

Synthese und Hydrolyse von 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxiden

Von

E. Steininger* und H. Deibig

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt am Main

(Eingegangen am 17. Juni 1966)

Verschiedene 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxide und entsprechende Bisverbindungen wurden hergestellt. Einige der Verbindungen konnten nur ohne Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 250° C in guter Ausbeute und in großer Reinheit erhalten werden.

Bei der Hydrolyse werden meist beide P—N-Bindungen gespalten, und es entsteht das Monosalz der Phosphonsäure mit dem Diamin; dieses Salz ist identisch mit dem aus den beiden Komponenten direkt erhaltenen.

Various 1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphole-2-oxides and the corresponding bis phosphole oxides have been prepared. Some of the compounds allowed to be prepared in satisfactory yield and high purity only in the absence of solvents at temperatures up to 250° C.

Hydrolysis usually entailed cleavage of the two P—N-bonds, and interaction with the diamine yields the monosalt of phosphonic acid; this salt is identical with that obtained by direct interaction of the two reactants.

1,3,2-Dioxaphosphol-2-oxide sind extrem hydrolyseempfindlich¹; so hydrolysiert das 2-Phenyl-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid schon beim vorsichtigen Umkristallisieren zum Mono-(2-hydroxyphenyl)-ester der Benzolphosphonsäure.

Als erstes 1,3,2-Diazaphosphol-derivat ist das 2-Phenoxy-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-sulfid hergestellt worden². Dieses und auch

* Neue Anschrift: (A-)4020 Linz/Donau, Boschweg 1b, Österr.

¹ K. D. Berlin und M. Nagabhushanam, J. org. Chem. **29**, 2056 (1964); Tetrahedron [London] **20**, 2709 (1964).

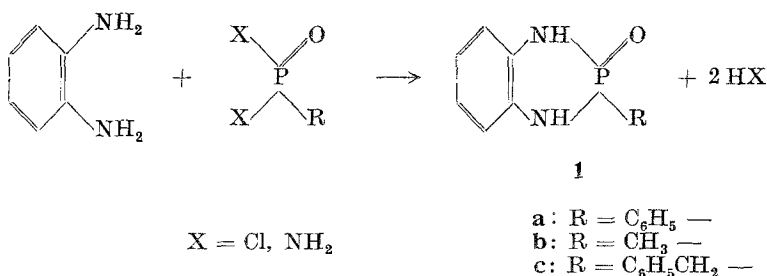
² W. Autenrieth und O. Hildebrand, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1111 (1898).

später hergestellte ähnliche Derivate³ sowie die entsprechenden Oxide⁴ wurden als hydrolytisch sehr stabil bezeichnet; sie sollen aus siedendem Wasser oder verdünnter Salzsäure unverändert zurückgewonnen werden können und nur von siedendem Alkali verseift werden.

In den letzten Jahren fand diese Verbindungsklasse wieder mehr Beachtung; es wurden einige solcher Verbindungen mit aromatischen oder aliphatischen Resten am Phosphor hergestellt⁵⁻⁸ und ihre ³¹P-NMR-Spektren bestimmt⁹. Sie sind in heißem Wasser löslich, hydrolysieren dabei aber langsam; in verd. Lauge wird eine P—N-Bindung, in verd. Dioxan enthaltender Salzsäure werden beide P—N-Bindungen gespalten⁵. Mehr ist aus der Literatur nicht zu entnehmen¹⁰.

I. Synthese

In der Literatur wird die Synthese von 1,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxiden (**1**, R = C₂H₅, *c*-C₆H₁₁, *n*-C₆H₁₃) aus 1,2-Diaminobenzol und Phosphonsäure-dichloriden^{5, 8} oder Diamiden^{6, 7} beschrieben. Wir stellten die Verbindungen **1 a—c** her



Als Lösungsmittel wird Brombenzol oder Xylol empfohlen; Chlorwasserstoff kann mit einer Base gebunden, aber auch, wie Ammoniak, gasförmig ausgetrieben werden.

Uns interessierten als Vorstudie für eine eventuelle Polymerensynthese die optimalen Synthesewege zu **1** und zu den Dimeren **2** und **3**:

³ W. Autenrieth und W. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 848 (1925).

⁴ W. Autenrieth und E. Bölli, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2144 (1925).

⁵ R. L. Dannley und P. L. Wagner, J. org. Chem. **26**, 3995 (1961).

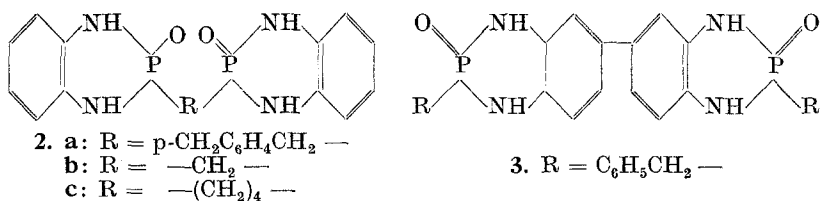
⁶ V. Gutmann, D. E. Hagen und K. Utvary, Mh. Chem. **93**, 627 (1962).

⁷ J. H. Lister und G. M. Timmes, Chem. and Ind. **1963**, 819.

⁸ H. Zimmer und A. D. Sill, Arzneimittel-Forsch. **14**, 150 (1964).

⁹ M. L. Nielsen und J. V. Pustinger, J. physic. Chem. **68**, 152 (1964); M. L. Nielsen, J. chem. engng. Data **9**, 167 (1964).

¹⁰ Eine nach Fertigstellung des Manuskriptes erschienene Arbeit von R. L. Dannley und A. Grava, Canad. J. Chem. **43**, 3377 (1965), bestätigt einen Teil unserer Hydrolyseversuche.



Die Reaktion ist nur dann für eine Polykondensation brauchbar, wenn sie in nahezu quantitativer Ausbeute ohne weitere Reinigung ein möglichst reines Produkt ergibt.

1 a wurde aus Benzolphosphonsäuredichlorid in Brombenzol quantitativ erhalten; aber selbst nach dem Umkristallisieren hatte das Produkt trotz guter Analysenwerte einen Schmelzpunkt von 233° C (Lit. 277° C⁵, 257° C⁶). Aus dem Phosphonsäurediamid in Xylol wurde es ebenfalls quantitativ erhalten (Schmp. 260—281° C). In Brombenzol war die Ammoniakabspaltung nach 40 Min. unter Rückfluß vollständig, und es entstand ein sehr reines Produkt. **1 b** konnte aus dem Phosphonsäurechlorid nur als Öl gewonnen werden; auch hier wurde das reinste Produkt aus dem Amid in Brombenzol erhalten. Es zeigte sich, daß diese Verbindung sogar gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich ist. **1 c** wurde ebenfalls quantitativ und sehr rein aus dem Phosphonsäurediamid in Brombenzol gewonnen; noch reiner war jedoch das Produkt, wenn die beiden Komponenten ohne Lösungsmittel eine Stunde auf 185° C erwärmt wurden.

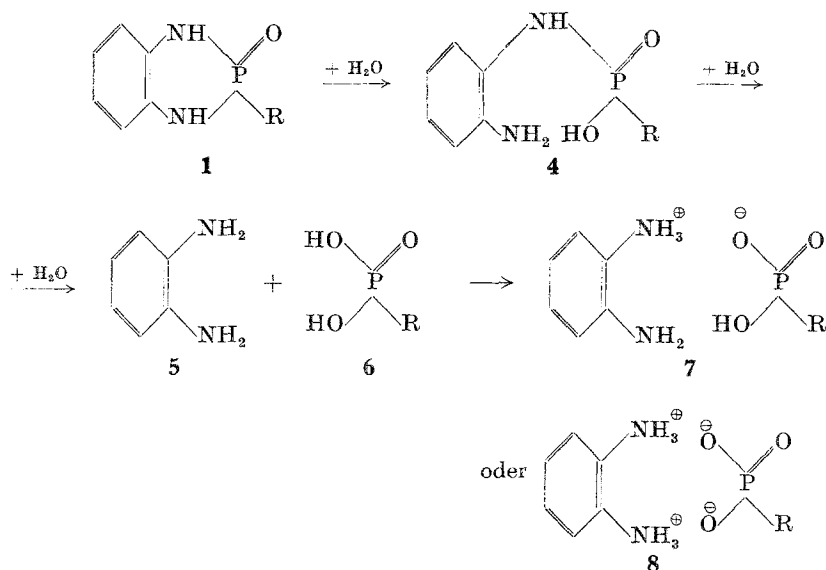
Bei dem Versuch, **2 a** aus dem Bis(phosphonsäurediamid) und 1,2-Diaminobenzol in Brombenzol herzustellen, waren nach 8 Stdn. unter Rückfluß nur 9% d. Th. an Ammoniak abgespalten; in 1,2-Dichlorbenzol nach 40 Stdn. dagegen 79%. Aus dem Bis(phosphonsäuredichlorid) waren nach 24 Stdn. in siedendem Brombenzol 86% d. Th. an Chlorwasserstoff abgespalten, aber das Produkt war unrein. Rein und in 97% Ausbeute wurde es aus dem Phosphonsäureamid und Diaminobenzol ohne Lösungsmittel beim Erwärmen auf 225° C innerhalb von 6 Stdn. gewonnen; da etwas Diaminobenzol dabei absublimierte, wurden 10% Überschuß zugegeben, und **2 a** wurde mit Chloroform extrahiert. Auf dieselbe Weise wurden **2 b** und **2 c** erhalten; auch hier war die Reaktion in einem Lösungsmittel unvollständig.

3 konnte ohne Schwierigkeiten aus Benzylphosphonsäurediamid und 3,3'-Diaminobenzidin in Brombenzol hergestellt werden.

II. Hydrolyse

Bei der Hydrolyse der Diazaphospholoxide (**1**) könnte unter Spaltung einer P—N-Bindung das Phosphonsäure-mono-N(2-aminophenyl)amid (**4**) entstehen; unter Spaltung *beider* P—N-Bindungen könnten das 1,2-Diaminobenzol (**5**) und die freie Phosphonsäure **6** gebildet werden; diese

beiden könnten miteinander Salze der Struktur 7 oder 8 oder ein polymeres Salz ergeben.



Nach *Dannley* entsteht aus 1 a mit verd. Lauge das Natriumsalz von 4⁵. In verd. Natronlauge lösen sich die Verbindungen 1; da aus dieser Lösung kein 5 extrahiert werden kann, nehmen wir an, daß die Salze von 4 entstehen. Aus der mit 1 a gewonnenen Lösung kann nach Neutralisation mit Säure 4 isoliert werden. In kaltem Wasser dürfte aus 1 ebenfalls 4 entstehen; die Produkte sind aber unrein und können nicht umkristallisiert werden. Bei dreistündigem Kochen in Wasser werden stets 2 Mol Wasser aufgenommen und es entstehen Salze, deren Struktur aufgeklärt wurde: Die Salze verbrauchen bei der Titration in wäßrigem Alkohol zwei Äquivalente Natronlauge; aus den alkalischen Lösungen läßt sich 5 mit Äther extrahieren. Beim Mischen alkohol. Lösungen von 5 und 6 miteinander fallen Salze aus, die nach Analyse, Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum mit den durch Hydrolyse erhaltenen Salzen identisch sind; die UV-Spektren der Salze zeigen Banden bei 290 und 235 m μ und sind dem von Anilin sehr ähnlich. Es muß daher angenommen werden, daß die Salze als Monosalze der Struktur 7 vorliegen.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages für Armstrong Cork Comp., Lancaster/Pa., USA. durchgeführt. Wir danken dem Auftraggeber, besonders Herrn Dr. L. H. Dunlap, für die Erlaubnis zur Publikation. Herrn Dr. W. Klöpffer danken wir für Aufnahme und Deutung der UV-Spektren. An der experimentellen Durchführung waren die Herren W. Runge und K. Melcher maßgeblich beteiligt.

Hydrolyseprodukte

Aus	Form	Weg	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	berechnet			gefunden				
					C	H	N	P	C	H	N	P
1a	4	a	75	235—245	58,02	5,28	11,28	12,46	57,2	5,29	11,1	12,5
1a	4	b	78	246—248	58,02	5,28	11,28	12,46	57,9	5,25	11,2	12,6
1a	7	c	92	212—218	54,12	5,68	11,64	11,64	53,9	5,67	10,5	12,2
1b	7	c	67 *	161—163	41,18	6,42	13,72	15,16	41,3	6,48	13,7	15,2
1c	7	c	63	188—190	55,72	6,12	9,99	11,04	56,0	6,24	9,7	12,1
5,6c	7	d	57	185—190	55,72	6,12	9,99	11,04	55,9	6,31	10,0	10,9
	7	c	93 **	256—258	49,82	5,83	11,61	12,84	49,5	5,93	11,5	12,7
2a	7	c	94 **	212—214	39,79	5,65	14,29	15,79	38,9	5,33	14,4	15,9
2b	7	c	87 **	240—242	44,29	6,50	12,90	14,26	44,1	6,52	12,9	14,3
2c	7	c	88	260—262	55,92	5,78	10,03	11,09	56,7	5,91	9,9	11,1
3	7	c										

* Die Lösung wurde bis zur Kristallisation im Vak. eingengt.

** aus wässr. Isopropylalkohol umkristallisiert.

Experimenteller Teil

2-Phenyl-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (1a)

7,8 g (50 mMol) Benzolphosphonsäurediamid und 5,4 g (50 mMol) 1,2-Diaminobenzol (o-Phenylendiamin) wurden in 200 ml trockenem Brombenzol unter Durchleiten von N₂ zum Rückfluß erhitzt. Bei 115° C begann die Abspaltung von NH₃, nach 40min. Kochen war sie beendet; das in einer Vorlage in H₂O aufgefangene NH₃ wurde titriert (97% d. Th.). **1a** fiel beim Abkühlen kristallin aus, es wurde bei —20° C abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 11,2 g (97,5%), Schmp. 265—280° C (Zers.).

C₁₂H₁₁N₂OP.

Ber. C 62,68, H 4,78,
N 12,17, P 13,48.
Gef. C 62,4, H 4,86,
N 12,2, P 13,6.

2-Methyl-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (1b)

Wie **1a**, aus 4,7 g (50 mMol) Methanphosphonsäurediamid und 5,4 g (50 mMol) 1,2-Diaminobenzol, Ausb. 7,5 g (89%), Schmp. 150—173° C.

C₇H₉N₂OP.

Ber. C 50,00, H 5,39,
N 16,66, P 18,42.
Gef. C 48,4, H 5,62,
N 15,6, P 17,5.

2-Benzyl-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid (1c)

a) Wie **1a**, Ausb. 99%, Schmp. 230—242° C.

b) 8,4 g (50 mMol) Benzylphosphonsäurediamid und 5,94 g (55 mMol) 1,2-Diaminobenzol wurden innig vermischt und unter Überleiten von N₂ auf 185° C erhitzt. Nach 1 Stde.

waren 96% d. Th. NH_3 abgespalten, der feste Rückstand wurde zerkleinert und mit CHCl_3 extrahiert. Ausb. 11,2 g (92% d. Th.), Schmp. 248—254° C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OP}$. Ber. C 63,93, H 5,37, N 11,47, P 12,70.
Gef. C 63,5, H 5,31, N 11,5, P 12,7.

p-Xylol-bis[1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid] (**2 a**)

6,55 g (25 mMol) *p*-Xylol-bis(phosphonsäurediamid) und 5,94 g (55 mMol) 1,2-Diaminobenzol ergaben durch 3stdg. Erhitzen auf 185° C und 2stdg. auf 225° C nach dem Extrahieren mit CHCl_3 9,9 g **2 a** (97%), Schmp. 378—382° C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$. Ber. C 58,49, H 4,92, N 13,66, P 15,10.
Gef. C 58,3, H 5,04, N 13,7, P 15,2.

Methan-bis[1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid] (**2 b**)

Wie **2 a** aus 4,3 g (25 mMol) Methan-bis(phosphonsäurediamid) und 5,94 g (55 mMol) 1,2-Diaminobenzol (3 Stdn. bis zu 200° C). Ausb. 7,6 g (95%), Schmp. 338—341° C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$. Ber. C 48,75, H 4,41, N 17,51, P 19,36.
Gef. C 47,7, H 4,47, N 17,4, P 18,8.

Butan-1,4-bis[1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid] (**2 c**)

Wie **2 a** aus 5,35 g (25 mMol) Butan-1,4-bis(phosphonsäurediamid) und 5,94 g (55 mMol) 1,2-Diaminobenzol nach 4 Stdn. bis zu 250° C. Ausb. 8,3 g (93%), Schmp. 328—334° C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$. Ber. C 53,06, H 5,53, N 15,46, P 17,11.
Gef. C 52,1, H 5,76, N 15,2, P 16,8.

5,5'-Bis[2-benzyl-1,3-dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphol-2-oxid] (**3**)

Analog **1 a** wurden 11,4 g (99%) **3** aus 8,5 g (50 mMol) Benzylphosphonsäurediamid und 5,35 g (25 mMol) 3,3'-Diaminobenzidin in 200 ml Brombenzol nach 1 Stde. gewonnen. Schmp. 368—378° C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$. Ber. C 64,23, H 4,98, N 11,52, P 12,74.
Gef. C 63,2, H 5,19, N 11,2, P 12,3.

Hydrolyse von **1 a**

a) 1,5 g (6,5 mMol) **1 a** wurden mit 30 ml verd. NaOH (7 mMol) übergossen. Nach 24 Stdn. fiel auf Zugabe von HCl **4** aus; es wurde abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet.

b) 1,5 g (6,5 mMol) **1 a** wurden mit 25 ml Wasser übergossen. Nach 3 Tagen wurde abgesaugt und getrocknet.

c) 1,5 g (6,5 mMol) **1 a** wurden in 30 ml Wasser 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung fielen beim Abkühlen feine Blättchen aus, die aus Isopropylalkohol umkristallisiert wurden.

Salz **7 c** (Weg d)

1,7 g (10 mMol) Benzylphosphonsäure wurden in 10 ml Äthanol gelöst; die Lösung wurde mit der Lösung von 1,1 g (10 mMol) 1,2-Diaminobenzol in Äthanol vereinigt. Die entstandenen Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute, Schmp. und Analysen der hergestellten Hydrolyseprodukte sind in der Tabelle zusammengefaßt.