

2,2-Diamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholaniumchlorid

(Kurze Mitteilung)

Von

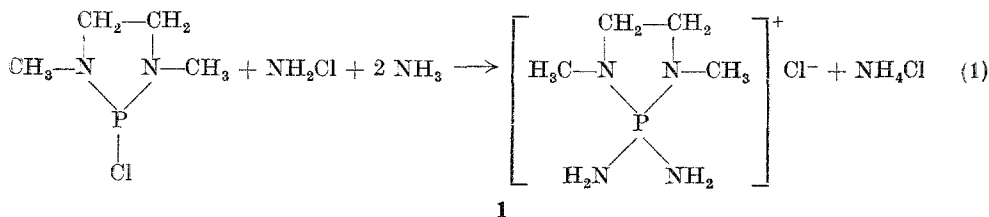
K. Utvary*

Mit 1 Abbildung

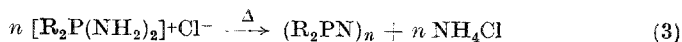
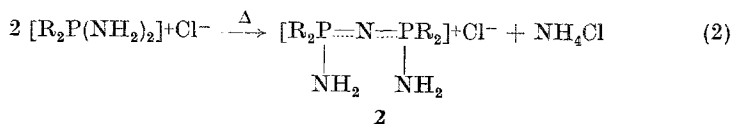
Aus dem Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville (Fla.)
U.S.A.

(Eingegangen am 8. März 1968)

Anders als beim 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan¹ tritt bei der Chloraminierung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan in Gegenwart von Ammoniak keine Ringöffnung und Polymerisation ein, sondern es wird Diaminophosphoniumchlorid (1) gebildet.



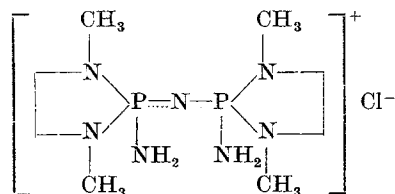
Diese Verbindung ist im Hinblick auf die Kondensationsfähigkeit der Aminophosphoniumchloride² zu Alkyliminophosphoniumchloriden $[\text{R}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]\text{N}^+\text{Cl}^-$ und zu substituierten Phosphornitrilen



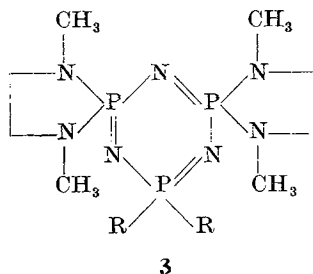
* K. Utvary, Publikation in Vorbereitung.

² St. E. Frazier, Dissertation, Univ. of Florida (U.S.A.).

interessant, da **1** bei der Kondensation im Sinne von Gl. (2)



geben sollte, und bei weiterer Umsetzung mit R_2PCl_3 Ringe des Typs **3**



entstehen könnten.

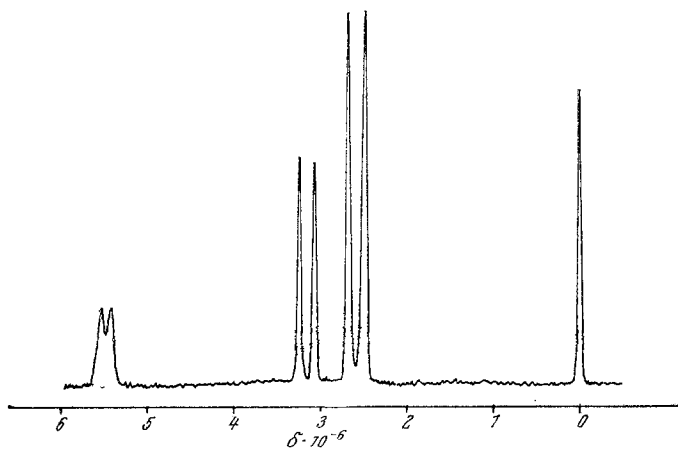


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 2,2-Diamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholaniumchlorid. Lösungsmittel: d_6 -Dimethylsulfoxid, *TMS* als intern. Standard

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** (Abb. 1) zeigt drei Signale bei $\tau = 7,44$, $\tau = 6,86$ und $\tau = 4,55$, die jeweils in ein Dublett aufgespalten sind. $J_{\text{P}, \text{CH}_3} = 10,5 \text{ Hz}$, $J_{\text{P}, \text{CH}_3} = 10,4 \text{ Hz}$ und $J_{\text{P}, \text{NH}_2} = 7,2 \text{ Hz}$. Die Fläche unter den Signalen verhalten sich wie 3,96 : 4,02 : 6,00 (ber. 4,0 : 4,0 : 6,0).

Das IR-Spektrum von **1** hat drei breite und intensive Banden zwischen 3250 cm^{-1} und 3070 cm^{-1} , die für die NH_2 -Valenzfrequenz charakteristisch sind. Die entsprechende Deformationsschwingung tritt bei 1550 cm^{-1} auf und dies ist in Übereinstimmung mit der Reihe

$\text{N}^+ - \text{NH}_2$ (Hydrazinium- und Triazaniumsalze)	$1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$
$\text{P}^+ - \text{NH}_2$ (Aminophosphoniumsalze) ^{3, 4}	$1570\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$
$\text{As}^+ - \text{NH}_2$ (Aminoarsoniumsalze) ⁵	$1490\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$.

Ein Vergleich des Spektrums von **1** mit den Spektren von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan und 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan⁷ zeigt, daß der Phospholanring in **1** nicht geöffnet ist.

Experimenteller Teil

2-Chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholan

wurde aus PCl_3 und $\text{N,N}'$ -Dimethyläthylendiamin dargestellt⁶.

2,2-Diamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholaniumchlorid

3 g Phospholan, gelöst in 100 ml absol. Benzol, wurden mit Eiswasser auf 10° gekühlt und 30 Min. ein Gemisch von gasförmigem Chloramin und NH_3 eingeleitet. Hierauf wurde die Mischung 12 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen. Nach Filtration des Benzols und zweimaligem Waschen des Niederschlages mit je 25 ml warmem Benzol wurde der Rückstand mit Äthanol—Aceton (1 : 3, 70 ml) ausgekocht. Das Extrakt wurde mit 250 ml Äther versetzt und auf -5° gekühlt. Das rohe Phosphoniumsalz wurde in möglichst wenig heißem Äthanol gelöst und mit Äther bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Ausb. 1,0 g (27% d. Th.), Schmp. $144\text{--}146^\circ$.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_4\text{PCl}$. Ber. C 26,02, H 7,64, N 30,35, P 16,78, Cl 19,21.
Gef. C 26,14, H 7,63, N 30,12, P 16,51, Cl 19,18.
Molgewicht: gef. 175 (ber. 184,6).

NMR-Spektren

Das ^1H -NMR-Spektrum wurde mit einem Spektrometer A 60-A (Varian) bei 60 MHz aufgenommen. Die Substanz war in d_6 -Dimethylsulfoxid gelöst mit Tetramethylsilan als internem Standard.

³ H. H. Sisler und St. E. Frazier, Inorg. Chem. **4**, 1204 (1965).

⁴ V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **97**, 1745 (1966).

⁵ L. K. Krannich, persönliche Mitteilung.

⁶ K. Utvary, V. Gutmann und Ch. Kemenater, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 75 (1965).

⁷ Ch. Kemenater, Dissertation, Techn. Hochschule Wien, 1965.

IR-Spektrum

Die Aufnahme wurde mit einem Doppelgitterspektrographen (Beckman IR-10) gemacht. Die Substanz wurde als KBr-Preßling (2 mg/200 mg) aufgenommen.

Bandentabelle

3250 (st), 3165 (st), 3070 (st), 2930 (st), 2890 (st), 2850 (st), 2820 (st), 1550 (st), 1465 (st), 1440 (m), 1370 (w), 1345 (st), 1250 (st), 1230 (ms), 1215 (ms), 1160 (st), 1040 (st), 970 (st), 868 (m), 730 (st), 670 (m), 595 (st), 540 (ms), 480 (m), 430 (m), 415 (st).

Dem National Institute of Health (Contr. No. CA-08263-02) bin ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.