

Über Phosphazene, LV¹⁾

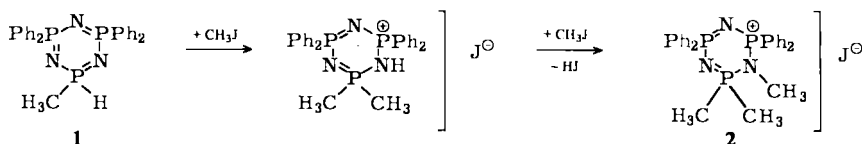
Notiz zur stellungsselektiven Methylierung von Cyclotri(phosphazenen)

Alfred Schmidpeter* und Heinz Eiletz

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 22. Oktober 1975

Bei der Umsetzung²⁾ des 2-Hydrido-2-methyl-tetraphenylcyclotri(phosphazens) **1** mit Methyljodid entsteht neben dem Hydrojodid des 2,2-Dimethyl-tetraphenylcyclotri(phosphazens) **3** auch dessen Methojodid **2**. Und zwar ist die im zweiten Schritt eingeführte Methylgruppe an den Stickstoff in 1-Stellung gebunden.



In diesem Zusammenhang haben wir die Methylierung von **3** und auch des 2-Amino-2-methyl- und 2,2-Diamino-tetraphenylcyclotri(phosphazens) **4** und **5** hinsichtlich ihrer Stellungsselektivität untersucht.

Beschriebene Methylierungen

Hexamethyl- und Hexaphenylcyclotri(phosphazene) werden am Ringstickstoff^{3,4,5)}, Hexakis(dimethylamino)- und Dimethylamino-chlorcyclotri(phosphazene) dagegen nur am exocyclischen Aminostickstoff methyliert^{5,6)}. Methylierungen ungleich substituierter Cyclotri(phosphazene), die den dirigierenden, d. h. die relative Nucleophilie des Ringstickstoffs in den verschiedenen Stellungen bestimmenden Einfluß der phosphorständigen Substituenten erkennen lassen, sind bislang nur für drei Beispiele beschrieben: 2,2,4,4-Tetrakis(isopropylamino)-6,6-dichlor- und -6,6-bis(dimethylamino)cyclotri(phosphazene) werden selektiv in 3-Stellung⁵⁾, letzteres auch noch am Dimethylamino-Stickstoff methyliert. Die Ringsymmetrie bleibt hier also erhalten. Ebenfalls selektiv, jedoch unter Verlust der Ringsymmetrie, wird das Octaphenylspirobi[cyclotri(phosphazene)]-Anion in der dem Spirozentrum benachbarten 1- bzw. 1'-Stellung erst- und zweitmethyliert⁷⁾.

¹⁾ LIV. Mitteil.: A. Schmidpeter, J. Högel und F. R. Ahmed, Chem. Ber. 109, 1911 (1976).

²⁾ A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary und C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 171 (1972).

³⁾ G. Allen, J. Dyson und N. L. Paddock, Chem. Ind. (London) 1964, 1832.

⁴⁾ H. T. Searle, J. Dyson, T. N. Ranganathan und N. L. Paddock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 203.

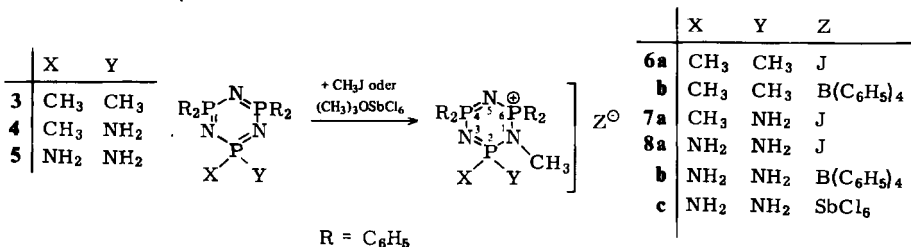
⁵⁾ J. N. Rapko und G. Feistel, Inorg. Chem. 9, 1401 (1970).

⁶⁾ J. N. Rapko und G. R. Feistel, Chem. Commun. 1968, 474.

⁷⁾ A. Schmidpeter und H. Eiletz, Phosphorus, im Druck.

Ergebnisse

In Bestätigung der eingangs erwähnten Beobachtung setzen sich die Cyclotri(phosphazene) **3** sowie auch **4** und **5** mit Methyljodid selektiv zu den 1-Methylcyclotri(phosphazene)ium-Kationen **6–8** ($Z = J$) um.



Auch die Verwendung des schneller methylierenden Trimethyloxonium-hexachloroantimonats ändert daran nichts. Die Umsetzung eines Cyclophosphazenehydrochlorids, z. B. **4** · HCl, mit Diazomethan führt lediglich zur Deprotonierung, nicht zur Methylierung des Rings.

Die Stellung der eingeführten Methylgruppe sollte an sich aus ihrem ¹H-NMR-Signal sofort ersichtlich sein; für die 5-Stellung ist infolge Kopplung mit zwei symmetrieäquivalenten Phosphoratomen (P^{4,6}) ein Triplett, für die alternative 1-Stellung infolge Kopplung mit zwei ungleich substituierten Phosphoratomen (P^{2,6}) ein Doppeldublett zu erwarten. Die Spektren (Tab.) sind diesbezüglich z. T. jedoch irreführend, weil auch im (tatsächlich gegebenen) zweiten Fall die beiden Kopplungskonstanten $J_{P^{2,6}NCH}$ so ähnlich sind, daß durch Überlagerung ein Triplett zustande kommt und nur in günstigen Fällen das Doppeldublett erkennbar bleibt. Auch am PCH₃-Signal wird die Inäquivalenz von P⁴ und P⁶ nur in gut aufgelösten Spektren an der Feinstruktur der Dublettlinien erkennbar. Die kleinere Konstante J_{PNPCH} ordnen wir dabei versuchsweise der durch Vermittlung des methylierten Stickstoffs zustande kommenden Kopplung mit P⁶ zu.

Für die Tetraphenylborate liegen die Signale der CH₃-Protonen infolge der abschirmenden Wirkung der Phenylringe des Anions im Ionenpaar bei höherem Feld^{9,10} als für die Jodide.

Besonders deutlich tritt die symmetriezerstörende 1-Methylierung im ³¹P-NMR-Spektrum zutage. Alle Signale werden zu tieferem Feld verschoben, von denjenigen der beiden zunächst symmetrieäquivalenten Phosphorkerne das P⁶-Signal aber ungleich stärker (um 16–19 ppm) als das P⁴-Signal. Für den P²-Phosphor hängt die Feldabwärtsverschiebung stark von den Substituenten ab. Sie geht von 22 ppm (**3** → **6**) mit dem Austausch von CH₃ gegen NH₂ auf 11 ppm (**4** → **7**) und schließlich 1 ppm (**5** → **8**) zurück und gibt damit zu erkennen, daß die Aminogruppen wesentlich an der Stabilisierung der Oniumladung beteiligt sind¹¹. Im gleichen Sinne nimmt die Nucleophilie mit jedem CH₃/NH₂-Austausch zu, wie das in den Methylierungsgeschwindigkeiten zum Ausdruck kommt.

Der aufgezeigte Einfluß der phosphorständigen Substituenten auf die Verteilung der Nucleophilie im Phosphazene-Ring, d. h. auf die relative Nucleophilie des benachbarten Ringstickstoffs $-(C_6H_5)_3P=N^?$, NH₂, CH₃ > C₆H₅ (und $i-C_3H_7NH > N(CH_3)_2, Cl^{5)}$ entspricht – soweit erkennbar – auch ihrem Einfluß auf die Basizität^{12,13}.

⁸⁾ R. Appel und G. Saleh, Chem. Ber. **106**, 3455 (1973).

⁹⁾ A. Schmidpeter, C. Weingand und E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. Teil B **24**, 799 (1969).

¹⁰⁾ G. P. Schiemenz und H. P. Hansen, Angew. Chem. **85**, 404 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 400 (1973).

¹¹⁾ A. Schmidpeter und H. Brecht, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 179 (1969).

¹²⁾ D. Feakins, S. N. Nabi, R. A. Shaw und P. Watson, J. Chem. Soc. A **1968**, 10.

¹³⁾ D. Feakins, R. A. Shaw und P. Watson, J. Chem. Soc. A **1969**, 2468.

Tab.: NMR-Daten der 1-Methylcyclo-tri(phosphazene)-Ionen sowie der zugrundeliegenden Cyclo-tri(phosphazene)

	R	X	Y	Z	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PCH} [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PCH} [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PNCH} [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PNH} [Hz]	2.	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	4.	δ -Stellung
3 ^{b)}	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃													
6a				J	2.98	11.1, 10.7	1.53	14.3	1.4					-26.9	-13.1	
6b				B(C ₆ H ₅) ₄	2.25	10.5	2.15	13.2	1.1, 0.5					-48.5	-18.8	-31.0
4	C ₆ H ₅	CH ₃	NH ₂				1.48	13.3	0.9, 0.4					-52.1 ^{a)}	-18.7 ^{a)}	-32.6 ^{a)}
7a				J	2.91	10.5	1.53	15.9	1.1		5.46			-21.8	-13.9	
5	C ₆ H ₅	NH ₂	NH ₂				1.76	15.3						-33.2	-20.2	-29.9
8a				J	2.95	10.8					2.65			-11.7	-16.4	
8c				SbCl ₆	2.90	10.8					4.45	6.8		-13.0	-19.5	-35.2
8b				B(C ₆ H ₅) ₄	2.70 ^{e)}	10.4					3.70			-13.0 ^{b)}	-19.6 ^{b)}	-36.0 ^{b)}
Lit. ⁵⁾	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	BF ₄	2.70	11.0								-12.4	-22.9	-36.7
Lit. ³⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	J(?)	2.91	10.8	1.92 ^{d)}	13.3			3.90 ^{e)}	6.0		-12.9 ^{b)}	-19.5 ^{b)}	-35.0 ^{b)}
Lit. ⁴⁾				J	3.20	10.8	2.02 ^{d)}	12.8						-11.9 ^{e)}	-19.4 ^{e)}	-35.0 ^{e)}
							1.64 ^{e)}	13.9	1.3					-35.4		-47.8

Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ zu tieferem Feld gegenüber H_3PO_4 sind negativ angegeben. Als Lösungsmittel diente CH_2Cl_2 oder ^{a)} $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, ^{b)} CH_3OH , ^{c)} CH_3CN . – Die Signale beziehen sich ^{d)} auf die 4,6- bzw. ^{e)} auf die 2-Stellung.

Experimenteller Teil

2,2-Dimethyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (**3**): Die Lösung seines Hydrochlorids¹⁴⁾ in CH_2Cl_2 wird bei 0°C mit NH_3 gesättigt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Versetzen mit Acetonitril durch. Schmp. $138 - 141^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_3$ (473.4) Ber. C 65.95 H 5.54 N 8.88 Gef. C 65.65 H 5.62 N 8.27

2-Amino-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (**4**): In eine Lösung von 0.60 g 2-Chlor-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)¹⁵⁾ in 30 ml CH_2Cl_2 wird langsam trockenes NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet. Sie trübt sich dabei ein, wird dann filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand ergibt aus Acetonitril 0.30 g (54%) farblose Nadeln, Schmp. 180 bis 182°C .

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{P}_3$ (474.4) Ber. C 63.27 H 5.31 N 11.81 Gef. C 63.32 H 6.11 N 11.56

1,2,2-Trimethyl-, 2-Amino-1,2-dimethyl- und 2,2-Diamino-1-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen)ium-jodid (**6a**, **7a**, **8a**): Das Cyclotri(phosphazen) **3**, **4** oder **5** wird in wenig CH_2Cl_2 mit etwa dem fünffachen Überschuß an Methyljodid versetzt. Aus der Lösung von **5** kristallisiert schon nach wenigen Minuten **8a** in farblosen Nadeln aus (Schmp. $219 - 222^\circ\text{C}$). Die Mutterlauge enthält nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich weiteres **8a**.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{P}_3]\text{J}$ (617.4) Ber. C 48.61 H 4.41 N 11.34 Gef. C 48.94 H 5.13 N 10.55

In der Lösung von **4** war nach Auskunft des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die Methylierung zu **7a** bei Raumtemp. erst nach 14 Tagen vollständig.

In der Lösung von **3** war sie nach 3 Monaten zu etwa 85% abgelaufen. Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus Acetonitril liefert **6a** in Kristallen vom Schmp. $181 - 186^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_3]\text{J}$ (615.4) Ber. C 52.70 H 4.75 N 6.83 Gef. C 51.95 H 4.66 N 6.86

6- und 8-Tetraphenylborat (**6b**, **8b**): 8.7 mmol **6a** oder **8a** in 10 ml Methanol werden mit einer Lösung der äquimolaren Menge (0.3 g) $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in ebenfalls 10 ml Methanol versetzt. Die Tetraphenylborate fallen quantitativ als feinkristalliner Niederschlag aus und können aus Acetonitril umkristallisiert werden. **6b**, Schmp. $160 - 164^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{P}_3]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (807.7) Ber. C 75.84 H 6.11 N 5.20 Gef. C 75.50 H 6.10 N 5.58

8b, Schmp. $193 - 196^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{P}_3]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (809.7) Ber. C 72.68 H 5.85 N 8.65 Gef. C 72.20 H 5.89 N 8.60

8-Hexachloroantimonat (**8c**): Eine Suspension von 1.00 g (2.1 mmol) **5** und 0.83 g (2.1 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{OSbCl}_6$ in 60 ml CH_2Cl_2 klart nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. auf. Die NMR-Spektren der eingeeengten Lösung zeigen nur die Signale von **8c**. Nach dem völligen Eindampfen wird der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen, aus dem sich farblose Kristalle vom Schmp. $205 - 209^\circ\text{C}$ abscheiden.

$[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{P}_3]\text{SbCl}_6$ (824.9) Ber. C 36.39 H 3.30 N 8.49 Gef. C 36.13 H 3.32 N 7.90

¹⁴⁾ M. Bermann und K. Utvary, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 271 (1969).

¹⁵⁾ A. Schmidpeter und H. Eiletz, Chem. Ber. **108**, 1454 (1975).