

Uwe Klingebiel und Oskar Glemser

Zur Reaktion des *N,N'*-Bis(trichlorphosphoranyliden)-sulfamids

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

$\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ reagiert mit Silylaminen $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) im Molverhältnis 1 : 2 zu **1** und **2**, im Molverhältnis 1 : 4 zu **3**. Aus **1** und Disilylaminen sind die cyclischen Verbindungen **6** und **7** als *cis.trans*-Isomerenmischung zugänglich. Schließlich konnte aus $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$ der Heterocyclus **5** gewonnen werden. — Die IR-, Massen- und ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

On the Reaction of *N,N'*-Bis(trichlorophosphoranylidene)sulfamide

$\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ reacts with silylamines $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) in a molar ratio of 1 : 2 to give **1** and **2**, in a molar ratio of 1 : 4 to give **3**. From **1** and disilylamines the cyclic compounds **6** and **7** can be obtained as a mixture of *cis.trans*-isomers. The reaction of $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ with $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$ yields the heterocyclic compound **5**. — The i.r., mass, ^1H and ^{31}P n.m.r. spectra of the above mentioned compounds are reported.

Substitutionsreaktionen an dem aus Sulfamid und Phosphorpentachlorid zugänglichen Kirsanov-Produkt $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)^{1)}$ sind bislang nur mit Phenol und Aminen ausgeführt worden. Sie führen unter Ersatz aller Chloratome zu den entsprechend substituierten Derivaten $^{2)}$.

In der Umsetzung zwischen $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ und Silylaminen gelang uns durch sukzessiven Ersatz der Chloratome die Synthese der mono- bzw. disubstituierten Produkte **1–3**.

Wie *Becke-Goehring* und Mitarbb. $^{3)}$ zeigten, läßt sich $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ mit Heptamethyldisilazan unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung zu **4** cyclisieren. Entsprechendes Reaktionsverhalten beobachteten wir beim dimethylamino-substituierten Produkt **1**, das sich mit Bis(trimethylsilyl)-aminen zu **6** und **7** cyclisieren läßt. Wie dem ^1H -NMR-Spektrum zu entnehmen ist, liegen die Verbindungen **6** und **7** sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form vor (Verhältnis etwa 2 : 3).

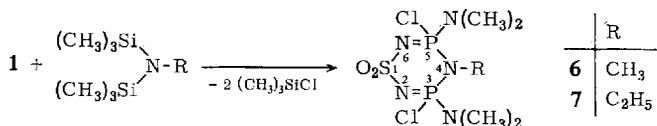
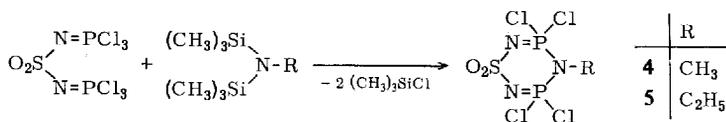
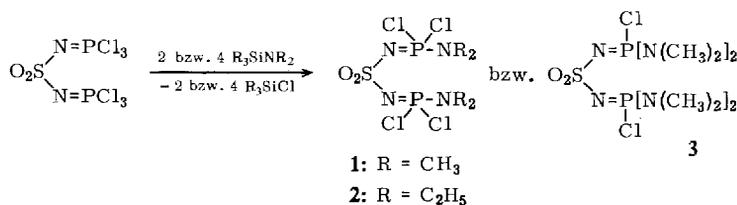
Das Methylaminoderivat **6** konnte kürzlich durch Dimethylaminolyse von **4** dargestellt werden. Das der Verbindung **4** entsprechende Äthylaminoprodukt **5** erhielten wir durch Reaktion von $\text{SO}_2(\text{N}(\text{PCl}_3)_2)$ mit Äthylhexamethyldisilazan.

Tab. 1 enthält die Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen.

$^{1)}$ A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. **22**, 1346 (1952), C. A. **47**, 5836 a (1953).

$^{2)}$ A. V. Kirsanov und L. L. Matveenko, J. allg. Chem. **28**, 1892 (1958), C. A. **53**, 1265 b (1959).

$^{3)}$ M. Becke-Goehring, K. Bayer und T. Mann, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 346 (1966).



Die Diphosphazene sind bei Raumtemperatur farblose, ohne Zersetzung schmelzbare Festkörper, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert werden. Ihre Löslichkeit in polaren Solventien wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3CN nimmt in der Reihenfolge **1–3**, **6**, **7**, **5** ab.

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen **1–3** und **5–7**

Verbindung		% Ausb.	Schmp.
$\text{SO}_2[\text{NPCI}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	1	84	43°
$\text{SO}_2[\text{NPCI}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	2	76	58°
$\text{SO}_2\{\text{NPCI}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}_2$	3	84	31.5°
$\text{SO}_2[\text{NPCI}_2]_2\text{NC}_2\text{H}_5$	5	94	152°
$\text{SO}_2[\text{NPCIN}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NCH}_3^{4)}$	6	65	178–183°a)
$\text{SO}_2[\text{NPCIN}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NC}_2\text{H}_5$	7	60	164–168°a)

a) *cis,trans*-Isomerengemisch.

Im IR-Spektrum beobachtet man im Bereich 1310–1140/cm die intensivsten Absorptionen, die den Valenzschwingungen ν_{as} , $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ und ν_{as} , $\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{N})$ zuzuordnen sind. Aufgrund ihrer Kontur sollten die Banden um 1250/cm den beiden $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungen, die Banden um 1300/cm $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ und die um 1150/cm $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ angehören.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^1\text{H}$ und $^3J_{\text{HP}}$ sind in Tab. 2 aufgeführt.

Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Methylprotonen in **1**, **3** als Dublett und die Methylenprotonen in **2** als Dublett von Quartetts, in **5** als Tripletts von Quartetts. Eine Kopplung der Methylenprotonen in **2**

4) U. Beller und M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 380 (1971).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^1\text{H}$ und Kopplungskonstanten^{a)} $^3J_{\text{HP}}$ der dargestellten Diphosphazene^{b)}

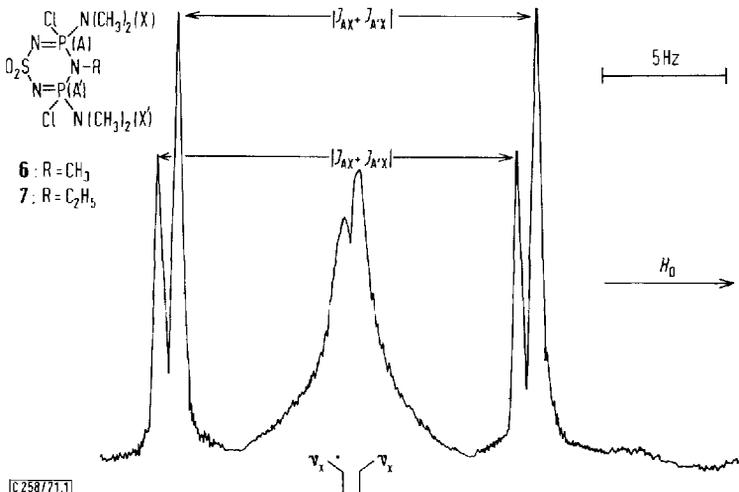
Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^3J_{\text{HP}}$ [Hz]
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{PCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 1	-7.6	-2.85	16.5
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{PCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$ 2	-3.7	-1.5 (CH_3) -3.65 (CH_2)	17.5
$\text{SO}_2\{\text{N}(\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2)_2\}$ 3	-24.9	-3.1	13.4
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{PCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ 6e)	-16.5d)	-3.20, -3.18 (NCH_3) -3.17, -3.17 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	(13.8, 13.9)e) $[(\text{CH}_3)_2\text{NPN}(\text{CH}_3)_2]$ 11.5, 11.2 (P_2NCH_3)
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{NPCl}(\text{CH}_3)_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5]$ 7e)	-15.5	-3.21, -3.20 (CCH_3) -1.59, -1.64 (NCH_2) -3.70, -3.67 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	(14.3, 14.3)e) $[(\text{CH}_3)_2\text{NPN}(\text{CH}_3)_2]$ (≈ 15 , ≈ 15)f) (P_2NCH_2)
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{PCl}_2)_2\text{NC}_2\text{H}_5]$ 5a)	-12.9	-1.9 (CH_3) -4.45 (NCH_2)	17.7
$\text{SO}_2[\text{N}(\text{PCl}_2)_2\text{NCH}_3^3]$ 4a)	-15.2f)	-3.55	14.1

a) In **2**, **5** und **7** $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz.b) Gesättigte Lösungen in CHCl_3 (**1-3**), CH_2Cl_2 (**6**, **7**) und CH_3CN (**5**).c) *cis-trans*-Isomerengemisch.d) In guter Übereinstimmung mit l. c.⁴⁾.e) $|^3J_{\text{HP}} + ^5J_{\text{HP}}|$.

f) Infolge der Überlagerung der Triplets von Quartetts der beiden Isomeren nicht exakt zu bestimmen.

und **5** mit dem Phosphor über fünf Bindungen ist nicht mehr nachzuweisen. Der $N(CH_3)_2$ -Teil der Verbindungen **6** und **7** (Abbild.) zeigt zwei sich überlagernde „Tripletts“ von unterschiedlicher Intensität, bei denen die zentrale Linie eine größere Halbwertsbreite als die äußeren Linien aufweist. Entsprechend dem Vorliegen eines *cis,trans*-Isomerengemisches steht dieser Befund in guter Übereinstimmung mit einer Wechselwirkung vom Typ $X_6AA'X'_6$ mit $J_{XX'} = 0$ Hz für den Grenzfall $|J_{AX} - J_{A'X'}| \ll J_{AA'}$ ⁵⁾ für jedes der beiden Isomeren. Eine Bestimmung sämtlicher Kopplungskonstanten (${}^2J_{PP'}$, ${}^3J_{HP}$, ${}^5J_{HP}$) über eine „band shape“-Analyse⁶⁾ der zentralen Linie des Triplets ist nicht durchführbar, da die geringe Löslichkeit der Verbindungen eine Identifizierung der sehr schwachen äußeren Satellitenlinien zur Ermittlung von ${}^2J_{PP'}$ nicht gestattet.

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}P$ und Kopplungskonstanten ${}^3J_{HP}$ werden im Zusammenhang mit weiteren Verbindungen dieses Typs diskutiert.



Abbild. 1H -NMR-Spektrum der Dimethylamino-Protonen des *cis,trans*-Isomerengemisches von **6** und **7**

Herrn Dr. E. Niecke danken wir für die Diskussion der NMR-Spektren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge bzw. in Nujol mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Atlas CH-4-Gerät, für die 1H -NMR-Messungen ein Varian A 56–60-Spektrometer zur Verfügung (als externer Standard diente TMS). Die ${}^{31}P$ -NMR-Messungen wurden an einem Bruker-HX-8-Kerninduktionsspektrometer vorgenommen (externer Standard 85proz. Phosphorsäure).

⁵⁾ R. K. Harris, *Canad. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).

⁶⁾ E. G. Finer und R. K. Harris, *Molecular Physics* **65**, 13 (1967).

N,N'-Bis(dichlor-dialkylamino-phosphoranyliden)-sulfamid (1 und 2): In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden zu 0.1 Mol $SO_2[NPCl_3]_2$ unter Rühren bei 40° 0.2 Mol $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ bzw. $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ getropft. Unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid ist eine heftige Reaktion zu beobachten. Anschließend wird auf 60° Ölbadtemp. gebracht und 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Erkalten wird das entstandene $(CH_3)_3SiCl$ i. Vak. abgezogen. Die zunächst unterkühlte Schmelze erstarrt bei Raumtemp. nach ca. 24 Stdn. zu einem gelben Festkörper. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus viel Diäthyläther erhält man schließlich farblose Kristalle von einheitlichem Schmp. (s. Tab. 1).

1: $C_4H_{12}Cl_4N_4O_2P_2S$ (384.0) Ber. C 12.51 H 3.15 Cl 36.93 N 14.59 P 16.13 S 8.35
Gef. C 12.53 H 3.21 Cl 36.87 N 14.70 P 15.94 S 8.18

MS: *m/e* 207 = $SONPCl_2N(CH_3)_2$, 303 = $SO_2N_2P_2Cl_3N(CH_3)_2$,
322 = $SON_2P_2Cl_4N(CH_3)_2$, 338 = $SO_2N_2P_2Cl_4N(CH_3)_2$, 384 = M^+ .

IR: 1305 s, 1290 m, 1250 s, 1190 s, 1160 s, 1120 s, 1055 s, 990 s, 810 s, 755 m, 730 s, 600 m, 570 s, 555 m, 530 s, 485 s, 460 m, 430/cm m.

2: $C_8H_{20}Cl_4N_4O_2P_2S$ (439.1) Ber. C 21.83 H 4.59 Cl 32.07 N 12.76 P 14.11 S 7.29
Gef. C 21.89 H 4.57 Cl 32.12 N 12.81 P 14.00 S 7.17

MS: *m/e* 235 = $SONPCl_2N(C_2H_5)_2$, 251 = $SO_2NPCl_2N(C_2H_5)_2$,
366 = $SO_2N_2P_2Cl_4N(C_2H_5)_2$, 438 = M^+ .

IR: 1300 s, 1280 sw, 1245 s, 1210 s, 1180 s, 1140 s, 1090 m, 1080 m, 1060 m, 1030 s, 965 m, 925 m, 810 s, 790 s, 735 s, 695 s, 590 s, 570 s, 555 s, 545 s, 515 s, 495 m, 485 sw, 455 s, 440/cm m.

N,N'-Bis[chlor-bis(dimethylamino)-phosphoranyliden]-sulfamid (3): Wie vorstehend erhält man aus 0.1 Mol $SO_2[NPCl_2N(CH_3)_2]_2$ (1) und 0.2 Mol $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ bei 45° 33.4 g (84%) 3.

$C_8H_{24}Cl_2N_6O_2P_2S$ (401.3) Ber. C 23.95 H 6.03 Cl 17.67 N 20.96 P 15.44 S 7.99
Gef. C 24.00 H 6.00 Cl 17.55 N 20.97 P 15.31 S 8.09

MS: *m/e* 196 = $SO(NPNCH_3)_2$, 314 = $SO_2[NPCHN(CH_3)_2]_2$,
322 = $SO_2[NPH-N(CH_3)_2]\{NPCI[N(CH_3)_2]_2\}$, 357 = $SO_2[NPCI-N(CH_3)_2]\{NPCIH-[N(CH_3)_2]_2\}$, 400 = M^+ .

IR: 1300 s, 1250 s, 1140 sb, 1080 m, 990 s, 890 sw, 820 s, 775 m, 750 m, 670 s, 600 sw, 540 s, 520 s, 460/cm m.

Thiatriazadiphosphorin-S,S-dioxide 6 und 7: In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden zu 0.1 Mol $SO_2[NPCl_2N(CH_3)_2]_2$ (1) in 350 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren langsam 0.1 Mol *Heptamethyldisilazan* bzw. *Äthylhexamethyldisilazan* getropft, wobei die Reaktionsmischung auf ca. 0° gehalten wird. Anschließend bringt man auf 70° Ölbadtemp. und läßt weitere 2 Stdn. rühren. Dann zieht man das Lösungsmittel sowie das entstandene $(CH_3)_3SiCl$ i. Vak. ab. Der Rückstand besteht aus einem braunen Material, aus dem das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und CCl_4 mit einheitlichem Schmp. in farblosen Kristallen isoliert werden kann (Tab. 1).

3,5-Dichlor-3,5-bis(dimethylamino)-4-methyl-4H-1,2,4,6,3,5-thiatriazadiphosphor(V)in-S,S-dioxid (6)

$C_5H_{15}Cl_2N_5O_2P_2S$ (342.1) Ber. C 17.55 H 4.44 Cl 20.73 N 20.47 P 18.11 S 9.37
Gef. C 17.66 H 4.53 Cl 20.90 N 20.48 P 18.00 S 9.21

IR: 1280 s, 1230 sb, 1160 sw, 1140 s, 1060 s, 1000 s, 950 sw, 905 s, 810 s, 760 m, 750 m, 710 s, 650 s, 615 m, 560 s, 520 m, 490 sw, 450/cm m.

3.5-Dichlor-3.5-bis(dimethylamino)-4-äthyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S.S-dioxid (7)

$C_6H_{17}Cl_2N_5O_2P_2S$ (356.1) Ber. C 20.25 H 4.81 Cl 19.88 N 19.67 P 17.39 S 9.01
Gef. C 20.21 H 4.89 Cl 19.69 N 19.62 P 17.27 S 9.07

IR: 1284 s, 1240 s, 1165 s, 1135 s, 1085 m, 1060 s, 1000 s, 945 sw, 920 sb, 815 s, 770 sw, 755 sw, 740 m, 712 s, 650 s, 610 s, 570 s, 550 s, 480 sw, 445/cm m.

Infolge der zu geringen Flüchtigkeit der Verbindungen **6** und **7** konnten keine reproduzierbaren Massenspektren erhalten werden.

3.3.5.5-Tetrachlor-4-äthyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S.S-dioxid (5): In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr wird zu 0.1 Mol $SO_2(NPCl_3)_2$ bei einer Ölbadtemp. von 50° unter Rühren 0.1 Mol Äthylhexamethyldisilazan getropft. Anschließend wird auf 60° Ölbadtemp. gebracht und ca. 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das entstandene Trimethylsilylchlorid wird nach dem Erkalten i. Vak. abgezogen. Der Rückstand besteht aus farblosen Kristallen, die aus Acetonitril umkristallisiert werden können (Tab. 1).

$C_2H_5Cl_4N_3O_2P_2S$ (338.9) Ber. C 7.09 H 1.49 Cl 41.87 N 12.39 P 18.25 S 9.46
Gef. C 7.24 H 1.59 Cl 41.66 N 12.39 P 18.06 S 9.46

MS: m/e 238 = $SO_2(NPCl)_2N$, 259 = $(NPCl_2)(PCl_2)NC_2H_5$, 274 = $SO_2(NPCl_2)(NPCl)NH$, 292 = $SO(NPCl_2)_2N$, 337 = M^+ .

IR: 1335 sw, 1310 s, 1260 sw, 1210 sb, 1160 sw, 1135 s, 1115 m, 1090 sw, 1020 s, 960 sw, 920 sb, 830 sw, 810 s, 750 m, 720 sw, 670 m, 610 s, 590 s, 540 m, 530 s, 505/cm sw.

[258/71]