

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

Georg Schöning, Uwe Klingebiel und Oskar Glemser *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Eingegangen am 31. Mai 1974

$\text{SO}_2(\text{NPCI}_3)_2$ reagiert mit Alkoholen ROH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$) im Molverhältnis 1:2 zu **1**, **2**, **3** und **4**. Aus **1** und **2** konnten in polaren Lösungsmitteln durch Alkylwanderung die Verbindungen **5** und **6** gewonnen werden. Schließlich sind aus **5** und **6** und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{-NCH}_3$ im Molverhältnis 1:1 die cyclischen Verbindungen **7** und **8** zugänglich. Die IR-, Massen- und ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

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

$\text{SO}_2(\text{NPCI}_3)_2$ reacts with alcohols ROH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$) in a molratio 1:2 to form **1**, **2**, **3** and **4**. The compounds **5** and **6** could be obtained in polar solvents from **1** and **2** by transfer of alkyl groups. Finally the cyclic compounds **7** and **8** are accessible by the reaction of **5** and **6** and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ in a molratio 1:1. The i.r., mass, ^1H and ^{31}P n.m.r. spectra of these compounds are reported.

Substitutionsreaktionen an dem aus Sulfamid und Phosphorpentachlorid zugänglichen *Kirsanov*-Produkt $\text{SO}_2(\text{NPCI}_3)_2$ ¹⁾ sind bislang nur mit Phenolen und höheren Alkoholen²⁾ zum sechsfach substituierten Produkt, sowie mit Silylaminen^{3,4)} vorgenommen worden.

In der Umsetzung von $\text{SO}_2(\text{NPCI}_3)_2$ mit niederen Alkoholen und Phenol gelang uns durch sukzessiven Ersatz der Chloratome die Synthese der monosubstituierten Produkte **1**–**4**.

Roesky und Mitarb.^{5,6)} zeigten, daß an $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindungen Umlagerungsreaktionen in polaren Solventien auftreten können. Gleiches Verhalten weisen die Alkylesterdichloride **1**–**3** auf. Beim Erwärmen in polaren Lösungsmitteln, z. B. CH_2Cl_2 , sowie bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur ist eine Alkylgruppenwanderung unter Ausbildung einer $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung zu beobachten, die einen Energiegewinn gegenüber einer $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung bedeutet. Die Neigung zur Umlagerung nimmt in der Reihe von der Methyl- zur Propylgruppe ab. Eine Phenylgruppenwanderung war trotz längeren Erwärmens nicht festzustellen. Um

1) *A. V. Kirsanov*, Zh. Obshch. Khim. **22**, 1346 (1952) [C. A. **47**, 5836 a (1953)].

2) *A. V. Kirsanov* und *L. L. Matveenko*, Zh. Obshch. Khim. **28**, 1892 (1958) [C. A. **53**, 1265 b (1959)].

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

4) *U. Klingebiel* und *O. Glemser*, Chem. Ber. **105**, 1510 (1972).

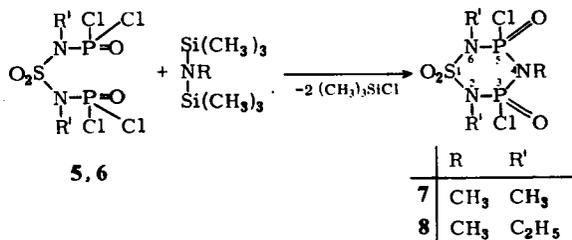
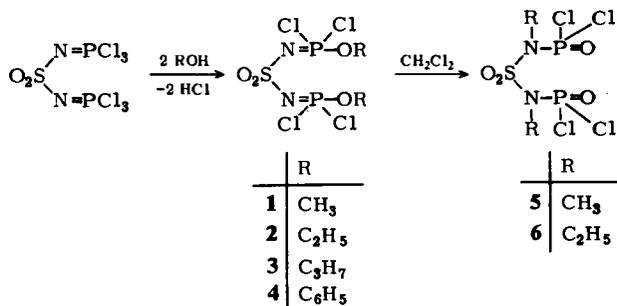
5) *W. Grosse Böwing*, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

6) *H. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Z. Anorg. Allg. Chem. 1974, i. Druck.

Rückschlüsse auf den Mechanismus der Umlagerung zu ermöglichen⁵⁾, erhitzen wir ein Gemisch von **1** und **2**, konnten jedoch keine Austauschprodukte nachweisen, so daß auf einen intramolekularen Mechanismus geschlossen werden kann.

Diäthyläther erhöht die Umlagerungsgeschwindigkeit und greift in die Reaktion ein. Wird **1** in Diäthyläther gekocht, so entsteht nicht ausschließlich **5**, sondern als Nebenprodukt ebenfalls **6**. Die Ausbeute an **6** ist abhängig von der Menge des eingesetzten Äthers und der Kochzeit, wobei der unsymmetrische Äther, Methyläthyläther, abgespalten wird. Die Reaktion wird wie folgt gedeutet: Intermediär bildet der Sauerstoff des Äthers mit dem Phosphoratom des Esters einen Donator-Acceptor-Komplex, den *Grosse Böwing*⁵⁾ im Falle von $\text{FSO}_2\text{NPCl}_3$ UV-spektroskopisch nachweisen konnte. In diesem Komplex kann die Methylgruppe des Esters oder die Äthylgruppe des Äthers wandern, so daß ein Alkyltausch stattfindet. In den isomeren, umgelagerten Verbindungen **5** und **6** findet trotz längeren Erhitzens in Äther kein Alkylgruppenaustausch mehr statt.

Cyclisierungsreaktionen von $\text{SO}_2(\text{NPCl}_3)_2$ gelangen erstmalig *Becke-Goehring* und Mitarbb.⁷⁾ Auch die dialkylamino-substituierten Verbindungen reagieren mit Alkylhexamethyldisilazanen unter Trimethylsilylchlorid-Abspaltung und Ringbildung^{3,4)}. Entsprechendes Reaktionsverhalten beobachteten wir bei **5** und **6**, die sich mit Heptamethyldisilazan zu **7** und **8** cyclisieren ließen. Wie den ¹H-NMR-Spektren zu entnehmen ist, liegen die Verbindungen **7** und **8** sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form vor (Verhältnis etwa 2:3).



Die Alkylesterdichloride **1**–**4** sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten und lassen sich nur unter Kühlung längere Zeit unumgelagert aufbewahren. Bei der Destillation tritt Umlagerung und Zersetzung auf.

⁷⁾ *M. Becke-Goehring, K. Bayer und T. Mann, Z. Anorg. Allg. Chem.* **143**, 346 (1966).

Die *N*-Alkylverbindungen **5** und **6** sowie die Ringverbindungen **7** und **8** sind bei Raumtemperatur farblose, ohne Zersetzung schmelzbare Festkörper, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert werden. Ihre Löslichkeit steigt von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln stark an.

In den IR-Spektren beobachtet man die intensivsten und charakteristischsten Absorptionen im Bereich von 1340–900 cm⁻¹, die den Valenzschwingungen der (SO₂)-, (P=N)-, (P=O)- und (P–O–C)-Gruppierungen zuzuordnen sind. Aufgrund ihrer Kontur sollten die Banden um 1320 ν_{as}(SO₂) und die um 1150 cm⁻¹ ν_s(SO₂) angehören. Die zu erwartenden P=N-Valenzschwingungen treten im Bereich von 1250, sowie die νP=O um 1170 cm⁻¹ auf. Die Absorptionen um 1020 cm⁻¹ der Alkylesterdichloride sind den ν(P)O–C-Valenzschwingungen zuzuordnen.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter δ³¹P, δ¹H und ³J_{HP} sind in der Tab. aufgeführt.

Chemische Verschiebungen δ³¹P, δ¹H und Kopplungskonstanten a) ³J_{HP} der dargestellten Verbindungen b)

Verbindung	δ ³¹ P [ppm]	δ ¹ H [ppm]	³ J _{HP} [Hz]	
SO ₂ (NPCl ₂ OCH ₃) ₂	1	–4.6	–4.14	17
SO ₂ (NPCl ₂ OC ₂ H ₅) ₂	2	–5.5	–1.51 (CH ₃) –4.07 (CH ₂)	14.5
SO ₂ (NPCl ₂ OC ₃ H ₇) ₂	3	–6.5	–1.03 (CH ₃) –1.83 (α-CH ₂) –4.37 (β-CH ₂)	10
SO ₂ (NPCl ₂ OC ₆ H ₅) ₂	4	–0.2	–7.35	
SO ₂ (NCH ₃ POCl ₂) ₂	5	–9.7	–3.40	12.5
SO ₂ (NC ₂ H ₅ POCl ₂) ₂	6	–8.2	–1.48 (CH ₃) –3.95 (CH ₂)	16.5
SO ₂ (NCH ₃ POCl) ₂ NCH ₃	7 ^{c)}	–2.7	–3.22 (PNCH ₃) –3.27 (PNCH ₃) –3.13 (P ₂ NCH ₃)	10.5 (PNCH ₃) 12.2 (P ₂ NCH ₃)
SO ₂ (NC ₂ H ₅ POCl) ₂ NCH ₃	8 ^{c)}	–2.3	–1.42, –1.43 (CH ₃) –3.87, –3.93 (NCH ₂) –3.27 (NCH ₃)	– (CH ₂ NP) ^{d)} 12.5 (P ₂ NCH ₃)

a) In **2**, **3**, **6** und **8** ³J_{HH} ≈ 7 Hz.

b) Vermessen als 30proz. Lösung in CH₂Cl₂ (**1**, **2**, **4**–**6**), C₆H₁₂ (**3**) und CH₃CN (**7**, **8**).

c) *cis,trans*-Isomerengemisch.

d) Komplexe Multipletstruktur.

Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die Methylprotonen in **1**, **5** als Dublett, die Methylenprotonen in **2**, **6** als Dubletts von Quartetts und dementsprechend die dem Phosphor benachbarten Methylenprotonen in **3** als Dublett von Triplets. Die $\begin{matrix} \text{P} \\ \diagup \\ \text{NCH}_3 \end{matrix}$ -Gruppe in **7** und **8** tritt als Triplett auf, während die $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{NCH}_3 \end{matrix}$ - bzw. $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{NC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ -Gruppe in **7** und **8** eine zusätzliche Aufspaltung aufgrund der *cis,trans*-Isomerie aufweisen.

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

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 180, aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Varian CH 5-Gerät, für die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ein hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät (interner Standard TMS und externer Standard 85proz. Phosphorsäure) zur Verfügung.

N,N'-Bis(alkoxydichlorphosphoranyliden)sulfamide (1, 2, 3)

Zu 0.1 mol $SO_2(NPCl_2)_2$ in 100 ml absol. Methylenchlorid werden unter Kühlen auf $-30^\circ C$ langsam 0.2 mol Methanol, Äthanol bzw. Propanol in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Durch das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung des sich bildenden HCl trockener Stickstoff geleitet. Nach beendeter Zugabe des Alkohols wird die Lösung bei **1** auf $+10^\circ C$, bei **2** auf Raumtemp. und bei **3** unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die entstandenen Alkylesterdichloride liegen analysenrein als farblose, nicht destillierbare Flüssigkeiten vor.

N,N'-Bis(dichlormethoxyphosphoranyliden)sulfamid (**1**): Ausb. 99%. — IR: 2980 sb, 1440 m, 1330 s, 1260 sb, 1185 s, 1150 sw, 1045 s, 995 m, 920 sb, 795 s, 735 m, 680 sw, 580 sb, 530 s, 480 sw, 400 cm^{-1} sw.

$C_2H_6Cl_4N_2O_4P_2S$ (357.9) Ber. C 6.71 H 1.69 Cl 39.62 N 7.82 P 17.31 S 8.96
Gef. C 6.48 H 1.50 Cl 40.03 N 8.06 P 17.51 S 9.05
Mol.-Masse 360 (kryoskop. in Benzol)

N,N'-Bis(äthoxydichlorphosphoranyliden)sulfamid (**2**): Ausb. 98%. — IR: 2980 s, 1440 m, 1410 sw, 1335 s, 1260 sb, 1185 s, 1170 m, 1100 sw, 1030 s, 950 m, 910 s, 860 sw, 800 m, 770 m, 735 sw, 675 m, 580 sb, 530 s, 400 cm^{-1} sw.

$C_4H_{10}Cl_4N_2O_4P_2S$ (385.9) Ber. C 12.45 H 2.59 Cl 36.74 N 7.27 P 16.05 S 8.31
Gef. C 12.36 H 2.47 Cl 37.05 N 7.05 P 16.12 S 8.36
Mol.-Masse 388 (kryoskop. in Benzol)

N,N'-Bis(dichlorpropyloxyphosphoranyliden)sulfamid (**3**): Ausb. 98%. — IR: 2980 s, 1410 m, 1330 s, 1280 m, 1230 s, 1185 s, 1170 m, 1095 sw, 1045 sb, 1035 s, 990 sw, 935 sb, 830 s, 785 sw, 740 m, 710 sw, 670 m, 580 sb, 530 s, 405 cm^{-1} sw.

$C_6H_{14}Cl_4N_2O_4P_2S$ (414.0) Ber. C 17.41 H 3.41 Cl 34.25 N 6.77 P 14.96 S 7.76
Gef. C 17.29 H 3.29 Cl 34.36 N 6.94 P 15.02 S 7.56

N,N'-Bis(dichlorphenoxyphosphoranyliden)sulfamid (**4**) erhält man analog den Alkylesterdichloriden **1**–**3**, jedoch ohne Lösungsmittel sowie unter dreistündigem Erhitzen im Ölbad auf $90^\circ C$ bis zur beendeten HCl-Abspaltung. Ausb. 98%.

IR: 3080 s, 1585 s, 1485 s, 1455 s, 1315 s, 1280 m, 1210 s, 1170 s, 1140 s, 1070 m, 1025 s, 1010 m, 970 s, 905 s, 800 s, 760 s, 730 m, 685 m, 600 s, 580 sb, 530 m, 500 m, 470 sw, 430 cm^{-1} sw.

$C_{12}H_{10}Cl_4N_2O_4P_2S$ (482.0) Ber. C 29.82 H 2.23 Cl 29.42 N 5.81 P 12.85 S 6.65
Gef. C 29.63 H 2.18 Cl 29.53 N 5.87 P 12.93 S 6.74
Mol.-Masse 479 (kryoskop. in Benzol)

Infolge Zersetzung waren von den Verbindungen **1**–**4** keine reproduzierbaren Massenspektren erhältlich.

Darstellung der *N*-Alkylverbindungen **5** und **6**

0.1 mol **1** bzw. **2** in 100 ml CH_2Cl_2 werden mit 20 ml Diäthyläther 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt durch frak-

tionierte Destillation gereinigt. Die Verbindungen bilden farblose Kristalle mit einheitlichem Schmp. Als Nebenprodukt tritt bei **1** in geringen Ausb. $\text{ClSO}_2\text{NCH}_3\text{POCl}_2^{5,6)}$, sowie bei **2** $\text{ClSO}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{POCl}_2^{5,6)}$ auf.

N,N'-Bis(dichloroxophosporanyliden)-*N,N'*-dimethylsulfamid (**5**): Ausb. 85%. Sdp. 122°C/0.1 Torr. Schmp. 110°C.

IR: 3100 sb, 1505 s, 1475 m, 1430 s, 1415 sw, 1330 s, 1285 sw, 1240 m, 1220 s, 1165 m, 1100 s, 1060 sw, 1000 m, 950 sw, 910 sb, 810 m, 755 s, 720 s, 640 s, 605 s, 550 s, 500 sw, 490 m, 450 sw, 400 m, 370 cm^{-1} s. — MS: *m/e* 356 (M^+), 321 ($\text{M} - \text{Cl}$)⁺, 306 (A^*), 291 ($\text{SO}_2(\text{NPOCl}_2\text{Cl})$), 210 ($\text{SO}_2\text{NCH}_3\text{POCl}_2$) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (357.9) Ber. C 6.71 H 1.69 Cl 39.62 N 7.82 P 17.31 S 8.96
Gef. C 6.59 H 1.62 Cl 39.71 N 7.67 P 17.28 S 8.95

N,N'-Diäthyl-*N,N'*-bis(dichloroxophosporanyliden)sulfamid (**6**): Ausb. 83%. Sdp. 134°C/0.1 Torr. Schmp. 96°C.

IR: 2995 s, 2940 s, 1460 s, 1390 s, 1360 m, 1315 m, 1290 s, 1280 s, 1180 s, 1170 m, 1090 m, 1060 sw, 1040 s, 1000 sw, 940 m, 930 sw, 910 s, 765 s, 705 s, 660 s, 600 m, 590 s, 560 s, 530 s, 500 sw, 450 m, 400 m, 340 m, 330 cm^{-1} sw. — MS: *m/e* 384 (M^+), 369 ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺, 349 ($\text{M} - \text{Cl}$)⁺, 314 ($\text{SO}_2(\text{NC}_2\text{H}_5\text{POCl}_2)_2$), 286 ($\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{POCINHPOCl}$), 224 ($\text{SO}_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{-POCl}_2$) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (385.9) Ber. C 12.45 H 2.59 Cl 36.74 N 7.26 P 16.05 S 8.31
Gef. C 12.39 H 2.53 Cl 36.82 N 7.18 P 16.00 S 8.27

Thiatriazadiphosphorin-*S,S*-dioxide **7** und **8**

Zu 0.05 mol **5** bzw. **6** in 50 ml CCl_4 werden unter Eiskühlung 0.05 mol Heptamethyldisilazan in 20 ml CCl_4 getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das entstandene Trimethylchlorsilan, sowie das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und fraktioniert destilliert (Sdp. **7** = 112°C/0.1 Torr, Sdp. **8** = 118°C/0.1 Torr), wobei die Verbindungen sofort zu farblosen Kristallen erstarren.

3,5-Dichlor-*2,4,6*-trimethyl-*3,5*-dioxoperhydro-*1,2,4,6,3\lambda^5,5\lambda^5*-thiatriazadiphosphorin-*S,S*-dioxid (**7**): Ausb. 87% *cis,trans*-Gemisch, Schmp. 99–102°C.

IR: 3005 s, 2960 s, 1460 s, 1430 m, 1400 s, 1385 s, 1280 sb, 1200 s, 1180 sb, 1120 sw, 1090 m, 1055 s, 1020 s, 990 sw, 945 s, 920 s, 870 s, 845 sw, 770 m, 730 s, 710 s, 675 s, 640 s, 600 s, 560 m, 540 s, 505 s, 475 m, 450 sw, 425 s, 375 m, 360 cm^{-1} sw. — MS: *m/e* 315 (M^+), 300 ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺, 280 ($\text{M} - \text{Cl}$)⁺ sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (316.0) Ber. C 11.40 H 2.87 Cl 22.44 N 13.30 P 19.60 S 10.15
Gef. C 11.32 H 2.79 Cl 22.51 N 13.21 P 19.49 S 10.05

2,6-Diäthyl-*3,5*-dichlor-*4*-methyl-*3,5*-dioxoperhydro-*1,2,4,6,3\lambda^5,5\lambda^5*-thiatriazadiphosphorin-*S,S*-dioxid (**8**): Ausb. 83% *cis,trans*-Gemisch, Schmp. 89–92°C.

IR: 2990 s, 2940 m, 1460 s, 1450 m, 1400 s, 1385 s, 1315 m, 1285 sb, 1185 s, 1165 m, 1090 sw, 1040 s, 1020 s, 955 s, 925 s, 900 sw, 880 m, 775 sw, 760 s, 710 s, 700 m, 670 sw, 645 s, 580 s, 550 s, 495 sw, 435 cm^{-1} s. — MS: *m/e* 343 (M^+), 328 ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺, 314 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$)⁺, 308 ($\text{M} - \text{Cl}$)⁺, 299 ($\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$)⁺, 270 ($\text{SO}_2(\text{NPOCl}_2\text{N})$) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (344.1) Ber. C 17.45 H 3.81 Cl 20.61 N 12.21 P 18.00 S 9.32
Gef. C 17.27 H 3.74 Cl 20.70 N 12.17 P 17.89 S 9.26

*) $\text{A} = \text{O}_2\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)\text{POCl} \\ \diagdown \text{NPOCl}_2 \end{array}$