , $\log \epsilon = 4.49$; λ_{max} : 296 m μ , $\log \epsilon = 4.52$. ($C_{18}H_{15}B_3N_6$ (347.8): Ber. C, 62.2; H, 4.34; B, 9.32; N, 24.15; Gef. C, 62.55; H, 4.50; B, 9.45; N, 23.85%).

(b) Darst. analog (a) aus 92 g *o*-Phenylendiamin und 335 g Tri-*p*-chlorphenylborat. Ausb. 312 g (96% d.Th.) *p*-Chlorphenol und 53 g IX (54% d.Th.), Schmp. 410–411°.

Tris-[3H-5(oder 6)-methyl-benzo(d)-1,3,2-diazaborolo]-borazin⁺(X)

4-Methyl-*o*-phenylendiamin (200 g; 1.64 Mol) und 475 g Triphenylborat (1.65 Mol) werden wie unter IX beschrieben behandelt. Bei 120° und 10 Torr sind nach 1 Std. 2 Äquiv. Phenol in die Vorlage destilliert. Nach Erhitzen auf 160° destilliert das dritte Äquiv. Phenol, gleichzeitig scheidet sich X. aus. Nach Zerkleinern des erkalteten Reaktionsproduktes und Umkristallisieren aus 1.8 l. Dioxan wie unter IX, werden 138 g (67.2% d.Th.) eines farblosen Pulvers erhalten, Schmp. 350–351° (rote Schmelze). UV Absorption (Dioxan): λ_{max} : 216 m μ , $\log \epsilon = 4.91$; λ_{max} : 241 m μ , $\log \epsilon = 4.73$; λ_{max} : 296 m μ , $\log \epsilon = 4.49$; λ_{max} : 302 m μ , $\log \epsilon = 4.49$. ($C_{21}H_{21}B_3N_6$ (389.9): Ber. C, 64.65; H, 5.43; B, 8.33; N, 21.55; Gef. C, 65.15; H, 5.97; B, 7.69; N, 21.69%).

Tris-[3H-5(oder 6)-carbomethoxy-benzo(d)-1,3,2-diazaborolo]-borazin (XI)

3,4-Diaminobenzoessäuremethylester (8.3 g) und 14.5 g Triphenylborat werden auf 120° erhitzt. Innerhalb weniger Min. destillieren bei 10 Torr 8.3 g Phenol in die Vorlage.

Nach Steigern der Temperatur auf 200° entstehen noch 5.2 g Phenol. Nach insgesamt 2 Std. wird aus Dioxan umkristallisiert. XI ist ein hellgraues Pulver, sintert bei 250° unter Gasentwicklung, ist bei 420° tiefschwarz gefärbt, glasig und schmilzt bei 465° nicht. Beim Einführen einer Probe in den auf 235° vorgewärmten Kupferblock schmilzt die Substanz bei 240–242° (rote Schmelze). UV Absorption (Dioxan): λ_{max} : 241 m μ , $\log \epsilon = 4.81$; λ_{max} : 277 m μ , $\log \epsilon = 4.56$; λ_{max} : 312 m μ , $\log \epsilon = 4.59$; ($C_{24}H_{24}BN_4O_8$ (521.9): Ber. B, 6.22; Gef. B, 6.26%).

Tris-[1H(oder 3H)-pyridino(2,3-d)-1,3,2-diazaborolo]-borazin (XII)

2,3-Diaminopyridin (11.9 g), 29 g Triphenylborat und 20 ml Brombenzol werden in einem 100 ml Rundkolben eingewogen, welcher über einen absteigenden Kühler mit einer gekühlten Vorlage versehen ist. Nach Evakuieren auf 10 Torr wird auf 100° erwärmt, wobei sich das Diaminopyridin löst. Nach 10 Min. bildet sich ein hellgelb gefärbtes Kristallinat, ohne dass jedoch Phenolbildung eingesetzt hat. Bei weiterer Temperaturerhöhung destilliert zunächst Brombenzol ab. Bei 140° schmilzt der Kristallbrei und bei 150–160° destilliert Phenol in die Vorlage. Nach 5 Std., zuletzt bei 180°, beträgt die Phenolausb. 28 g. Das Reaktionsprodukt stellt ein braunes Harz dar, wird zerkleinert und mit 100 ml Dimethylsulfoxyd aufgekocht. Nach dem Filtrieren wird nacheinander mit Äthanol-Äther und Äther extrahiert. Das auf diese Weise erhaltene graue Pulver, Ausb. 6.6 g (56.5% d.Th.), ist praktisch unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, verfärbt sich beim Erhitzen nicht und schmilzt bei 446° (Braunfärbung). ($C_{15}H_{12}B_3N_9$ (350.8): Ber. C, 51.28; H, 3.45; N, 35.90; Gef. C, 50.06; H, 3.69; N, 35.77%).

Tris-[1H(oder 3H)-naphtho(1,2-d)-1,3,2-diazaborolo]-borazin (XIII)

1,2-Diaminonaphthalin (100 g) und 185 g Triphenylborat werden analog (IX)–(XII) behandelt. Aus der tiefrot gefärbten Schmelze destilliert bei 120° und 10 Torr Phenol in die Vorlage. (Ausb. 100 g Phenol nach 2 Std.). Nach dieser Zeit beginnt sich das Reaktionsprodukt zu verfestigen. Weitere 50 g Phenol destillieren bei 160° und 10 Torr. Nach dem Erkalten und Zerkleinern des Reaktionsproduktes wird zunächst mit Petroläther extrahiert, darauf aus 1 l. heissem Dioxan umkristallisiert. Ausb. 37.5 g (35% d.Th.) Schmp. 438° (rote Schmelze). UV Absorption (Dioxan): $\lambda_{\max}$: 344 m μ , $\log \epsilon = 4.23$; $\lambda_{\max}$: 354.5 m μ , $\log \epsilon = 4.23$; $\lambda_{\max}$: 206 m μ , $\log \epsilon = 4.96$; $\lambda_{\max}$: 260 m μ , $\log \epsilon = 5.13$. ($C_{30}H_{21}B_3N_9$ (498.0): Ber. C, 72.25; H, 4.25; B, 6.52; N, 16.86; Gef. C, 73.83; H, 4.34; B, 6.60; N, 16.95%).