

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DYNAMISCHE NMR-UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHORYLIERTEN DIAMIN-GEKOPPELTEN BIS-1,3,5-TRIAZINEN

T. Kreher^a; B. Costisella^a; K. Kirschke^a; M. Bartoszek^a; S. Quaiser^b; M. Fischer^b

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, Berlin, Germany ^b BASF AG, Ludwigshafen, Germany

To cite this Article Kreher, T. , Costisella, B. , Kirschke, K. , Bartoszek, M. , Quaiser, S. and Fischer, M.(1998) 'DYNAMISCHE NMR-UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHORYLIERTEN DIAMIN-GEKOPPELTEN BIS-1,3,5-TRIAZINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 141: 1, 135 — 146

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808033727

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808033727>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DYNAMISCHE NMR-UNTERSUCHUNGEN VON PHOSPHORYLIERTEN DIAMIN- GEKOPPELTEN BIS-1,3,5-TRIAZINEN

T. KREHER^{a*}, B. COSTISELLA^a, K. KIRSCHKE^a, M. BARTOSZEK^a,
S. QUAISER^b and M. FISCHER^b

^a *Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, D-12484
Berlin, Germany and* ^b *BASF AG, D-67056 Ludwigshafen, Germany*

(Received 24 June, 1997)

Prof. E. Schmitz zum 70. Geburtstag gewidmet

Sixteen different N,N' -bis[(dialkylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]diamines **2** are obtained in high to moderate yields by Arbusov reaction of bis(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)diamines **1** and trialkylphosphites. Unexpectedly, at room temperature only two of four phosphorus atoms are magnetic equivalent as it is demonstrated by ¹³C and ³¹P NMR investigations.

Keywords: Phosphorylated triazines; Arbusov reaction; ³¹P-, ¹³C- NMR; coalescence temperatures

EINLEITUNG

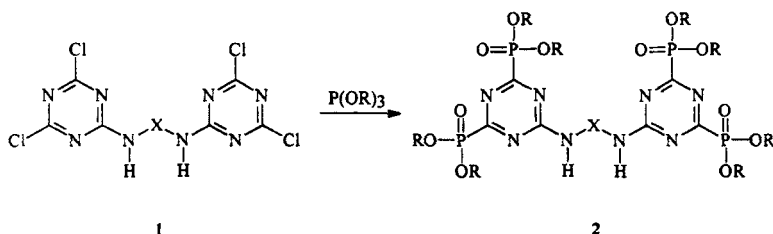
Cyanurchlorid reagiert mit Trialkylphosphiten in einer Arbusov-Reaktion unter Bildung von 2,4,6-Tris(dialkylphosphono)-1,3,5 -triazinen.^[1,2] Hewertson et al.^[3] studierten die Chlor-Substitution in 6-monosubstituierten 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinen und in 4,6-disubstituierten 2-Chlor-1,3,5-triazinen mit Trialkylphosphiten in Abhängigkeit von den Elektronendonator-bzw. Elektronenakzeptor-Eigenschaften der jeweiligen Substituenten, wobei auch die Reaktion von 2,4-Dichlor-6-piperidino- und 2,4-Dichlor-6-phenyl-1,3,5-triazin untersucht wurde.

* Correspondence Author.

Unser Ziel war die Herstellung mehrfach Phosphor(V)-substituierter N-Heterocyclen. Cyanurchlorid als polyfunktionelles Elektrophil stellt dabei ein leicht zugängliches, billiges und relativ stabiles Ausgangsmaterial dar. Graubaum *et al.*^[4] benutzten Bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl) diamine **1**^[5,6] als Zugang zu verschiedenen Azacyclophanen. Im Zusammenhang mit der Synthese mehrzähliger Liganden unterwarfen wir Verbindungen vom Typ **1** einer Phosphorylierung unter Arbusov-Bedingungen.

SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN

Die Synthese der Ausgangsprodukte **1a-1n** erfolgt nach Literatur^[4] oder in Analogie zur dort berichteten Prozedur. Vier Mol Trialkylphospit reagieren mit einem Mol **1** unter Erhaltung der Struktur der verknüpften heterocyclischen Ringsysteme.



1	-X-	2	-X-	R
a	1,3-phenylen	a	1,3-phenylen	Me
b	1,4-phenylen	b	1,3-phenylen	Et
c	1,2-phenylen	c	1,3-phenylen	iPr
d	2-methyl-1,3-phenylen	d	1,4-phenylen	Et
e	2,4,6-trimethyl-1,3-phenylen	e	1,2-phenylen	Et
f	1,3-xylylen	f	2-methyl-1,3-phenylen	Et
g	diphenylmethan-4,4'-diyl	g	2,4,6-trimethyl-1,3-phenylen	Et
h	1,2-ethylen	h	1,3-xylylen	Et
i	1,3-propylen	i	diphenylmethan-4,4'-diyl	Et
j	2,2-dimethyl-1,3-propylen	j	1,2-ethylen	Et
k	1,6-hexylen	k	1,3-propylen	Et
l	1,12-dodecylen	l	2,2-dimethyl-1,3-propylen	Me
m	1,8-(3,6-dioxaoctylen)	m	1,6-hexylen	Et
n	pyrid-2,6-diyl	n	1,12-dodecylen	iPr
		o	1,8-(3,6-dioxaoctylen)	Et
		p	pyrid-2,6-diyl	Et

SCHEME 1

TABELLE 1 Ausgewählte Daten der Verbindungen 1 und 2

Ausgangsprodukte				Phosphorylierte Verbindungen								
Nr.	Summenformel	MG	mp [°C]	Nr.	Summenformel	MG	Ausb. [%]	mp [°C]	³¹ P [ppm]	J _{PP} [Hz]	³¹ P LM	ρ ¹⁾ [°C]
1a^{b)}	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ N ₈	404	121–22	2a	C ₂₀ H ₃₀ N ₈ O ₁₂ P ₄	698	51	165–67	4,91; 4,85	9,1	DMSO	77
1a^{b)}	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ N ₈	404	121–22	2b	C ₂₈ H ₄₆ N ₈ O ₁₂ P ₄	810	72	184–87	2,65; 2,46	8,7	DMSO	103
1a^{b)}	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ N ₈	404	121–22	2c	C ₃₆ H ₆₂ N ₈ O ₁₂ P ₄	922	84	171–75	1,14; 0,77	7,9	DMSO	118
1b^{b)}	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ N ₈	404	>300	2d	C ₂₈ H ₄₆ N ₈ O ₁₂ P ₄	810	45	218–21	2,75; 2,67	8,2	DMSO	90
1c	C ₁₂ H ₆ Cl ₄ N ₈	404	> 300	2e	C ₂₈ H ₄₆ N ₈ O ₁₂ P ₄	810	47	115–20	3,00; 2,53	8,0	DMSO	112
1d	C ₁₃ H ₈ Cl ₄ N ₈	418	>320	2f	C ₂₉ H ₄₈ N ₈ O ₁₂ P ₄	824	33	oily	2,80; 2,35	8,9	CHCl ₃	n.d.
1e	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₄ N ₈	445	>330	2g	C ₃₁ H ₅₂ N ₈ O ₁₂ P ₄	852	39	oily	3,08; 2,39	8,0	CHCl ₃	n.d.
1f	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄ N ₈	432	236	2h	C ₃₀ H ₅₀ N ₈ O ₁₂ P ₄	838	42	oil	3,17; 2,85	8,2	CHCl ₃	n.d.
1g	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₄ N ₈	494	>300	2i	C ₃₅ H ₅₂ N ₈ O ₁₂ P ₄	900	70	oily	2,87; 2,61	7,6	CHCl ₃	n.d.
1h	C ₈ H ₆ Cl ₄ N ₈	356	>300	2j	C ₂₄ H ₄₆ N ₈ O ₁₂ P ₄	762	53	oil	3,12; 3,04	8,6	CHCl ₃	n.d.
1i	C ₉ H ₈ Cl ₄ N ₈	370	>300	2k	C ₂₅ H ₄₈ N ₈ O ₁₂ P ₄	776	42	oil	3,24; 3,18	8,2	CHCl ₃	n.d.
1j	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₄ N ₈	398	165–66	2l	C ₁₉ H ₃₆ N ₈ O ₁₂ P ₄	692	44	oily	5,23; 5,16	8,9	CHCl ₃	n.d.
1k	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ N ₈	412	183–86	2m	C ₂₈ H ₅₄ N ₈ O ₁₂ P ₄	818	30	oil	3,27; 3,02	8,6	CHCl ₃	n.d.
1l	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₄ N ₈	496	74–76	2n	C ₄₂ H ₈₂ N ₈ O ₁₂ P ₄	1015	63	oil	1,85; 1,72	8,5	CHCl ₃	n.d.
1m^{b)}	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ N ₈ O ₂	441	132–36	2o	C ₂₈ H ₅₄ N ₈ O ₁₄ P ₄	850	91	oil	3,23; 3,12	8,1	CHCl ₃	n.d.
1n	C ₁₁ H ₅ Cl ₄ N ₉	405	subl. >270	2p	C ₂₇ H ₄₅ N ₉ O ₁₂ P ₄	811	53	198–200	2,34 ^{c)}	/	CHCl ₃	/

a) Koaleszenztemperatur; b) Lit. [4]; c) ein Signal mit 1/2 = 1,4 Hz.

a) Koaleszenztemperatur; b) Lit. [4]; c) ein Signal mit 1/2 = 1,4 Hz.

Wir erhalten **2a** – **2p** in 30 – 91 % Ausbeute (Tabelle I). Alle Verbindungen erweisen sich als hinreichend stabil gegenüber atmosphärischer Hydrolyse.

Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigen überraschenderweise relativ komplizierte Spektren für den Triazin-Teil von **2a** – **2o**. Außerdem weist das ^{31}P -NMR zunächst zwei Signale für die insgesamt vier Phosphoratome auf, die wir als magnetisch äquivalent vermutet hatten. Für unverknüpfte 6-monosubstituierte (1,3,5-Triazin-2,4-diyl)bisphosphonsäuretetraäthylester ist unserer Kenntnis nach ein solches Verhalten nicht beschrieben worden.^[7]

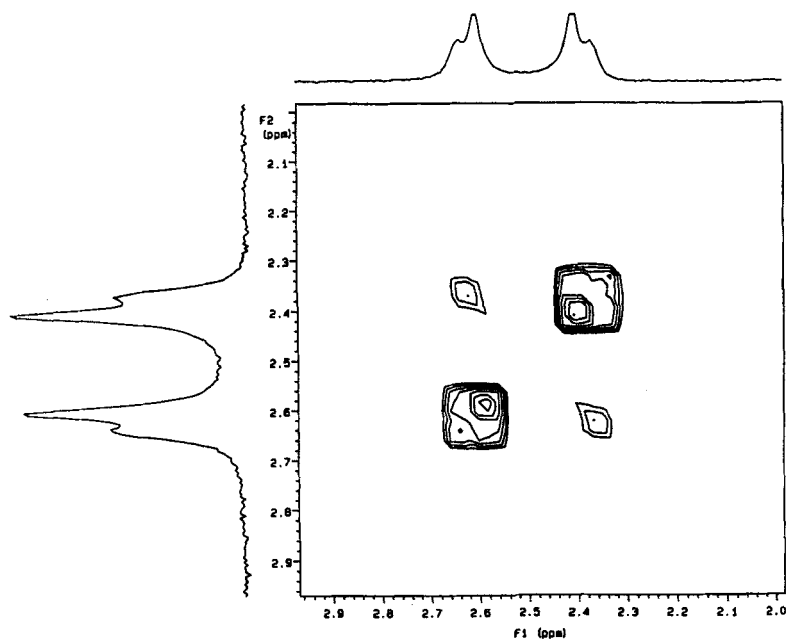


ABB. 1 P-P-COSY-Aufnahme ($\text{CDCl}_3/\text{ext. H}_3\text{PO}_4$) der Verbindung **2e** bei Raumtemperatur

Vertiefende NMR-Untersuchungen ergeben eine Aufspaltung der zwei Phosphorsignale von **2a** – **2o** in ein AB-System mit Kopplungskonstanten von ca. 8 Hz. Die P-P-Kopplung wird durch entsprechende P-P-COSY-Experimente (Abb. 1) bestätigt. Die COSY-Spektren beweisen, daß die Kopplung zwischen zwei Phosphoratomen an einem Triazinring stattfinden muß und daß die beiden verknüpften Triazinringe in **2a** – **2o**

untereinander äquivalent sind. Die im ^{13}C -NMR-Spektrum für die Triazin-Kohlenstoffe gefundenen Signale erweisen sich als zwei Doppeldubletts (J_{PC} und J_{PCNC} ; Abb. 2) für die direkt an Phosphor gebundenen C-Atome der Heterocyclen.

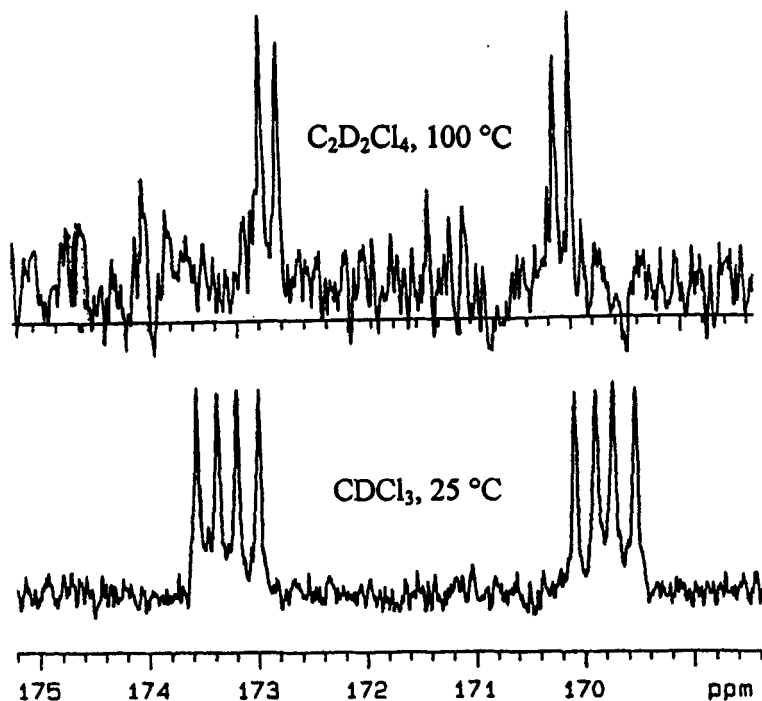


ABB. 2 Ausschnitt (an Phosphor gebundene Triazin-Kohlenstoffatome) aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **2d** bei 25°C (CDCl_3/TMS) und bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{TMS}$)

Obwohl Verbindungen vom Typ **2** symmetrisch sein sollten, ist offenbar die sterische Position der am selben Triazinring gebundenen Phosphoratome zu den angenommenen Symmetrieebenen unterschiedlich. Ursache hierfür kann nur eine leichte "Faltung" der Triazinringe sein. Leider war die Qualität der erhaltenen Kristalle von **2a – e** für Röntgenstruktur-Untersuchungen ungeeignet.

Beruhet die Nichtäquivalenz der Phosphoratome auf den genannten sterischen Gründen, so sollte eine Temperaturabhängigkeit gegeben sein.

Erwärmen der Proben (Abb. 3) während der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen liefert letzt- endlich ein einziges ^{31}P -NMR-Signal für alle vier Phosphoratome der Verbindungen **2a**, **b**, **c**, **d** und **e** sowie ein Doppeldublett für alle vier Phosphor-substituierten C-Atome (Abb. 2) der beiden verknüpften Triazinringe.

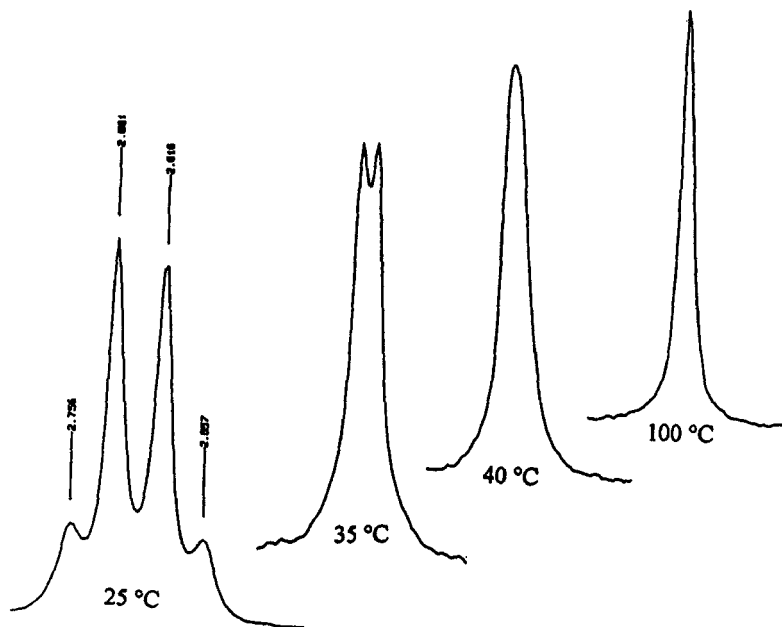


ABB. 3 ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **2d** ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{ext. H}_3\text{PO}_4$) bei 25 °C, 35 °C, 40 °C und 100 °C

Die Koaleszenztemperaturen für **2a** – **e** wurden mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt, wobei in der Reihe **2a** (77 °C, Dimethylphosphono-Derivat) – **2b** (103 °C, Diethylphosphono-Derivat) – **2c** (118 °C, Di(isopropyl)phosphono-Derivat) bei gleicher Verknüpfung über die 1,3-Diaminophenylen-Brücke der räumlich anspruchsvollere Phosphonoestersubstituent auch die höhere Koaleszenztemperatur verursacht, da hier eine „Einebnung“ des Triazinrings erschwert sein dürfte. Auch Veränderungen in der Verbrückung unter Beibehaltung der entsprechenden Diethylphosphono-Substituenten weisen beim Vergleich der Koaleszenztemperaturen von **2e** (1,2-Phenylen-Brücke, 112 °C) mit **2b** (1,3-Phe-

nylen-Brücke, 103 °C) und **2d** (1,4-Phenylen-Brücke, 90 °C) auf eine Verringerung sterischer Einflüsse mit wachsendem Abstand der Triazin-Reste hin.

Eine Ausnahme in der Reihe der 16 isolierten Verbindungen bildet die 2,6-pyridylverbrückte Substanz **2p**. Sie liefert bei Raumtemperatur nur ein Phosphorsignal und zeigt auch das eigentlich erwartete ^{13}C -Spektrum mit lediglich einem Doppeldublett für die Phosphor-substituierten Triazin-Kohlenstoffatome. Auch bei ^{31}P -NMR-Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln (CHCl_3 , DMSO) beobachteten wir stets ein schmales Signal mit einer Linienhalbwertsbreite von 1,4 Hz. Ausgehend von den Daten der Verbindungen **2a-2o** sind wir hier mit dem Effekt einer "Koaleszenz bei Raumtemperatur" konfrontiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Methoden

Die NMR-Untersuchungen führten wir mit einem VARIAN UNITY-plus-500-bzw. UNITY-plus-300-Spektrometer durch. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf die verwendeten Standarte TMS (^{13}C - und ^1H -NMR) sowie 85% ige $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ext.}$ Kapillare (^{31}P -NMR), die Kopplungskonstanten J sind in Hz aufgeführt. Auflösungsbedingt kann die Anzahl der angegebenen Triazin-C-Atome im ^{13}C -NMR (theoretisch: 11 Signale bei Raumtemperatur) variieren. Für die Massenspektrometrie nutzen wir ein AUTO- SPEC (MICROMASS). CHN-Analysen werden mit dem Carlo Erba Elemental Analyzer 1106 angefertigt. Die Schmelzpunkte (Boetius-Apparat) sind nicht korrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie verwenden wir Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄(MERCK) und für die Säulenchromatographie MERCK Kieselgel 60.

Allgemeine Vorschrift

20 mmol **1** und 100 mmol Trialkylphosphit werden 1 – 3 Stunden bei 120–160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ml 1N HCl und 100 ml Dichlor- methan zu. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit 1N HCl und Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Danach wird

das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der verbleibende Rückstand wird umkristallisiert oder durch Säulenchromatographie gereinigt.

***N,N'*-Bis[4,6-bis(dimethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diaminobenzol 2a**

$R_f = 0,24$ (Essigsäureethylester : Methanol 10:1); MS (ESI): m/z 699 $[(M + H)^+, 100 \ %]$; ber. C 34,39, H 4,34, N 16,05, gef. C 33,77, H 4,28, N 15,68 %; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.08 (br s, 2 H, NH), 7.60 (m_c , 3 H, arom. CH), 7.31 (br t, 1 H, arom. CH), 3.99 (m_c , 24 H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 172.9, 169.5, 162.4, 162.2, 161.9 (Triazin-C), 137.2, 129.3, 118.3, 114.7 (arom. C), 54.9 (OCH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diaminobenzol 2b**

Umkristallisation aus Toluol; HRMS/FAB: gef. m/z 811,2292, ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{P}_4$: 811,2264; ber. C 41,48, H 5,68, N 13,83, gef. C 41,16, H 5,69, N 13,61 %; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.90 (s, 1 H, NH), 7.60 (m_c , 2 H, arom. CH), 7.31 (m_c , 1H, arom. CH), 4.37 (m_c , 16 H, OCH_2), 1.39 (m_c , 24 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 173.5, 173.2, 170.7, 170.0, 169.8, 165.5, 162.6, 162.3, 162.1 (Triazin-C), 137.3, 129.3, 118.3, 114.9 (arom. C), 64.7, 64.6 (OCH_2), 16.4, 16.3 (CH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diisopropylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diaminobenzol 2c**

$R_f = 0,60$ (Essigsäureethylester : Methanol 10:1); MS (ESI): m/z 961 $[(M + K)^+, 35 \ %]$, 945 $[(M + \text{Na})^+, 100 \ %]$, 923 $[(M + H)^+, 40 \ %]$; ber. C 46,84, H 6,78, N 12,14, gef. C 46,34, H 6,80, N 11,87 %; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.53 (br s, 2 H, NH), 7.78 (d, $J = 2.1$ Hz, 1 H, arom. CH), 7.59 (dd, $J = 8.1$ Hz und 2.1 Hz, 2 H, arom. CH), 7.32 (t, $J = 8.1$ Hz, 1 H, arom. CH), 4.94 (m_c , 8 H, OCH), 1.40 (m_c , 48 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 174.2, 170.7, 162.8, 162.6, 162.3 (Triazin-C), 137.5, 129.6, 117.7, 113.9 (arom. C), 73.4 (OCH), 24.2, 23.8 (CH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,4-diaminobenzol 2d**

Umkristallisation aus Acetonitril; MS (ESI): m/z 809 $[(M - H)^-, 100 \ %]$; ber. C 41,48, H 5,68, N 13,83, gef. C 41,50, H 5,65, N 13,70 %; $^1\text{H-NMR}$

(CDCl₃): δ 8.64 (s, 2 H, NH), 7.55 (s, 4 H, arom. CH), 4.38 (q, $J = 7.1$ Hz, 16 H, OCH₂), 1.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 24 H, CH₃); ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100°C): δ 173.3, 173.1, 171.2, 171.0, 162.7, 162.6, 162.5 (Triazin-C), 133.9, 122.0 (arom. C), 64.4 (OCH₂), 16.3 (CH₃).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,2-diaminobenzol 2e**

R_f = 0,37 (Essigsäureethylester : Methanol 15:1); HRMS/FAB: gef. m/z 811,2258, ber. für C₂₈H₄₇N₈O₁₂P₄: 811,2264; ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.90 (br s, 2 H, NH), 7.67 (m_c, 2 H, arom. CH), 7.21 (m_c, 2 H, arom. CH), 4.28 (m_c, 16 H, OCH₂), 1.36 (t, $J = 6.4$ Hz, 12 H, CH₃), 1.27 (t, $J = 6.4$ Hz, 12 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 173.1, 172.9, 171.1, 170.7, 163.4, 163.3, 163.1 (Triazin-C), 130.3, 126.5, 126.1 (arom. C), 64.7, 64.6 (OCH₂), 16.3 (CH₃).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diamino-2-methyl-benzol 2f**

R_f = 0,44 (Essigsäureethylester : Methanol 9:1); MS (ESI) m/z 825 [(M + H)⁺, 100 %], 847 [(M + Na)⁺, 66 %]; ber. C 42,23, H 5,87, N 13,59, gef. C 42,10, H 5,85, N 13,42 %; ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.73 (br s, 2 H, NH), 7.56 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, arom. CH), 7.23 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, arom. CH), 4.37 (br s, 8 H, OCH₂), 4.29 (br s, 8 H, OCH₂), 2.22 (s, 3 H, CH₃), 1.42 (br s, 12 H, CH₃), 1.30 (br s, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 173.5, 173.4, 172.9, 172.8, 171.4, 171.3, 170.8, 170.7, 163.4, 163.3, 163.1 (Triazin-C), 135.3, 127.0, 126.2, 123.4 (arom. C), 64.6 (OCH₂), 16.3, 13.1 (CH₃).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diamino-2,4,6-trimethyl-benzol 2g**

R_f = 0,31 (Essigsäureethylester : Methanol 9:1); HRMS/FAB: gef. m/z 811,2258, ber. für C₂₈H₄₇N₈O₁₂P₄: 811,2264; ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.24 (br s, 2 H, NH), 7.02 (s, 1 H, arom. CH), 4.37 (m_c, 8 H, OCH₂), 4.19 (t, $J = 7$ Hz, 8 H, OCH₂), 2.17 (s, 6 H, CH₃), 2.06 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (t, $J = 7$ Hz, 12 H, CH₃), 1.20 (t, $J = 7$ Hz, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 173.7, 172.9, 172.7, 171.4, 170.8, 170.6, 163.7, 163.6, 163.6 (Triazin-C), 136.0, 131.4, 129.8 (arom. C), 64.6, 64.51, 64.49, 64.4 (OCH₂), 18.5, 16.42, 16.37, 16.1, 14.3 (CH₃).

1,3-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-ylaminomethyl]-benzol 2h

$R_f = 0,23$ (Essigsäureethylester : Methanol 10:1); HRMS/FAB: gef. m/z 811,2258, ber. für $C_{28}H_{47}N_8O_{12}P_4$: 811,2264; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.45 (s, 1H, arom. CH), 7.23 (m_c , 3H, arom. CH), 7.00 (br s, 2 H, NH), 4.64 (d, $J = 5.9$ Hz, 4 H, aliph. CH_2), 4.33 (m_c , 16 H, OCH_2), 1.37 (m, 24 H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 172.7, 172.6, 172.1, 172.0, 170.6, 170.5, 170.1, 169.9, 163.9, 163.8, 163.6 (Triazin-C), 137.4, 129.1, 128.2, 127.2 (arom. C), 64.5, 64.4, 64.33, 64.28 (OCH_2), 44.9 (NCH_2), 16.4, 16.34, 16.31, 16.29 (CH_3).

4,4'-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-ylamino]diphenylmethan 2i

$R_f = 0,33$ (Essigsäureethylester : Methanol 9:1); HRMS/FAB: gef. m/z 901,2751, ber. für $C_{35}H_{53}N_8O_{12}P_4$: 901,2735; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 8.11 (s, 2H, NH), 7.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, arom. CH), 7.15 (d, $J = 8.5$ Hz, 4 H, arom. CH), 4.36 (m_c , 16 H, OCH_2), 3.95 (s, 2 H, aliph. CH_2), 1.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 173.8, 173.7, 173.2, 173.0, 170.4, 170.2, 169.8, 169.6, 162.6, 162.3, 162.1 (Triazin-C), 137.9, 134.8, 129.4, 121.4 (arom. C), 64.5 (OCH_2), 40.8 (aliph. CH_2), 16.4, 16.3 (CH_3).

N,N'-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,2-diaminoethan 2j

$R_f = 0,21$ (Essigsäureethylester : Methanol 8:1); HRMS/FAB: gef. m/z 763,2250, ber. für $C_{24}H_{47}N_8O_{12}P_4$: 763,2264; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.58 (br s, 2 H, NH), 4.35 (m_c , 16 H, OCH_2), 3.78 (m_c , 4 H, NCH_2), 1.39 (m_c , 24 H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 173.8, 173.6, 173.0, 172.8, 170.3, 170.1, 169.5, 169.3, 164.6, 164.3, 164.1 (Triazin-C), 64.7, 64.63, 64.60, 64.5 (OCH_2), 40.5 (NCH_2), 16.5, 16.4, 16.3 (CH_3).

N,N'-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diaminopropan 2k

$R_f = 0,29$ (Essigsäureethylester : Methanol 8:1); HRMS/FAB: gef. m/z 777,2443, ber. für $C_{25}H_{49}N_8O_{12}P_4$: 777,2420; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 7.21 (br s, 2 H, NH), 4.44 – 4.31 (m, 16 H, OCH_2), 3.57 (d, $J = 6.0$ Hz, 2 H, NCH_2), 3.53 (d, $J = 6.0$ Hz, 2 H, NCH_2), 1.91 (m_c , 2 H, aliph. CH_2), 1.41

(m_c , 24 H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 173.5, 173.3, 172.8, 172.6, 170.0, 169.8, 169.4, 169.1, 164.4, 164.2, 163.9 (Triazin-C), 64.5, 64.4 (OCH_2), 37.9 (NCH_2), 28.5 (aliph. CH_2), 16.5, 16.4, 16.3 (CH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(dimethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,3-diamino-2,2-dimethylpropan 2l**

$R_f = 0,37$ (Essigsäureethylester : Methanol 7:2); HRMS/FAB: gef. m/z 693,1481, ber. für $C_{19}H_{37}N_8O_{12}P_4$: 693,1481; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 6.99 (br s, 2 H, NH), 4.02 (d, $J = 7.6$ Hz, 12 H, OCH_3), 3.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 12 H, OCH_3), 3.38 (d, $J = 7.1$ Hz, 4 H, NCH_2), 0.99 (s, 6 H, aliph. CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 172.1, 169.2, 168.9, 164.8, 164.6, 164.4 (Triazin-C), 54.8 (OCH_3), 54.6 (OCH_3), 47.4 (NCH_2), 37.8 (aliph. tert. C), 23.5 (aliph. CH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,6-diaminohexan 2m**

$R_f = 0,37$ (Essigsäureethylester : Methanol 7:2); HRMS/FAB: gef. m/z 819,2876, ber. für $C_{28}H_{55}N_8O_{12}P_4$: 819,2890; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 6.26 (br s, 2 H, NH), 4.35 (m_c , 16 H, OCH_2), 3.50 (dd, $J = 6.8$ Hz und 13.4 Hz, 4 H, NCH_2), 1.62 (t, $J = 6.8$ Hz, 4 H, aliph. CH_2), 1.40 (m_c , 28 H, aliph. CH_2 und CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 172.8, 172.7, 172.0, 171.8, 170.7, 170.6, 169.9, 169.7, 164.0, 163.9, 163.7 (Triazin-C), 64.4, 64.4, 64.3, 64.2 (OCH_2), 40.9 (NCH_2), 28.6, 26.1 (aliph. CH_2), 16.39, 16.36, 16.34, 16.31 (CH_3).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diisopropylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,12-diaminododecan 2n**

$R_f = 0,6$ (Essigsäureethylester : Methanol 10:1); HRMS/FAB: gef. m/z 1015,5090, ber. für $C_{42}H_{83}N_8O_{12}P_4$: 1015,5081; 1H -NMR ($CDCl_3$): 6.00 (t, $J = 5.5$ Hz, 2 H, NH), 4.93 (m_c , 8 H, OCH), 3.48 (m_c , 4 H, aliph. CH_2), 1.65 – 1.25 (m, 68 H, aliph. CH_2 und CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 174.5, 174.3, 171.0, 170.8, 170.0, 169.8, 164.5, 164.3, 164.1 (Triazin-C), 73.4, 73.3, 73.2, 73.1 (OCH), 41.3 (NCH_2), 29.52, 29.51, 29.3, 29.1, 26.8, 24.4, 24.3, 24.2, 24.1, 23.9, 23.82, 23.76 (aliph. CH_2).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2-yl]-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan 2o**

$R_f = 0,3$ (Essigsäureethylester : Methanol 10:1); HRMS/FAB: gef. m/z 851,2782, ber. für $C_{28}H_{55}N_8O_{12}P_4$: 851,2788; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 6.90

(s, 2 H, NH), 4.39 – 4.29 (m, 16 H, CH₂), 3.75 – 3.49 (m, 12 H, CH₂), 1.41 (t, $J = 7$ Hz, 12 H, CH₃), 1.38 (t, $J = 7$ Hz, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 163.9 (Triazin-C), 70.4, 69.0, 64.41, 64.36, 64.3, 64.2 (OCH₂), 40.9 (NCH₂), 16.4 (CH₃).

***N,N'*-Bis[4,6-bis(diethylphosphono)-1,3,5-triazin-2'-yl]-2,6-diaminopyridin 2p**

Umkristallisation aus Toluol; MS(ESI): m/z 812 [(M + H)⁺, 100 %], 834 [(M + Na)⁺, 83 %]; ber. C 39,95, H 5,59, N 15,53, gef. C 39,74, H 5,53, N 15,40 %; ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.55 (br s, 2 H, NH), 8.17 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, arom. CH), 7.82 (t, $J = 8.3$ Hz, 1 H, arom. CH), 4.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 16 H, OCH₂), 1.44 (t, $J = 7.1$ Hz, 24 H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): δ 173.9, 173.7, 170.4, 170.2, 162.1, 161.9, 161.7 (Triazin-C), 148.8, 140.6, 110.3 (arom. C), 64.6 (OCH₂), 16.41, 16.37, 16.3 (CH₃).

References

- [1] H. W. Coover, U.S.P. 2,685,581(1954); Chem. Abstr., **49**, 10386a, (1955).
- [2] D. C. Morrison, *J. Org. Chem.*, **22**, 444, (1957).
- [3] W. Hewertson, R. A. Shaw, B. C. Smith; *J. Chem. Soc.*, 1963, 1670
- [4] H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, M. Bartoszek; *J. prakt. Chem.*, **337**, 401, (1995).
- [5] W. F. Beech; *J. Chem. Soc. C*, 1967, 466.
- [6] P. L. Anelli, L. Lunazzi, F. Montanari, S. Quici; *J. Org. Chem.*, **49**, 4197, (1984).
- [7] H. Hübner, J. Blahak, H. J. Meiners; DE 2459492 (1976); Chem. Abstr., **85**, 109381, (1976).