

Schwefeltrioxid-Einschiebung an silylierten Iminophosphoranen¹⁾

Rolf Appel*, Ingo Ruppert und Mathias Montenarh

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

Eingegangen am 5. Mai 1975

Silylierte Iminophosphorane des Typs $RR'_2P=N-Si(CH_3)_3$ (**1a–c**) reagieren mit Schwefeltrioxid unter Einschiebung in die Silazanbindung zu *N*-(Phosphoranyliden)amidoschwefelsäure-silylestern (**2a–c**). Die Übertragung dieser Einschiebungsreaktion auf bifunktionelle Alkylenbis(iminophosphorane) führt beim methylenverbrückten **5** unter Abspaltung von silylierter Schwefelsäure zum cyclischen Phosphazasulfon **6**. Im Falle des äthylenverbrückten Iminophosphorans **7** wird 1,2-Bis(iminodiphenylphosphoranyl)äthan-*N,N'*-disulfonsäure (**8**) erhalten. Einige Eigenschaften und Reaktionen der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Sulfur Trioxide Insertion into Silylated Iminophosphoranes¹⁾

Silylated iminophosphoranes of the type $RR'_2P=N-Si(CH_3)_3$ (**1a–c**) react with sulfur trioxide under insertion into the silazane bond to give the *N*-(phosphoranyliden)amidosulfuric acid silyl esters (**2a–c**). In the case of the bifunctional methylene(bisiminophosphorane) **5** silylated sulfuric acid splits off and the phosphazasulfone **6** is formed, while with the ethylene-connected bis(iminophosphorane) **7** formation of 1,2-bis(iminodiphenylphosphoranyl)ethane-*N,N'*-disulfonic acid (**8**) is observed. Some properties and reactions of the new compounds are described.

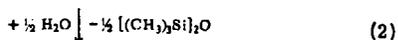
Kürzlich wurde gefunden, daß Schwefeltrioxid mit Tris(trimethylsilyl)amin unter Einschiebung in eine der Silazanbindungen reagiert²⁾. Wir berichten jetzt über eine weitere Schwefeltrioxid-Insertion, die bei der Umsetzung von SO_3 mit silylierten Iminophosphoranen beobachtet wird.

In Methylenchlorid reagiert Schwefeltrioxid mit der zutropften Lösung der (Trimethylsilylimino)phosphorane **1a–c** bei $-20^\circ C$ im Molverhältnis 1:1 zu den entsprechenden Phosphazasulfonsäure-trimethylsilylestern **2a–c**.



1a–c

2a–c



3b, c

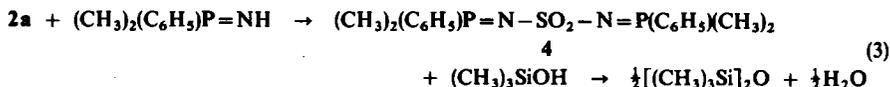
	R	R'
a	C_6H_5	CH_3
b	CH_3	C_6H_5
c	C_6H_5	C_6H_5

¹⁾ 64. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 63. Mitteil.: I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. 108, 2329 (1975).

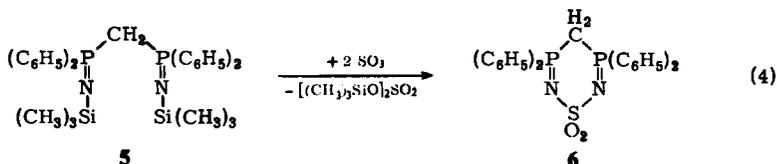
²⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 108, 2340 (1975).

Da die Verbindungen **2** extrem feuchtigkeitsempfindlich sind, konnte nur **2a** analysenrein erhalten werden. **2b, c** wurden direkt zu den korrespondierenden Säuren **3b, c** hydrolysiert. Dabei hat sich die Solvolyse mit wäßrigem Äther bewährt. Die silylierten Verbindungen **2b, c** sind darin sehr gut löslich, während die Säuren vollständig ausfallen und daher einer weiteren P=N-Spaltung entzogen werden.

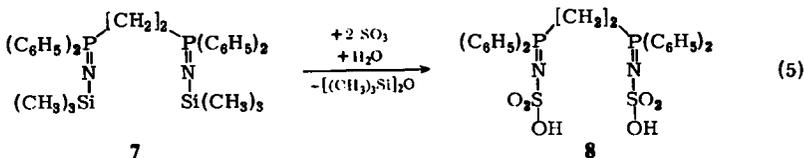
Bei der Darstellung von **2a** konnte noch das Bisphosphazosulfon **4** isoliert werden. Es dürfte auf dem Wege der Silanol-Kondensation aus **2a** und durch Hydrolyse von **1a** gebildetem Dimethylphenyliminophosphoran entstanden sein. Dieser Reaktionsweg entsprechend Gl. (3) konnte mittels eines gesondert durchgeführten Experiments ³¹P-spektroskopisch bestätigt werden. Hinweise für die Entstehung von **4** durch Siloxanabspaltung aus **2a** und **1a** oder durch intermolekulare Abspaltung von silylierter Schwefelsäure aus 2 Molekülen **2a** ergaben sich nicht.



Wird das methylenverbrückte Bis(iminophosphoran) **5** analog zu Gl. (1) mit einem Moläquivalent Schwefeltrioxid pro Silylimidfunktion umgesetzt, so erfolgt direkt die Abspaltung von silylierter Schwefelsäure und Cyclocondensation zum stabilen sechsgliedrigen Ring **6**.



Für die leichte Bildung von **6** ist die ausgeprägte Ringbildungstendenz des stabilen Sechsrings verantwortlich. In Übereinstimmung hiermit beobachteten wir beim homologen Äthylenbis(iminophosphoran) **7** die erwartete Einschlebung von zwei mol Schwefeltrioxid. Bei der Aufarbeitung nach Gl. (5) wurde die Disulfonsäure **8** erhalten.



Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen zeigen zwischen 1400 und 1100 cm⁻¹ starke Absorptionsbanden, wie sie für Phosphorimid- und Sulfonylgruppen zu erwarten sind. Während in allen Fällen die symmetrische SO₂-Schwingung bei 1120–1110 cm⁻¹ gefunden wurde, ließ sich der hierzu komplementäre antisymmetrische Typ nur bei den Sulfonsäuren **3b, c** und **8** eindeutig lokalisieren (1360–1350 cm⁻¹). Das im Wellenzahlbereich von 1300–1190 cm⁻¹ beobachtete komplexe Bandenmuster der Bisphosphazosulfone **4** bzw. **6** erschwert selbst eine versuchsweise Zuordnung zu diskreten Valenzschwingungen und steht in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen an strukturanalogen Verbindungen³⁾.

³⁾ Th. Moeller und A. Vandi, J. Org. Chem. 27, 3511 (1962).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz, Kronach/Obfr., und F. Pascher, Bonn, durch. Die Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. — IR: Perkin-Elmer Typ 325 (Preßlinge in KBr). — $^1\text{H-NMR}$: Varian A 56/60. — $^{31}\text{P-NMR}$: Jeol Typ C 60/HL. Hierbei wurden die Protonen bei Feldsweep und externem Protonen-Heterolock nach dem Synchron-Sweep-Verfahren entkoppelt. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Bezogen auf die jeweilige Standardsubstanz gelten für Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt. — MS: Kombinierte GC/MS-Einheit Typ 9000 S (Fa. LKB Produkter). Die Massenspektren der schwer verdampfbaren Verbindungen wurden im ausgeheizten Direkteinlaß nach der Elektronenstoßmethode registriert.

Ausgangsmaterialien: Hexamethyldisiloxan⁴⁾, die Triorganyl(trimethylsilylimino)phosphorane^{5,6,7)} sowie die Alkylendis(trimethylsilyliminophosphorane)⁸⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften dar.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphazosulfonylverbindungen 2a, 3b, c, 4, 6 und 8: Schwefeltrioxid wird aus 65proz. Oleum (Handelsware) über eine kurze Brücke bei einer Badtemp. von 60°C unter Normaldruck abdestilliert und die jeweils benötigte Menge nochmals i. Vak. in eine ausgeheizte Vorlage umkondensiert. Diese Nachreinigung verhindert weitgehend Nebenreaktionen der Schwefelsäure.

Zu einer Suspension von 4.00 g (50 mmol) Schwefeltrioxid in 50 ml trockenem Dichlormethan werden unter Magnetrühren bei einer Badtemp. zwischen -30 und -20°C innerhalb von 1 h 50 mmol monofunktionelles 1a-c bzw. 25 mmol bifunktionelles Iminophosphoran 5 und 7 ebenfalls in 50 ml trockenem Dichlormethan getropft. Hierbei homogenisiert sich die anfängliche Suspension zu einer klaren, leicht gelbbraun gefärbten Lösung. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen und zieht die leichtflüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle ab. Die weitere unterschiedliche Aufarbeitung zur Isolierung analysenreiner Substanzproben wird getrennt beschrieben.

N-(Dimethylphenylphosphoranyliden)amidoschwefelsäure-silylester (2a) und N,N'-Bis(dimethylphenylphosphoranyliden)sulfamid (4): Der ölige Rückstand wird mit 50 ml Äther solange digeriert, bis 2a in Lösung gegangen ist und sich 4 als farblose Festsubstanz abscheidet. Abfiltrieren über eine Umkehrfritte und Umfällen aus wenig Dichlormethan unter Zugabe von Äther ergibt 2.5 g 4 vom Schmp. 136°C. Die Ätherphase wird vollständig eingedampft und der noch leicht klebrige Rückstand zweimal aus Benzol/Äther (1:1) umkristallisiert (Kristallisationsverzögerung). Ausb. 6.3 g (41%) stark hydrolyseempfindliche Kristalle von 2a, Schmp. 81°C.

2a: MS (70 eV, Probertemp. 90°C, Ionenquellentemp. 190°C, charakteristische Fragment-Ionen): $m/e = 305$ (25%, M^+), 290 (25, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 210 (100, $(\text{CH}_3)_2\text{PhPNSi}(\text{CH}_3)_2$), 98 (12), 73 (17, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

⁴⁾ R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1707 (1944).

⁵⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).

⁶⁾ R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. 105, 2492 (1972).

⁷⁾ R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 589 (1975).

⁸⁾ R. Appel und I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 131 (1974).

Tabelle: ^1H - und ^{31}P -NMR- sowie Analysendaten der dargestellten Verbindungen

Phosphazosulfonyl- verbindung	^1H -NMR δ (ppm)	^{31}P -NMR δ (ppm)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	P
2a (CD_3CN)	-0.26 (s, SiCH_3) -1.98 (d, J_{PCH} 13.5 Hz, PCH_3) -7.4 bis -7.97 (m, C_6H_5)	-22.1	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{PSSi}$ (305.4)	Ber. 43.26 Gef. 43.10	6.60 6.56	4.59 4.74	10.49 10.52	
3b (CD_3OD)	-2.65 (d, J_{PCH} 14 Hz, CH_3) -7.58 bis -7.78 (m, C_6H_5)	-34.0	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{PS}$ (295.3)	Ber. 52.87 Gef. 52.80	4.78 4.75	4.74 4.89	10.85 10.77	10.49 10.62
3c (CD_3OD)	-7.63 bis -8.06 (m, C_6H_5)	-28.6	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{PS}$ (357.4)	Ber. 60.49 Gef. 60.52	4.51 4.46	3.92 4.00	8.97 8.80	8.67 8.85
4 (CD_2Cl_2)	-1.85 (d, J_{PCH} 13.3 Hz, CH_3) -7.25 bis -8.03 (m, C_6H_5)	-15.4	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (368.4)	Ber. 52.17 Gef. 52.22	6.02 6.16	7.60 7.55	8.70 8.83	16.82 16.71
6 ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	-4.08 (t, J_{PCH} 12 Hz, CH_2) -7.36 bis -8.03 (m, C_6H_5)	-9.2	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$ (476.5)	Ber. 63.02 Gef. 62.90	4.65 4.53	5.88 5.93	6.84 6.76	13.00 12.89
8 ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)	-3.3 bis -3.5 (m, CH_2) -7.42 bis -7.98 (m, C_6H_5)	-34.2	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (588.6)	Ber. 53.06 Gef. 53.25	4.45 4.43	4.76 4.78	10.89 10.35	10.52 10.14

4: IR (KBr, s. auch Diskussion im theor. Teil): 1302 m, 1290 m, 1215 st, 1172 st, 1156 st, 1125 sst, 1110 sst, 1098 cm^{-1} sst. – MS (70 eV, Probestemp. 190°C, sonst wie vorstehend): $m/e = 368$ (28% M^+), 216 (17, $(\text{CH}_3)_2\text{PhPNSO}_2$), 200 (15), 154 (61, $(\text{CH}_3)_2\text{PhPO}$), 139 (100, CH_3PhPO), 91 (29), 77 (21, Ph), 51 (11).

N-(Methyldiphenylphosphoranyliden)amidoschwefelsäure (3b): Der ölige Rückstand (nach Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums weitgehend silylierte Sulfonsäure 2b) wird in 50 ml Äther aufgenommen, vorsichtig mit wenig Wasser versetzt und über Nacht gerührt. Hierbei fällt 3b als farblose Festsubstanz an. Umkristallisation erfolgt aus Methanol. Ausb. 11.7 g (64%), Schmp. 256°C. – IR (KBr): 1352 sst (SO_2), 1260 sst, 1220 sst (PN), 1115 cm^{-1} st (SO_2).

N-(Triphenylphosphoranyliden)amidoschwefelsäure (3c): Nach Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Zugabe von Wasser lassen sich 13.5 g (76%) 3c ausrühren, das mit wenig kaltem Äthanol/Äther gewaschen wird, Schmp. 218°C (Zers.). Es wurde kürzlich aus Triphenylphosphin und Azidoschwefelsäure-trimethylsilylester nach Alkoholyse erhalten⁹⁾. – IR (KBr): 1360 st (SO_2), 1262 sst, 1227 sst (PN), 1110 cm^{-1} sst (SO_2).

3,3,5,5-Tetraphenyl-4H-1,2,6,3 λ^5 ,5 λ^5 -thiadiazadiphosphorin-1,1-dioxid (6): Die zurückbleibende hellbraune, pulvrige Substanz wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 17.2 g (72%), Schmp. 248°C. – IR (KBr): 1242 st, 1172 st, 1120 sst, 1110 cm^{-1} sst. – MS (70 eV, Probestemp. 180°C): $m/e = 476$ (21% M^+), 222 (66), 213 (26), 207 (34), 133 (64), 107 (100), 106 (79), 91 (33), 77 (43, Ph), 64 (67).

1,2-Bis(iminodiphenylphosphoranyl)äthan-*N,N'*-disulfonsäure (8): Der hochviskose gelbbraune Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen und mit Wasser versetzt. Nach 2.5stdg. Rühren werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 23.8 g (77%), Schmp. 266°C. – IR (KBr): 1355 st (SO_2), 1275 sst, 1215 sst (PN), 1115 cm^{-1} (SO_2).

⁹⁾ H. R. Kricheldorf und E. Leppert, Synthesis 1975, 49.