

Uwe Klingebiel und Oskar Glemser

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

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 27. Dezember 1971)

$\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ reagiert mit Silylaminen $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) im Molverhältnis 1 : 2 zu **1**, **2** und **3**, mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ im Molverhältnis 1 : 1 zu der cyclischen Verbindung **4**^{1,2)}. Aus $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ und Disilylaminen konnten die Verbindungen **5** und **6** gewonnen werden. Schließlich ist aus $\text{SO}_2[\text{NPCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ die cyclische Verbindung **7** zugänglich. — Die IR-, Massen- und ¹H- bzw. ³¹P-NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

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

$\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ reacts with silylamines $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) in a molar ratio of 1 : 2 to give **1**, **2** and **3**, with $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ in a molar ratio of 1 : 1 to give the cyclic compound **4**^{1,2)}. From $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ and disilylamines the compounds **5** and **6** can be obtained. The reaction of $\text{SO}_2[\text{NPCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ with $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ yields the heterocyclic compound **7**. — The i.r., mass, ¹H and ³¹P n.m.r. spectra of these compounds are reported.

Wie wir kürzlich²⁾ zeigen konnten, sind Substitutionsreaktionen an dem aus Sulfamid und Phosphorpentachlorid zugänglichen *Kirsanov*-Produkt³⁾ mit Silylaminen durchführbar. In Fortsetzung unserer Arbeit gelang durch sukzessiven Ersatz der Chloratome die Synthese der monosubstituierten Produkte **1**–**3**.

Becke-Goehring und Mitarbb.¹⁾ zeigten, daß sich $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ mit Heptamethyldisilazan unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung zu **4** cyclisieren läßt. Uns gelang die Darstellung dieser Verbindung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ unter Chlorwasserstoff- und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung.

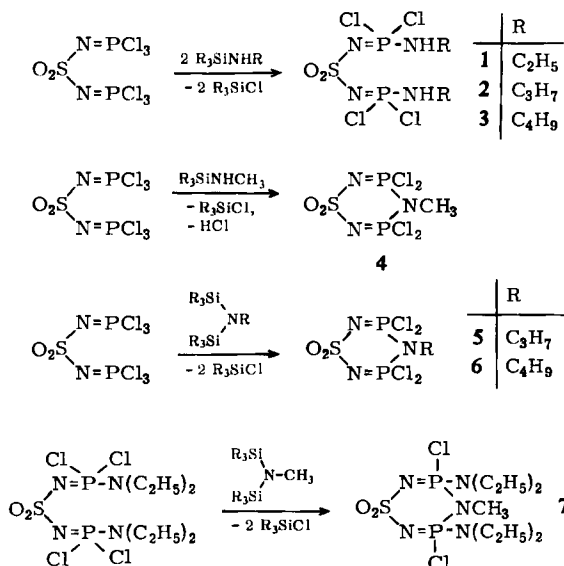
Entsprechende Cyclisierungsreaktionen beobachteten wir bei der Umsetzung von $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ und $\text{SO}_2[\text{NPCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ mit Bis(trimethylsilyl)-aminen zu **5**, **6** und **7**.

Die Diphosphazene sind bei Raumtemperatur farblose, bis auf die –NHR-substituierten Verbindungen 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 **7**, **1**–**3**, **6**, **5** nach **4** ab. Tab. I enthält die Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen.

¹⁾ M. Becke-Göhring, K. Bayer und T. Mann, Z. anorg. allg. Chem. **143**, 346 (1966).

²⁾ U. Klingebiel und O. Glemser, Chem. Ber. **104**, 3804 (1971).

³⁾ A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. **22**, 1346 (1952), C. A. **47**, 5836a (1953).



Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen 1–7

Verbindung		% Ausb.	Schmp.
SO ₂ (NPCl ₂ NHC ₂ H ₅) ₂	1	74	148°
SO ₂ (NPCl ₂ NHC ₃ H ₇) ₂	2	72	114°
SO ₂ (NPCl ₂ NHC ₄ H ₉) ₂	3	71	103°
SO ₂ [NPCl ₂] ₂ NCH ₃ ^{1,2)}	4	84	177°
SO ₂ [NPCl ₂] ₂ NC ₃ H ₇	5	92	148°
SO ₂ [NPCl ₂] ₂ NC ₄ H ₉	6	90	116°
SO ₂ [NPClN(C ₂ H ₅) ₂] ₂ NCH ₃	7	52	118–122° ^{a)}

^{a)} *cis-trans*-Isomergemisch.

Im IR-Spektrum beobachtet man im Bereich 1310–1140/cm die intensivsten Absorptionen, die den Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ und $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{N})$ zuzuordnen sind. Aufgrund ihrer Kontur sollten die Banden um 1250/cm den beiden P=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 (Verbindung 4 s. l. c.²⁾).

Die ³¹P-Spektren der Verbindungen 1–3 und 5, 6 zeigen Triplets mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HP}}$ von 17.0–17.5 Hz. Eine Wechselwirkung der Form $^2J_{\text{HP}}$ in den Monoalkylverbindungen 1–3 wird nicht beobachtet. Die dem Phosphor benachbarten Methylenprotonen dieser Verbindungen zeigen dementsprechend Dubletts von Triplets bei 2, 3 und 5, 6 bzw. ein Dublett von Quartetts bei 1. Verbindung 7 zeigt die >NCH₃-Gruppe als Triplet und die Methylenprotonen als komplexes Multiplet infolge einer Wechselwirkung höherer Ordnung.

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

Verbindung		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^3J_{\text{HP}}$ [Hz]
$\text{SO}_2(\text{NPCl}_2\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$	1	-12.8	-1.85 (CH_3) -2.3 (CH_2)	17.5
$\text{SO}_2(\text{NPCl}_2\text{NHC}_3\text{H}_7)_2$	2	-12.9	-1.45 (CH_3) -2.4 (αCH_2) -3.7 (βCH_2)	17.3
$\text{SO}_2(\text{NPCl}_2\text{NHC}_4\text{H}_9)_2$	3	-13.0	-1.5 (CH_3) -1.9 (αCH_2) -2.4 (βCH_2) -3.9 (γCH_2)	17.1
$\text{SO}_2[\text{NPCl}_2]_2\text{NC}_3\text{H}_7$	5	-12.8	-1.4 (CH_3) -2.4 (αCH_2) -4.1 (βCH_2)	17.0
$\text{SO}_2[\text{NPCl}_2]_2\text{NC}_4\text{H}_9$	6	-13.2	-1.5 (CH_3) -1.9 (αCH_2) -2.4 (βCH_2) -4.4 (γCH_2)	17.2
$\text{SO}_2[\text{NPCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{NCH}_3$	7	-13.5	-1.5 (CH_3) -3.1 (NCH_3) -3.6 (CH_2)	11.5 (H_3CNP) ($-\text{H}_2\text{CNP}$) ^{d)}

a) $\delta^1\text{H}(\text{NH})$ ist infolge starker Linienverbreiterung nicht zu bestimmen.b) In 1-3 und 5-7 $^3J_{\text{HH}} \approx 7$ Hz.c) Gesättigte Lösungen in CH_2Cl_2 (1-7).

d) Komplexes Multipllett.

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

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden 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).

N,N'-Bis(dichlor-alkylamino-phosphoranyliden)-sulfamide (1, 2 und 3): Zu 0.1 Mol $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ in 200 ccm absol. Chloroform werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 60° Ölbadtemp. 0.2 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR}$ (1: R = C_2H_5 , 2: R = C_3H_7 , 3: R = C_4H_9) getropft. Unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid ist eine heftige Reaktion zu beobachten. Anschließend wird noch 2 Stdn. bei 60° Ölbadtemp. gehalten. Nach dem Erkalten werden das Lösungsmittel sowie das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ i. Vak. abgezogen, wobei ein gelber Festkörper zurückbleibt. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Chloroform und Diäthyläther erhält man farblose Kristalle von einheitlichem Schmp. (s. Tab. 1).

1 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (384.0) Ber. C 12.52 H 3.15 Cl 36.95 N 14.59 P 16.11 S 8.35
Gef. C 12.90 H 3.95 Cl 36.20 N 14.05 P 16.99 S 8.37

IR: 1300 s, 1270 sw, 1210 s, 1160 s, 1120 sw, 1070 sw, 1020 sw, 990 m, 970 s, 930 m, 920 m, 880 m, 830 m, 810 m, 770 m, 720 s, 630 s, 590 s, 480 m, 450/cm s.

2 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (412.0) Ber. C 17.49 H 3.92 Cl 34.42 N 13.59 P 15.03 S 7.78
Gef. C 17.98 H 4.16 Cl 33.87 N 14.14 P 14.79 S 7.58

IR: 1300 s, 1290 m, 1270 sw, 1220 m, 1200 sw, 1170 s, 1150 s, 1080 sw, 1045 m, 1020 sw, 1000 m, 960 s, 940 m, 920 m, 890 m, 860 s, 840 m, 800 s, 780 m, 740 m, 730 s, 680 m, 640 s, 600 s, 550 m, 450/cm s.

$3 \text{ C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (440.1) Ber. C 21.83 H 4.58 Cl 32.22 N 12.73 P 14.08 S 7.28
Gef. C 21.54 H 4.26 Cl 32.39 N 12.54 P 14.38 S 7.51

IR: 1305 s, 1270 m, 1210 sb, 1160 sb, 1050 s, 1030 m, 1020 m, 990 m, 970 s, 950 m, 900 s, 870 m, 820 s, 795 m, 765 m, 735 s, 720 m, 680 m, 640 m, 620 s, 595 s, 560 sw, 530 s, 480 m, 450/cm m.

Infolge Zersetzung konnten von den Verbindungen 1–3 keine reproduzierbaren Massenspektren aufgenommen werden.

3.3.5.5-Tetrachlor-4-methyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S,S-dioxid (4): Zu 0.1 Mol $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ in 200 ccm absol. Benzol wird bei einer Ölbadtemp. von 60° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ getropft. Anschließend wird auf 70° Ölbadtemp. gebracht und ca. 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Ist die Chlorwasserstoffentwicklung beendet, werden das Lösungsmittel und das entstandene Trimethylsilylchlorid nach dem Erkalten i. Vak. abgezogen. Der Rückstand besteht aus farblosen Kristallen, die aus Acetonitril umkristallisiert werden können (Tab. 1).

$\text{CH}_3\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (324.9) Ber. C 3.69 H 0.93 Cl 43.65 N 12.96 P 19.06 S 9.86
Gef. C 3.99 H 1.01 Cl 43.45 N 12.90 P 18.77 S 9.75

IR: 1320 s, 1260 sb, 1210 s, 1170 m, 1150 s, 1060 sb, 990 sw, 970 m, 930 m, 920 m, 895 sw, 795 s, 750 s, 720 s, 670 m, 620 s, 590 s, 560 m, 525 s, 510 m, 475 m, 460/cm m.

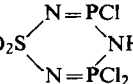
MS: *m/e* 130 = PCl_2NCH_3 , 147 = SNPCl_2 , 163 = SONPCl_2 , 247 = $\text{N}(\text{PCl}_2)_2\text{NCH}_3$, 294 = $\text{SO}(\text{NPCl}_2)\text{N}$, 323 = M^+ .

3.3.5.5-Tetrachlor-4-alkyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S,S-dioxide (5 und 6): Zu 0.1 Mol $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ wird bei einer Ölbadtemp. von 50° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.1 Mol *Propyl-(5)* bzw. *Butyl-(6)hexamethylsilazan* 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).

3.3.5.5-Tetrachlor-4-propyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S,S-dioxid (5)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (352.9) Ber. C 10.21 H 1.99 Cl 40.18 N 11.91 P 17.56 S 9.08
Gef. C 10.30 H 2.12 Cl 39.68 N 12.05 P 17.40 S 9.03

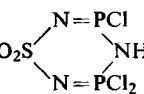
IR: 1315 s, 1260 sb, 1160 m, 1150 s, 1040 s, 1020 m, 950 s, 900 m, 860 s, 790 m, 740 m, 720 s, 630 s, 600 s, 590 m, 540 m, 490 m, 450/cm s.

MS: *m/e* 274 = O_2S  308 = $\text{O}_2\text{S}(\text{NPCl}_2)_2\text{N}$, 309 = $\text{O}_2\text{S}(\text{NPCl}_2)_2\text{NH}$, 335 = $\text{OS}(\text{NPCl}_2)\text{NC}_3\text{H}_7$, 351 = M^+ .

3.3.5.5-Tetrachlor-4-butyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiatriazadiphosphor(V)in-S,S-dioxid (6)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (367.0) Ber. C 13.09 H 2.47 Cl 38.63 N 11.45 P 16.91 S 8.73
Gef. C 13.10 H 2.46 Cl 38.60 N 11.60 P 16.88 S 8.54

IR: 1310 s, 1260 s, 1160 m, 1150 s, 1040 s, 1020 m, 970 s, 950 m, 910 m, 860 s, 810 s, 780 m, 740 m, 680 m, 630 m, 595 s, 530 sw, 445/cm m.

MS: m/e 274 = O_2S  292 = $\text{OS}(\text{NPCl}_2)_2\text{N}$, 310 = $\text{O}_2\text{S}(\text{NPCl}_2)_2\text{NH}_2$, 322 = $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2\text{NCH}_2$, 364 = $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2\text{C}_4\text{H}_8$, 365 = M^+ .

3.5-Dichlor-3.5-bis-diäthylamino-4-methyl-4H-1.2.4.6.3.5-thiaziazadiphosphor(V)-in-S.S-dioxid (7): Zu 0.1 Mol $\text{SO}_2[\text{NPCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird bei 50° Ölbadtemp. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.1 Mol *Heptamethyldisilazan* getropft. Anschließend wird auf 70° Ölbadtemp. gebracht und ca. 2 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Erkalten werden das entstandene Trimethylsilylchlorid und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand besteht aus einem gelben Festkörper. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 und CCl_4 erhält man farblose Kristalle von einheitlichem Schmp. (Tab. 1).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (398.2) Ber. C 27.14 H 5.82 Cl 17.80 N 17.58 P 15.55 S 8.05
Gef. C 26.33 H 6.12 Cl 17.24 N 17.54 P 15.40 S 7.98

IR: 1280 s, 1240 s, 1210 s, 1190 sw, 1160 m, 1140 s, 1090 m, 1080 s, 1060 sw, 1025 s, 1000 sw, 970 s, 920 m, 890 sb, 810 s, 780 s, 760 m, 720 sw, 710 m, 685 s, 640 s, 610 s, 570 s, 560 m, 550 s, 530 sw, 530 sw, 490 s, 450 s, 410/cm m.

Infolge Zersetzung konnten von der Verbindung **7** keine reproduzierbaren Massenspektren aufgenommen werden.

[499/71]