

Trichlormethylphosphonsäuredihydrazid und 3.6-Bis(trichlormethyl)-3.6-dioxo-1.2.4.5-tetraaza-3.6-diphosphacyclohexan

Trichloromethylphosphonic Acid Dihydrazide and 3,6-Bis(trichloromethyl)-3,6-dioxo-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane

Udo Engelhardt* und Ingeborg Kirner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. 37b, 190–194 (1982); eingegangen am 9. Oktober 1981

Inorganic Phosphorus Hydrazine Heterocycles

The title compounds are prepared from trichloromethylphosphonic acid dichloride and excess hydrazine hydrate, and from the dihydrazide and the dichloride in the presence of triethylamine, resp. They are characterized by elemental analysis, mass spectra, ^1H and ^{31}P NMR spectra, IR and Raman data. Thin layer chromatographic experiments show that in the raw material of the ring compound two isomers (probably *cis*- and *trans*-) are present, whereas in the recrystallized product only one isomer can be detected. Attempts of a preparative separation of isomers were unsuccessful so far due to very low concentrations of the product with the slightly higher R_f . Single crystals of the isolated ring compound decompose on irradiation with X-rays.

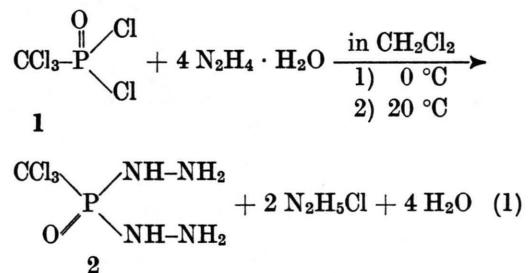
Einführung

Wir haben in der Vergangenheit mehrfach über Dihydrazido-Derivate der Phosphorsäure und über gesättigte cyclische Hydrazinverbindungen der Phosphorsäure und Thiophosphorsäure berichtet (man vergleiche z. B. [1-5]). Auch andere Arbeitsgruppen haben sich mit dieser Substanzklasse beschäftigt und entsprechende Verbindungen, die zwei Hydrazineinheiten im Sechsring enthalten und Derivate der phosphorigen Säure oder von Phosphonsäuren sind dargestellt [6-24]. In einigen Fällen wurden ungewöhnliche Ringkonformationen beobachtet (Twistform bei 3.6-cis-Substitution) [4, 25]. In diesem Zusammenhang interessiert uns die Frage, ob und inwieweit sperrige Substituenten am Ring die Ausbildung einer bestimmten Ringkonformation beeinflussen können. Wir berichten im folgenden über die Synthese und Charakterisierung der Titelverbindungen, von denen die Ringverbindung ein 3.6-Bis-trichlormethyl-substituiertes Cyclodi(phosphadiazan) darstellt.

Ergebnisse

Trichlormethylphosphonyldichlorid (1) [26, 27] reagiert mit überschüssigem Hydrazinhydrat bereits in der Kälte zum farblosen, kristallinen Di-

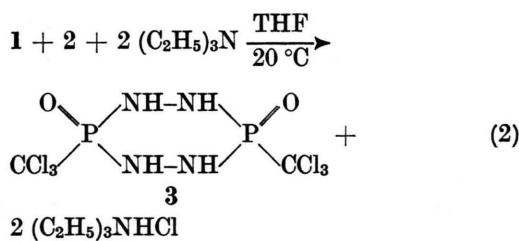
hydrazid 2, das vom Hydraziniumchlorid durch Waschen mit wenig Wasser befreit werden kann (Gl. (1)). 2 löst sich nicht in unpolaren organischen



Lösungsmitteln. Es ist löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethanol und Methanol. In kaltem Wasser ist es ebenfalls etwas löslich. In der Wärme tritt Hydrolyse ein. Das Massenspektrum zeigt Molpeaks für die entsprechend isotopensubstituierten Moleküle, wie es den Erwartungen für eine Trichlorverbindung entspricht (m/e 226, 228, 230, 232 im relativen Intensitätsverhältnis 43:42:13,5:1,5). Das Infrarotspektrum zeigt starke Banden im Bereich der NH- bzw. NH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen, die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung als Doppelbande bei 1215 und 1175 cm^{-1} und starke Banden bei 754 und 550 cm^{-1} , die der ‚asymmetrischen‘ und ‚symmetrischen‘ Valenzschwingung der CCl_3 -Gruppe zugeordnet werden können. Im Protonen-Kernresonanzspektrum (in Dimethylsulfoxid- D_6) beobachtet man ein Dublett für die α -NH-Pro-

tonen bei $\delta = 6,46$, ${}^2J_{\text{PH}} = 32$ Hz, und ein Singulett bei $\delta = 3,95$ für die $\beta\text{-NH}_2$ -Protonen; Intensitätsverhältnis Dublett zu Singulett 1:2. Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum tritt ein Triplet bei $\delta = 19,1$ (gegen 85-proz. H_3PO_4 extern) auf. Die Änderung der chemischen Verschiebung um ca. 6 ppm zu niedrigerem Feld, verglichen mit Phenoxyphosphoryldihydrazid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O-P(=O)(NH-NH}_2)_2$: $\delta = 12,9$; ${}^2J_{\text{PH}} = 28$ Hz [5]) entspricht recht genau derjenigen, die bei dem Verbindungspaar $\text{CCl}_3\text{-P(=O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-P(=O)(OC}_2\text{H}_5)_2$ gefunden wird ($\delta = 6,5$ bzw. $\delta = 1,0$ [28]). Im Gegensatz hierzu findet man bei einer Reihe von methylsubstituierten Phosphorsäuredihydraziden je nach Substituent am Phosphor und vor allem auch nach Art und Stellung der Substituenten an den Hydrazido-Gruppen sehr unterschiedliche Veränderungen der chemischen Verschiebung des ${}^{31}\text{P}$ -Signals. Die Extremwerte des beobachteten Bereichs sind für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O-P(=O)(NH-N(CH}_3)_2)_2$ $\delta = 5,4$ [5] und für $\text{R-P(=O)(N(CH}_3)_2\text{-NH}_2)_2$ (mit $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ - oder $\text{R} = \text{H}_2\text{N-(CH}_3\text{)N-}$) $\delta = 26$ bzw. für das Phenylphosphonsäurederivat $\text{C}_6\text{H}_5\text{-P(=O)(N(CH}_3)\text{-NH}_2)_2$ $\delta = 31$ [20]. Die ${}^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten variieren in den bisher untersuchten Dihydrazido-Derivaten der Oxophosphorsäure nur wenig und liegen zwischen 26 und 32 Herz, wobei 2 den höchsten bisher gefundenen Wert aufweist. Bei entsprechenden Derivaten der Thiophosphorsäure findet man einen ganz ähnlichen Bereich für die Kopplungskonstanten ${}^2J_{\text{PH}}$, während die δ -Werte erwartungsgemäß zu wesentlich niedrigerem Feld verschoben sind und ebenfalls stark variieren [5, 20].

Die Umsetzung von **2** mit **1** in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel liefert neben dem im Lösungsmittel schwer löslichen Triethylaminhydrochlorid die Ringverbindung **3** in Ausbeuten bis zu 60% (Gl. (2)).



Durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran oder Methanol erhält man ein reines Produkt. Es ist

in unpolaren oder schwach polaren organischen Lösungsmitteln nicht oder nur sehr wenig löslich, löst sich dagegen in Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylsulfoxid und Alkoholen. Im Massenspektrum von **3** treten die zu erwartenden fünf Molpeaks von *m/e* 388 bis 396 (Intensitäten 18:35:28:12:3) entsprechend den bis zu viermal ^{37}Cl -substituierten Molekülen im für eine sechs Chloratome enthaltende Verbindung richtigen Intensitätsverhältnis auf. Zwischen diesen sich um je zwei Masseneinheiten unterscheidenden Peaks findet man kleinere Peaks um ca. 1% für ^{15}N - bzw. ^{13}C -substituierte Moleküle. Hauptabbauprodukt im Massenspektrometer (Temperatur der Ionenquelle 300 °C) ist ein Molekülion mit *m/e* 253 (Isotopenpeaks 255 und 257) mit nur noch drei Chloratomen. Peaks mit *m/e* 117 (119 und 121), die der CCl_3 -Gruppe entsprechen, treten mit hoher Intensität auf, so daß auf die primäre Abspaltung einer Trichlormethyl-Gruppe zusammen mit H_2O geschlossen werden kann: 253 = 388 - 117 - 18.

Infrarot- und Raman-Spektrum von **3** sind in Übereinstimmung mit der Sechsring-Struktur. Gegenüber dem IR-Spektrum des Dihydrazids **2** fällt besonders das Fehlen der breiten Bandengruppe für N-H \cdots X-Brückenbindungen unterhalb von 3000 cm^{-1} auf. An deren Stelle wird nur noch eine scharfe Bande bei 2860 cm^{-1} beobachtet. Weiterhin fehlen bei **3** erwartungsgemäß die Deformationsschwingungen der NH₂-Gruppen um 1600 cm^{-1} . Die P=O-Valenzschwingung wird als mehrfach aufgespaltene, starke Bande zwischen 1175 und 1230 cm^{-1} (Ra: 1230 cm^{-1} vs) registriert. ν_{as} und $\nu_s(\text{CCl}_3)$ können starken Banden bei 778 und 540 cm^{-1} (Ra: 775 und 567 cm^{-1}) zugeordnet werden. Besonders auffällig im Raman-Spektrum ist eine sehr starke, scharfe Bande bei 406 cm^{-1} ($\delta_s\text{CCl}_3$)?

¹H- und ³¹P-Kernresonanzspektren sind ebenfalls im Einklang mit der Sechsringstruktur von 3. Es wird nur das erwartete Dublett für zum Phosphor α -ständige NH-Protonen, $\delta = 7,9$ (THF bzw. $\delta = 8,2$ (DMSO), bzw. ein 1:2:1-Triplett im ³¹P-Spektrum, $\delta = 17,2$ (DMSO) beobachtet. Die Kopplungskonstante ${}^2J_{PH}$ hat mit 37 Hz (DMSO; in THF 35 Hz) den bisher größten Wert aller untersuchten Phosphorsäure-Hydrazin-Sechsringverbindungen (Tab. I). Ein Vergleich mit anderen Ringverbindungen und den jeweiligen offenkettigen Dihydraziden als deren Ausgangsverbindungen zeigt, daß der Ringschluß einen recht unterschiedlichen Einfluß auf die Ver-

Tab. I. Kernresonanzdaten von Oxo-phosphorsäure- und Oxo-phosphonsäure-dihydrazinverbindungen.

Verbindung*	$\delta^{31}\text{P}$	**	$\delta^1\text{H}(\alpha)$	$^2J_{\text{PH}}$ [Hz]	Lit.
	18,2 17,2 13,2	(12,9) (19,1) -	7,52 8,2 -	33 37 -	[1] [1] [**]
	23	(26)	-	29	[25]
	21 16	(26) -	- -	- -	[24] [24]
	16	(15)	6,8	24,2	[24]
	15,2 15,2	(12,9) (12,9)	- -	- -	[2] [2]
tricyclische Phosphoryltrihydrazide- (Hexaazaphospha-adamantane) α -N-methyliert	7-7,5	(26)	-	-	[24]

* Konfiguration (*cis*- oder *trans*) unbekannt; ** Werte in Klammern für das entsprechende offenkettige Dihydrazid; *** diese Arbeit.

änderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P -Spektrum hat (Tab. I). Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte sind aber von der Art der Substitution am β -N-Atom stark abhängig [22, 24]. **3** verhält sich mit der beobachteten geringen Veränderung der chemischen Verschiebung im ^{31}P -Spektrum beim Ringschluß eher wie ein Phosphorsäurederivat als wie das Phenylphosphonsäure-Derivat, bei dem eine starke Veränderung eintritt. Auch bei den tricyclischen Hexaazaphosphaadamantanen wird eine solche starke Veränderung gegenüber dem Ausgangshydrazid beobachtet.

Da **3** bei der Darstellung vermutlich als *cis/trans*-Isomerengemisch bezüglich der Substituenten am Phosphor auftritt, wurden sowohl die Rohprodukte als auch die aus Ethanol umkristallisierte analysenreine Substanz dünnssichtchromatographisch untersucht. Als bestes Laufmittelgemisch erwies sich Ethanol/Chloroform, Volumenverhältnis 35:65 bis 15:85. Während die umkristallisierten Proben nur einen Fleck im Chromatogramm zeigten, erschien

bei den Rohprodukten oder aus den Mutterlaugen der Kristallisation neben einem weit überwiegenden Substanzfleck noch ein weiterer sehr schwacher mit geringfügig höherem R_f -Wert neben einer Anzahl schwacher Flecken im Startbereich (Verunreinigungen vor allem nicht umgesetztes **2**). Eine versuchte präparative Isolierung des zweiten Isomeren gelang wegen dessen geringer Konzentration bisher nicht. Aus den dünnssichtchromatographischen Versuchen geht jedoch hervor, daß es sich bei dem von uns isolierten Produkt mit großer Wahrscheinlichkeit um ein einheitliches Isomeres handelt, und zwar um das *cis*-Isomere, das wegen seines nicht zentrosymmetrischen Baus wie bei anderen derartigen Isomerenpaaren den niedrigeren R_f -Wert aufweisen sollte [29, 30].

Einkristalle von **3** zersetzen sich bei mehrstündiger Belichtung im Röntgenstrahl ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) sehr stark unter Intensitätsabnahme der Reflexe, so daß die Absicht, eine Röntgenstrukturuntersuchung durchzuführen, aufgegeben werden mußte.

Experimentelles

$\text{CCl}_3\text{—P}(=\text{O})\text{Cl}_2$ (**1**): Die Darstellung erfolgte nach Literaturvorschrift [26, 27] aus PCl_3 und CCl_4 in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und anschließende Hydrolyse des gebildeten Komplexes mit Wasser in CH_2Cl_2 -Suspension unter anfänglicher Kühlung auf -20°C . Beim Einengen der Methylenchlorid-Phase erhält man **1** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. $155\text{--}156^\circ\text{C}$; Ausbeuten bei einemolarem Ansatz ca. 50%; $\delta(^{31}\text{P}) = +31$ (in $\text{THF}\text{—D}_2\text{O}$, gegen 85-proz. H_3PO_4 , positiv zu niedrigerem Feld gerechnet; gemessen gegen P_4O_6 in D_2O extern: $\delta = -82$).

IR: 1295 s ($\nu\text{P}=\text{O}$); 875 Sh, 860 m ($\nu\text{P—C}?$); 790 vs ($\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$); 600 vs ($\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3$); 540 vs ($\nu_{\text{as}}\text{PCl}_2$); 440 m ($\gamma_{\text{s}}\text{PCl}_2$).

$\text{CCl}_3\text{—P}(=\text{O})(\text{NH—NH}_2)_2$ (**2**): 23,6 g (0,1 mol) von **1** wurden in 60 ml Methylenchlorid gelöst und unter Röhren über einen Zeitraum von 40 min zu 30 g (0,6 mol) 100-proz. Hydrazinhydrat hinzugeropft. Bei starker Erwärmung wurde von außen mit Eis gekühlt. Die Lösung verfärbt sich hierbei von anfangs rosa nach tiefhimbeerrot. **2** fällt nach einiger Zeit als farbloser Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe von **1** wurde noch 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt, der Niederschlag anschließend auf einer Glasfritte gesammelt und mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat besteht aus einer roten, wäßrigen oberen Schicht, die das Hydrazinhydrochlorid und überschüssiges Hydrazinhydrat neben Hydrolyseprodukten enthält, und einer unteren Methylenchlorid-Schicht. (Die Farbe der wäßrigen Phase verändert sich im Verlauf einiger Wochen nach dunkelbraun.) Ausbeute an **2** 7 g (31%). Umkristallisation aus Ethanol ergibt ein reines Produkt vom Schmp. $137\text{--}138^\circ\text{C}$.

Analysen ($M = 227,42$)

Ber. C 5,28 H 2,66 N 24,64 Cl 46,77,
Gef. C 5,25 H 2,73 N 24,85 Cl 46,60.

IR: 3380 m (sehr scharf), 3310 vs, 3210 vs (νNH , νNH_2); 3160 Sh, 2980 m, 2910 m, 2825 m ($\nu\text{N—H}\cdots\text{X}$); 1655 s, (δNH_2); 1465 m, 1430 m (δNH); 1355 mw, 1303 w, 1224 Sh, 1213 vs, 1175 vs ($\nu\text{P}=\text{O}$); 993 s ($\delta\text{NH}_2?$); 925 s, 885 s (νPN , $\nu\text{PC}?$); 800 Sh, 754 vs ($\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$); 665 w, 550 s ($\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3$); 478 w, 410 m.

Ra: 3364 m (sehr scharf), 3295 Sh, 3279 vs, 3197 vs, 1656 vw, 1600 vw, 1416 vw, 1218 w,

1190 mw, 1005 w, 883 m, 808 w breit, 767 mw, 755 m, 545 mw, 477 w, 410 m, 398 vs, 318 w.

$\text{CCl}_3\text{—(O=)P}(\text{NH—NH}_2)\text{P}(=\text{O})\text{—CCl}_3$ (**3**): Zu einer durch Erwärmung auf 50°C hergestellten Lösung von 11,37 g (0,05 mol) **2** und 11 g (ca. 0,11 mol, geringer Überschuss) Triethylamin in 300 ml trockenem Tetrahydrofuran werden nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur 11,81 g (0,05 mol) **1** gelöst in 160 ml THF innerhalb einer Stunde unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 30 min nachgerührt, nach Stehen über Nacht das gebildete Triethylaminhydrochlorid zusammen mit unlöslichen Nebenprodukten abgesaugt und mit etwas THF nachgewaschen. Das klare Filtrat wird am Ölumpenvakuum eingeengt. Das erhaltene Kristallisat, das noch etwas Triethylaminhydrochlorid enthält, wird in Chloroform suspendiert, unter Rühren auf 50°C erwärmt und filtriert. Ausbeute 11,7 g (60%). Umkristallisation aus heißem Methanol oder Ethanol ergibt ein reines Produkt, das bis 255°C nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert.

Analysen ($M = 390,75$)

Ber. C 6,15 H 1,03 N 14,34 Cl 54,44,
Gef. C 6,19 H 1,05 N 14,45 Cl 51,49.

IR: 3380 s, 3160 vs breit (νNH); 2860 ms ($\nu\text{NH}\cdots\text{X}$); 1455 m, 1390 s (δNH); 1250 vs, 1218 vs 1170 m ($\nu\text{P}=\text{O}$); 932 m, 905 Sh (νPN , $\nu\text{PC}?$), 778 vs ($\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$); 700 m, 610 ms; 540 s, 520 ms ($\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3$); 480 m, 430 w, 410 w.

Ra: 3377 vs, 3110–3150 s breit, 2861 m, 1389 w, 1230 vs, 1169 w, 934 w, 895 Sh, 886 m, 841 w, 775 s, 704 w, 567 m, 542 vw, 524 w, 479 w, 470 w, 406 vvs, 374 w, 347 w, 322 w.

Dünnschichtchromatographische Versuche: Kieselgel-Fertigplatten Merck 60 F₂₅₄, Raumtemperatur, ca. 80% Luftfeuchtigkeit, a) Laufmittel Ethanol/CCl₄ 30:70; umkristallisiertes **3** $R_f = 0,46$ nur ein Fleck, Rohprodukt aus der Darstellung $R_f = 0,46$ Hauptfleck und $R_f = 0,54$ sehr schwach, mehrere schwache Flecken im Startbereich; b) Laufmittel Ethanol/Chloroform 30:70; umkristallisiertes **3** $R_f = 0,54$ nur ein Fleck, Rohprodukt oder Filtrat der Kristallisation $R_f = 0,56$ Hauptfleck und $R_f = 0,62$ schwach, weitere schwache Flecken im Startbereich.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

[1] U. Engelhardt, Z. Naturforsch. **24b**, 254, 1486 (1969).

[2] U. Engelhardt und T. Bünger, Z. Naturforsch. **34b**, 1107 (1979).

[3] H. J. Merrem, R. Ehehalt und U. Engelhardt, Chem. Ber. **112**, 3589 (1979).

[4] U. Engelhardt und H. Hartl, Angew. Chem. **87**, 541 (1975).

[5] T. Bünger und U. Engelhardt, Z. Naturforsch. **37b**, 24 (1982).

[6] D. S. Payne, H. Nöth und G. Henninger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1965**, 327.

- [7] H. H. Sisler und S. F. Spangenberg, Inorg. Chem. **8**, 1004 (1969).
- [8] W. Van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Perry und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **10**, 2591 (1971).
- [9] M. D. Havlicek und J. W. Gilje, Inorg. Chem. **11**, 1624 (1972).
- [10] J. W. Gilje und K. Seff, Inorg. Chem. **11**, 1643 (1972).
- [11] R. Goetze, H. Nöth und D. S. Payne, Chem. Ber. **105**, 2637 (1972).
- [12] H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **107**, 1019 (1974).
- [13] M. Berman und J. R. Van Wazer, Inorg. Chem. **13**, 737 (1974).
- [14] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech und F. Mathis, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2367.
- [15] A. W. Cordes, C. R. Fair, M. Bermann und J. R. Van Wazer, J. Cryst. Mol. Struct. **5**, 279 (1975).
- [16] J. P. Majoral, R. Kraemer und J. Navech, Tetrahedron Lett. **18**, 1481 (1975).
- [17] H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **109**, 1089 (1976).
- [18] H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **109**, 1942 (1976).
- [19] O. J. Scherer, W. Gläßel, G. Huttner, A. Frank und P. Friedrich, Angew. Chem. **88**, 768 (1976).
- [20] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech und F. Mathis, Tetrahedron **32**, 2633 (1976).
- [21] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech und F. Mathis, J. Chem. Soc., Perkin I, **1976**, 2093.
- [22] J. P. Majoral, R. Kraemer, M. Revel, H. Germa und J. Navech, J. Heterocycl. Chem. **14**, 749 (1977).
- [23] A. Grand, J. B. Robert, J. P. Majoral und J. Navech, J. Chem. Soc., Perkin II, **1980**, 792.
- [24] J. Jaud, J. Galy, R. Kraemer, J. P. Majoral und J. Navech, Acta Crystallogr. B **36**, 869 (1980).
- [25] U. Engelhardt, T. Bünger und H. Viertl, unveröffentlicht, vorgetr. 3rd International Symposium on Inorganic Ring Systems, Graz 1981.
- [26] K. C. Kennard und C. S. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1156 (1955).
- [27] M. Corallo und Y. Pietrasanta, Phosphorus Sulfur **3**, 359 (1977).
- [28] E. Fluck, Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.
- [29] U. Engelhardt und G. D. Jürgens, Z. Naturforsch. **32b**, 1259 (1977).
- [30] G. D. Jürgens, Dissertation, Freie Universität Berlin 1979.