

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XVIII [1] Amino-Imino-Thiophosphorane: σ^3, λ^5 -Phosphazene

Elementorganic Amino/Imino Compounds, XVIII [1]
Aminoiminothiophosphoranes: σ^3, λ^5 -Phosphazenes

Otto J. Scherer, Ngoc-Tram Kulbach und Walter Glässel
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

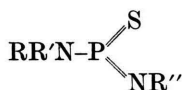
Z. Naturforsch. **33b**, 652–656 (1978); eingegangen am 16. Februar/13. März 1978

Ring Closure Reactions, Ylide Group Transfer, NMR

The reaction of the aminoiminothiophosphoranes (**1**) with methanol yields the bisamino-thiophosphoric acid derivatives (**3**). **1a** and IV b $\rightarrow$ VI b element halides form the new P–N element four membered rings **4** $\rightarrow$ **7**, which partially exist as a mixture of *cis* and *trans* isomers. Different ylide group transfer is observed on the reaction of **1a** with trimethylphosphine or trimethyl phosphite. With trimethylphosphine $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{S})$ and a phosphazene are formed, with trimethyl phosphite $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ and the [2 + 2] cycloaddition product of **1a** and $(\text{R}_3\text{C})(\text{R}_3\text{Si})\text{N}=\text{P}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) can be isolated.

Einleitung

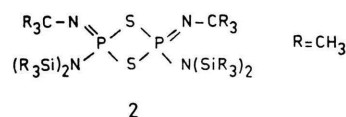
Amino-imino-thiophosphorane (Verbindungen des fünfbindigen Phosphors der Koordinationszahl drei) sind bislang in Form der Doppelylide **1** isoliert worden [2a, b].



1

1	R	R'	R''	Lit.
a	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	[2a]
b	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	[2b]

Für diese in der Gasphase und in Lösung monomer vorliegenden Metathiophosphorsäure-Derivate **1** ergab die Kristallstrukturanalyse bei **1b** für den festen Zustand die dimere Struktur **2** [3].

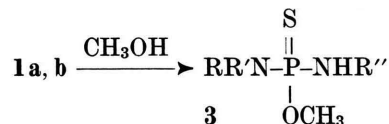


Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. J. Scherer, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern.

Verbindungen des Typs **1** zeichnen sich durch eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten aus. Jede der Ylid-Funktionen sollte prinzipiell zu Cycloadditions-Reaktionen befähigt sein. Die [2 + 2]-Cycloaddition an der P=S-Bindung ist bei der Dimerisierung zu **2**, die an der P=N-Bindung bei der Umsetzung mit $\text{R}_3\text{C}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{CR}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) verifiziert [4].

Additionsreaktionen

Bei den bislang durchgeführten Reaktionen erweist sich der P=N-Ylid-Teil als das bevorzugte Reaktionszentrum. So ergibt die Addition von Methanol in quantitativer Ausbeute die Bis(amino)-thiophosphorsäure-Derivate **3**.



3	R	R'	R''
a	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$
b	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$

Die farblosen Kristalle wurden durch ^1H -, ^{31}P -NMR-, Massen-Spektren und eine Molmasse-Bestimmung charakterisiert (Tab. I).

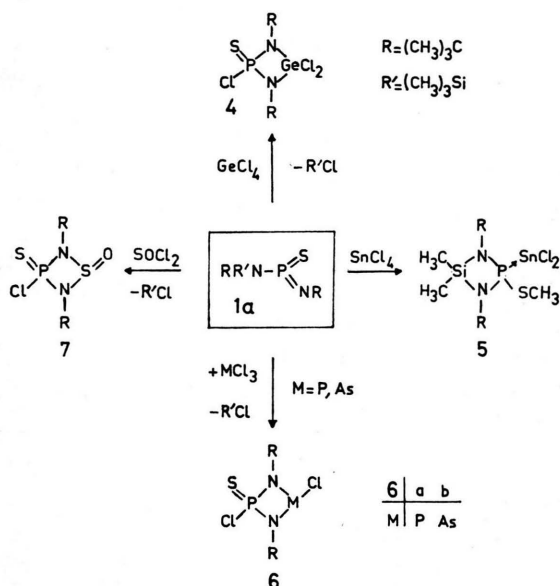
Tab. I. Physikalische und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **3**.

3	Schmp. [°C]	Molmasse ^a		$\delta\text{CH}_3\text{Si}$		$\delta\text{CH}_3\text{CN}(\text{Si})$		$^1\text{H-NMR}^b$		$\delta\text{CH}_3\text{O}$		$^{31}\text{P-NMR}^c \delta$
		ber.	gef.									
a	53–54	310,5	326	0,38 (s)	1,58 (s)			1,05 (d)		3,42		70,5
								$^4J(\text{PH}) = 1,0 \text{ Hz}$		$^3J(\text{PH}) = 16,3 \text{ Hz}$		
b	44–45	326,6	301	0,40 (s)				1,08 (d)		3,45		71,2
								$^4J(\text{PH}) = 0,7 \text{ Hz}$		$^3J(\text{PH}) = 14,2 \text{ Hz}$		

^a Kryoskopisch in Benzol; ^b ca. 10-proz. Lösung in Benzol, TMS intern, ppm; ^c ca. 30-proz. Lösung in Benzol, 85% H_3PO_4 ext., ppm; Tieffeldverschiebung in beiden Fällen (^1H , ^{31}P) positives Vorzeichen.

Molmasse-Bestimmung und ^{31}P -NMR-Daten zeigen, daß **3a, b** – zumindest in Lösung – monomer vorliegen.

Für das Studium der Addition von Elementhalogeniden ist **1a**, das nur eine spaltbare Si–N-Bindung enthält, besser geeignet als **1b**. So lassen sich aus **1a** und Elementhalogeniden der IV. → VI. Hauptgruppe eine Vielzahl neuer P–N-Element-Vierringe synthetisieren:



Während SiCl_4 und **1a** selbst nach tagelangem Erwärmen auf 80°C in Benzol nur Spuren einer Umsetzung erkennen lassen, bildet GeCl_4 bereits bei Raumtemperatur **4**. Die zunächst anhaftenden Verunreinigungen (Nebenreaktion) lassen sich durch mehrmaliges Sublimieren fast vollständig entfernen. Versuche, **4** umzukristallisieren, scheiterten bislang an dessen sehr guter Löslichkeit in Benzol, Pentan usw.

Interpretationsschwierigkeiten bereiten die Reaktionsprodukte der analogen Umsetzung mit SnCl_4 . Das durch Sublimation isolierbare Substanzgemisch besteht aus zwei Produkten (vgl. Tab. II), wobei wir für **5** eine Struktur vorschlagen, die der eines weiteren Vertreters der erst kürzlich synthetisierten $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{SnX}_2$ -Verbindungen entspricht [5]. Erhärtet wird dieser Strukturvorschlag durch die NMR-Spektren (im ^1H -NMR-Spektrum findet man aufgrund der verschiedenen Liganden am P-Atom erwartungsgemäß zwei $\text{CH}_3(\text{Si})$ -Signale) sowie das Massenspektrum (hier läßt sich sowohl der Molekülpeak- SnCl_2 als auch das Bruchstück SnCl_2 nachweisen). Für das zweite Produkt (**5a**) findet man im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls ein Flächenverhältnis von 1 : 2 : 6, wobei aber jetzt die SiMe_2 -Gruppe äquivalente CH_3 -Reste besitzt, während für die RN -Gruppen das Gegenteil zutrifft. Die für das Substanzgemisch (ca. 80% **5** und 20% **5a**) gefunde-

Tab. II. Physikalische und NMR-spektroskopische Daten der Vierringe 4–7.

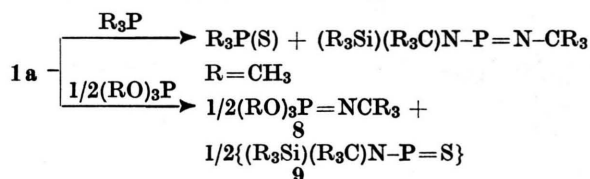
Verb.- Nr.	M	Sdp. [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	$\delta\text{CH}_3\text{C}$	^1H -NMR ^a $^4J_{\text{PH}}$ [Hz]	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$^4J_{\text{PH}}$ [Hz]	^{31}P -NMR ^b δ
4	Ge	80–90/0,01 Subl.-Temp.	98–105	1,36(d)	0,8			56,1
5^c	Sn	110–130/0,01 Subl.-Temp.	138–145 5 + 5a	1,37(d) 2,24(d) $\text{CH}_3(\text{S})$	0,9 14,1 $^3J_{\text{PH}}$	0,56(s) 0,46(s)	0 0	74,2
5a				1,48(d) 1,41(d) 2,57(d) $\text{CH}_3(\text{S})$	0,8 0,8 14,2 $^3J_{\text{PH}}$	0,92(d)	1,9	46,9
6a	P	120–130/0,01 Subl.-Temp.	43–50 Isomeren- gem. ca. 70:30%	1,32(d) 1,30(d)	0,9 0,9	145,5 58,7		157,3 73,1
						$^2J_{\text{PP}} = 17,0 \text{ Hz}$ Hauptisomer		$^2J_{\text{PP}} = 39,0 \text{ Hz}$
6b	As	110–130/0,01 Subl.-Temp.	67–68	1,34(d)	0,8			68,0
7	S(O)	84–86/0,01	42–51 Isomeren- gem. ca. 50:50%	1,35(d) 1,33(d)	0,9 0,9			51,6 49,1

^a Ca. 10-proz. Lösung in Benzol, TMS intern, ppm; ^b ca. 30-proz. Lösung in Benzol, 85% H_3PO_4 ext., ppm; Tieffeldverschiebung in beiden Fällen (^1H , ^{31}P) positives Vorzeichen; ^c Lösungsmittel = CH_2Cl_2 .

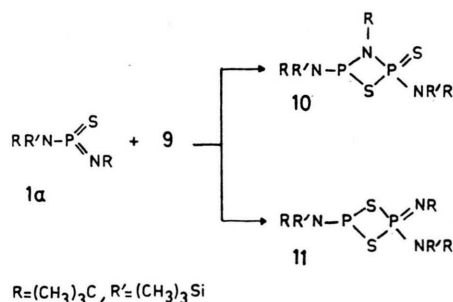
nen Werte der Elementaranalyse (vgl. Versuchsteil) weisen darauf hin, daß **5a** wahrscheinlich kein Sn mehr enthält. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Benzol sowie der guten Löslichkeit in CH_2Cl_2 wäre auch für **5a** eine Struktur mit Phosphonium-Charakter denkbar. Versuche, durch mehrmaliges Sublimieren oder Umkristallisieren eines der Produkte ausschließlich zu erhalten, verliefen bislang nicht im gewünschten Sinne. **1a** und PCl_3 ergeben **6a** ($\text{M}=\text{P}$) in Form eines *cis-trans*-Isomerengemisches, dessen eines Isomere bereits auf anderem Wege dargestellt wurde [6]. Ausschließlich ein Isomeres bildet sich dagegen mit AsCl_3 (**6b**, $\text{M}=\text{As}$). Mit Ausnahme von **5** und **5a** sind alle anderen Verbindungen in Benzol und Pentan sehr gut löslich.

Ylid-Gruppen-Übertragung

Die Umsetzung von **1a** mit Phosphinen ist durch geeignete Wahl der Liganden am Phosphin derart zu lenken, daß z. B. auf das $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ der Schwefel, auf das $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ dagegen die *tert*-Butylimino-Gruppe des Doppelylids übertragen wird.



$(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und **1a** setzen sich in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Tagen quantitativ um (^1H -NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen). Wesentlich schneller (einige Stunden) verläuft die Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, zu deren Vervollständigung ein Überschuß von 1/2 mol **1a** notwendig ist. Auf diese Weise kann gleichzeitig die zu postulierende Zwischenstufe **9** in einer [2+2]-Cycloaddition abgefangen werden.



10 entsteht, wenn **1a** an der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung, **11**, wenn **1a** an der $\text{P}=\text{S}$ -Bindung mit **9** reagiert. Für

die bei der Reaktion von **1a** mit **9** gebildeten farblosen, aus Pentan umkristallisierten Kristalle findet man, im Gegensatz zum komplexen ^1H -NMR-Spektrum, im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dublett-Paare mit einer jeweiligen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 36,0 Hz. Das Spektrum weist gleichzeitig auf das Vorliegen geringer Mengen einer weiteren Substanz hin, die möglicherweise das Dimere von **9** ist. Erhärtet wird diese Annahme durch das Auffinden seines Molekülpeaks (dieser Peak könnte aber auch aus **10** oder **11** durch Abspaltung von RN entstanden sein) im Massenspektrum. Da **10** und **11** einerseits *cis*- oder *trans*-Konfiguration aufweisen können, andererseits zusätzlich P-N -Rotationsbehinderungen denkbar sind, kann im Augenblick nicht zweifelsfrei zwischen der Alternative **10** und **11** in jeweils ausschließlich einer Konfiguration bzw. **10** oder **11** als *cis-trans*-Isomerengemisch unterschieden werden. Bemerkenswert ist an dieser Ylidgruppen-Transfer-Reaktion aber die Tatsache, daß durch Änderung der Nucleophilie des Phosphins jeweils ausschließlich eine Ylid-Funktion von **1a** übertragen wird.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Wegen der großen Luftempfindlichkeit (vor allem Hydrolyseempfindlichkeit) der Verbindungen muß unter N_2 -Schutzgasatmosphäre und Verwendung absolut trockener Lösungsmittel gearbeitet werden. **1a**, **b** [2a, b] und $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ [7] wurden nach der Literatur dargestellt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian EM 390-Spektrometer, die ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Varian NV 14-Spektrometer aufgenommen. Bei den Massenspektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül- (wenn vorhanden) und Basis-Peak angegeben. Die Molekülmassen wurden – wenn nicht anders angegeben – kryoskopisch in Benzol bestimmt.

2. Arbeitsvorschriften

(*Tert*-butyl-trimethylsilyl-amino)(*tert*-butylamino)-*O*-methyl-thiophosphat (**3a**): Zu 4,18 g (15,0 mmol) **1a** [2a], gelöst in 10 ml Ether, wird bei Eiskühlung eine Lösung von 0,48 g (15,0 mmol) Methanol in 10 ml Ether getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand 1 h bei 0,01 Torr getrocknet. Ausb. 4,61 g (99%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OPSSi}$

Ber. C 45,42 H 10,06 N 9,02

Molmasse 310,5,

Gef. C 46,40 H 9,93 N 9,20

Molmasse 326.

MS (23 eV): $m/e = 310$ (3% M^+), 89 (100).

[Bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylamino)-0-methyl-thiophosphat (**3b**): 1,47 g (5,0 mmol) **1b** [2b], 0,16 g (5,0 mmol) Methanol, 10 ml Ether. Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie bei **3a**. Ausb. 1,57 g (96%).

$C_{11}H_{31}N_2OPSSi_2$

Ber. C 40,45 H 9,57 N 8,58

Molmasse 326,6,

Gef. C 39,95 H 9,62 N 8,60

Molmasse 301.

MS (18 eV): $m/e = 326$ (9% M^+), 311 (100).

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-trichlor-2-thio-1.3.2 λ^5 -diazgermaphosphetidin (**4**): Zu 6,5 g (23,4 mmol) **1a**, gelöst in 8 ml Benzol, werden bei Eiskühlung unter Rühren 5,0 g (23,4 mmol) $GeCl_4$ in 6 ml Benzol getropft. Anschließend wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird 6-mal sublimiert. Ausbeute nach 1. Sublimation 4,3 g (48%, ca. 15% Verunreinigung). Ausbeute nach 6. Sublimation (Subl.-Temp. 80–90 °C/0,01 Torr) 1,6 g (18%; Verunreinigung (1 Signal im Silylbereich) < 5%).

$C_8H_{18}N_2GeCl_3PS$

Ber. C 25,0 H 4,68 N 7,3

Molmasse 384,1,

Gef. C 26,0 H 5,19 N 8,0

Molmasse 362.

MS (70 eV): $m/e = 384$ (3,7% M^+), 57 (100).

Umsetzung von **1a** mit $SnCl_4$: 3,1 g (11,1 mmol) **1a**, 6 ml Benzol, 3,2 g (12,2 mmol) $SnCl_4$, 4 ml Benzol. 25 h bei Raumtemperatur gerührt. Versuchsdurchführung und -aufarbeitung wie bei **4** beschrieben. Ausbeute nach 3. Sublimation (Subl.-Temp. = 110–130 °C/0,01 Torr), 2,8 g eines Substanzgemisches aus **5** und **5a** (Proz.-Anteil ca. 80 : 20%). Schmp. 138–145 °C. Versuche, durch Umkristallisation ausschließlich ein Produkt zu erhalten, verliefen bislang nicht im gewünschten Sinn.

5: $C_{11}H_{27}Cl_2N_2PSSiSn$

Ber. C 28,22 H 5,80 N 6,0 Cl 15,2

Molmasse 467,6,

Gef. C 30,40 H 6,30 N 6,6 Cl 17,3

Molmasse 454 (osmometr. in CH_2Cl_2).

MS (70 eV): $m/e = 278$ (17% $M^+ - SnCl_2$), 263 (100), 190 (9% $SnCl_2$).

Zur Diskussion von **5a** siehe Hauptteil.

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-2-thio-1.3.2 λ^5 -4 λ^3 -diazadiphosphetidin (**6a**): 3,0 g (10,8 mmol) **1a** in 4 ml Benzol, 1,6 g (11,7 mmol) PCl_3 in 3 ml Benzol, Raumtemperatur 12 h. Aufarbeitung wie bei **4** beschrieben. Ausbeute 2,7 g (81%). Subl.-Temp. 120 bis 130 °C/0,01 Torr.

$C_8H_{18}Cl_2N_2P_2S$

Ber. C 31,27 H 5,86 N 9,12

Molmasse 307,0,

Gef. C 30,92 H 6,10 N 8,88

Molmasse 320.

MS (70 eV): $m/e = 307$ (4% M^+), 57 (100).

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-2-thio-1.3.2 λ^5 -4 λ^3 -diazaphosphaarsetidin (**6b**): 3,0 g (10,8 mmol) **1a** in 4 ml Benzol, 2,14 g (11,8 mmol) $AsCl_3$ in 3 ml Benzol, Raumtemperatur 1 h. Aufarbeitung wie bei **4**. Ausbeute 2,7 g (71%). Subl.-Temp. 110–130 °C/0,01 Torr.

$C_8H_{18}AsCl_2N_2PS$

Ber. C 27,35 H 5,12 N 7,97

Molmasse 350,9,

Gef. C 27,60 H 5,44 N 8,30

Molmasse 337.

MS (70 eV): $m/e = 351$ (4% M^+), 57 (100).

1.3-Di(*tert*-butyl)-2-chloro-4-oxo-1.3.2 λ^5 -4-diazathiaphosphetidin (**7**): 4,4 g (15,8 mmol) **1a** in 8 ml Pentan, 2,06 g (17,2 mmol) $SOCl_2$ in 4 ml Pentan werden bei –78 °C umgesetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird wie bei **4** beschrieben aufgearbeitet. Sdp._{0,01} = 84–86 °C. Ausbeute 3,1 g (68%).

$C_8H_{18}ClN_2OPS_2$

Ber. C 33,33 H 6,25 N 9,72

Molmasse 288,5,

Gef. C 32,80 H 5,99 N 9,50

Molmasse 271.

MS (17 eV): $m/e = 288$ (10% M^+), 217 (100).

Umsetzung von **1a** mit $(CH_3)_3P$: Zu 0,66 g (8,7 mmol) $(CH_3)_3P$, gelöst in 3 ml Benzol, gibt man 2,4 g (8,7 mmol) **1a** in 5 ml Benzol und rührt 10 Tage (das Ende der Reaktion läßt sich 1H -NMR-spektroskopisch gut feststellen), wobei ca. 100 mg (ca. 10%) $(CH_3)_3P(S)$ ausfallen. Beide Substanzen wurden durch ihre 1H -NMR-Vergleichsspektren zweifelsfrei charakterisiert ($(CH_3)_3P(S)$): $^2J_{PH} = 13,2$ Hz, $RR'N-P=NR$, vgl. Lit. [2a]).

Umsetzung von **1a** mit $(CH_3O)_3P$: Zu 20,0 g (71,8 mmol) **1a**, gelöst in 50 ml Benzol, werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 4,45 g (35,9 mmol) $(CH_3O)_3P$ in 20 ml Benzol getropft, wobei eine leichte Erwärmung eintritt. Anschließend wird über Nacht gerührt und dann Benzol und $(CH_3O)_3P=NCR_3(R=CH_3)$ **8** bei 40 °C/0,01 Torr in eine Kühlfalle gezogen. Die fraktionierende Destillation des Kühlfalleninhalts ergibt 5,6 g (80%) **8**. Der verbleibende feste Reaktionsrückstand wird zweimal aus ganz wenig Pentan umkristallisiert. Ausbeute 18,5 g (49%).

8: Sdp.₁₂ = 34–35 °C, 1H -NMR: $\delta CH_3O = 3,46$ (d), $^3J_{PH} = 10,9$ Hz, $\delta CH_3C = 1,38$ (d), ($^4J_{PH} = 1,0$ Hz); ^{31}P -NMR: $\delta = -13,2$ ppm.

$C_7H_{18}NO_3P$

Ber. C 43,06 H 9,22 N 7,17

Molmasse 195,1,

Gef. C 43,50 H 9,37 N 7,05

Molmasse 205.

10 und **11**: Hauptisomer (*ca.* 70%) ^{31}P -NMR: $\delta = 93,6$ und $60,0$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 36,0$ Hz. Zweites Isomeres (*ca.* 30%): $\delta = 90,7$ und $55,7$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 36,0$ Hz. Auf die Angabe des linienreichen ^1H -NMR-Spektrums wird verzichtet.



Ber. C 44,5 H 9,2 N 8,66
Molmasse 485,4,

Gef. C 43,3 H 8,7 N 9,10
Molmasse 468.

MS (17 eV): $m/e = 485$ (6% M^+), 414 (20% Dimeres von **9** oder Fragment von **10** oder **11**), 207 (79% **9**), 192 (100).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] XVII. Mitteil.: O. J. Scherer und W. Glässel, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977).
[2a] O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 899 (1974);
[b] J. Organomet. Chem. **82**, C 3 (1974).
[3] S. Pohl, Chem. Ber. **109**, 3122 (1976).
[4] N. T. Kulbach und O. J. Scherer, Tetrahedron Lett. **1975**, 2297.
[5] W.-W. Du Mont, B. Neudert, G. Rudolph und H. Schumann, Angew. Chem. **88**, 303 (1976).
[6] R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 1414.
[7] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. **4**, 149 (1974).