

## Über Reaktionen von Isocyanaten mit dreifachkoordinierten Phosphorverbindungen

Herbert W. Roesky\* und Georg Sidiropoulos

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

Eingegangen am 21. Januar 1977

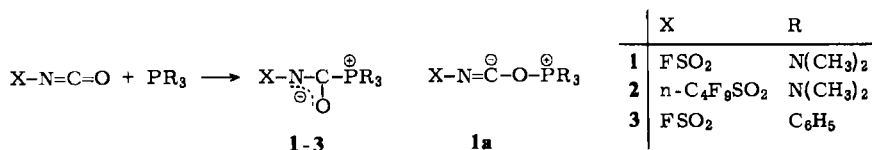
Durch Addition von Phosphinen an Isocyanate werden tetrakoordinierte Phosphorverbindungen 1–3 synthetisiert, die zwitterionische Natur mit einem Onium-Zentrum am Phosphoratom haben. Dies konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse von  $\text{FSO}_2\text{NC(O)P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (1) gezeigt werden. Der Phosphor ist an das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe gebunden. Die Reaktionen von  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  mit  $\text{PH}_3$  und  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  führen zu den Umlagerungsprodukten  $\text{FSO}_2\text{NHC(O)PH}_2$  (4) und  $\text{FSO}_2\text{NCH}_3\text{C(O)P(O)(OCH}_3)_2$  (5).

### Reactions of Isocyanates with Compounds Containing Phosphorus of Coordination Number 3

Tetracoordinated phosphorus compounds (1–3) were synthesized by addition of phosphines to isocyanates. 1–3 have zwitterionic nature with an onium center at the phosphorus atom. This was shown by X-ray analysis of  $\text{FSO}_2\text{NC(O)P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (1). The phosphorus is bonded to the carbon atom of the isocyanate group. The reactions of  $\text{FSO}_2\text{NCO}$  with  $\text{PH}_3$  and  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  lead to the rearranged products  $\text{FSO}_2\text{NHC(O)PH}_2$  (4) and  $\text{FSO}_2\text{NCH}_3\text{C(O)P(O)(OCH}_3)_2$  (5), respectively.

Die Elektronendichte des Zentralatoms einer funktionellen Gruppe kann durch elektronische oder sterische Einflüsse geändert werden. So beobachtet man schon länger, daß die Aktivität einer Isocyanatgruppe gegenüber nucleophilem Angriff am Kohlenstoffatom in Sulfonylisocyanaten verglichen mit Isocyanaten erheblich verstärkt wird<sup>1)</sup>. Unseres Wissens sind jedoch bisher nur wenige Untersuchungen bekannt, die die Reaktivität in Abhängigkeit von der Koordinationszahl am Kohlenstoffatom bei Isocyanaten untersuchten<sup>2)</sup>. Geeignet erschienen uns hierfür Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 der Hauptgruppenelemente Phosphor, Arsen und Schwefel, weil sie unter Erhöhung der Koordinationszahl ein Onium-Zentrum ausbilden können. Über Reaktionen mit Phosphinen wird im folgenden berichtet.

Fluorsulfonylisocyanat setzt sich mit Tris(dimethylamino)phosphin zu dem Betain 1 um.



<sup>1)</sup> H. Ulrich, Chem. Rev. 65, 369 (1965).

<sup>2)</sup> Farbwerke Hoechst A.-G. (Erf. R. Graf), DBP 1 000 807 (17. Jan. 1957) [C. A. 54, 1555h (1960)].

Die NMR- und IR-Spektren belegen nicht eindeutig die Strukturvorschläge 1–3. So wird zwar für 1 im IR-Spektrum eine starke Absorption bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und die chemische Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = -34.2$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard) fällt in den Erwartungsbereich für ein tetrakoordiniertes Phosphoratom<sup>3)</sup>, aber diese Befunde würden auch mit dem Strukturvorschlag 1a in Einklang stehen. C=N-Valenzschwingungen werden in der Regel bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  gefunden und am Phosphoratom der Koordinationszahl 4 tritt keine Änderung ein. Im  $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{CCl}_2$  wird  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>4)</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt den Strukturvorschlag 1<sup>5)</sup>. Die für die Diskussion wichtigsten Daten werden in der Abb. angegeben. Dabei ist auffallend, daß der S–N-Abstand erheblich verkürzt ist und annähernd Doppelbindungscharakter hat (S=N-Doppelbindung  $1.54\text{ \AA}$ ). Im Gegensatz hierzu liegt der N–C-Abstand mit  $1.340\text{ \AA}$  und der C–O-Abstand mit  $1.215\text{ \AA}$  zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Würde man diese Ergebnisse durch Resonanzstrukturen veranschaulichen, so hätten die angegebenen Formen etwa gleiches Gewicht.

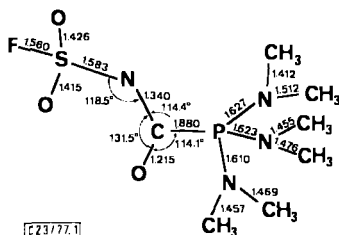
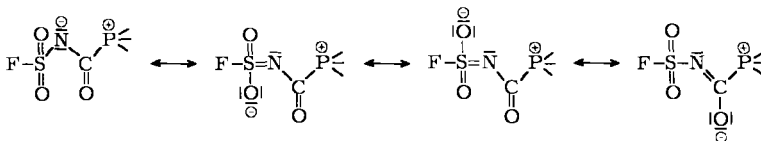


Abb.: Röntgenstruktur von  $\text{FSO}_2\text{NC(O)P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (1)



Ungeklärt ist bisher, warum im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Fluor-Phosphor-Kopplungskonstante von  $22\text{ Hz}$  auftritt. Da die Wechselwirkung über 4 Bindungen erfolgt, sollte die Kopplungskonstante um eine Zehnerpotenz kleiner sein. Vergleichsweise findet man im  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$  eine Fluor-Phosphor-Kopplungskonstante<sup>6)</sup> von  $1.4\text{ Hz}$ . Diese Verbindung wurde herangezogen, weil die Wechselwirkung ebenfalls über 4 Bindungen stattfindet, allerdings ist die Elementreihenfolge vertauscht.

Es sei hier erwähnt, daß die Ausgangsverbindung explosionsartig mit Wasser reagiert, während 1 ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkristallisiert werden kann.

Für die Darstellung weiterer Derivate ergeben sich aus der Struktur zwei Konsequenzen. Auf der einen Seite sollte für die Ausbildung des Betains ein resonanzfähiges Gerüst zur Verfügung stehen. Zum anderen kann auf Grund des C–P-Einfachbindungsabstandes von  $1.880\text{ \AA}$  nicht

<sup>3)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **103**, 3134 (1970).

<sup>4)</sup> H. W. Roesky und U. Biermann, Angew. Chem. **79**, 904 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 882 (1968).

<sup>5)</sup> Ausgeführt von B. Krebs, Privatmitteilung.

<sup>6)</sup> H. W. Roesky und G. Holtschneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 168 (1970).



IR (Nujol): C=O 1620  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -2.76$ .  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}} = -50.52$ ,  $J(\text{FP}) = 22$  Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -34.2$ .  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -166.8$ ,  $J(\text{CP}) = 196.4$  Hz. — MS:  $m/e = 244$  ( $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 8%).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{FN}_4\text{O}_3\text{PS}$  (288.1) Ber. C 29.16 H 6.25 F 6.59 N 19.44 P 10.76 S 11.11  
Gef. C 29.2 H 6.3 F 6.7 N 19.5 P 10.7 S 11.3

**Addukt 2 von *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NCO und P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>**: Zu 9.8 g (0.03 mol) *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NCO in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei Raumtemp. unter Rühren 4.9 g (0.03 mol) P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Danach wird 4 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähflüssiges Produkt, Ausb. 13.8 g (94%).

IR: C=O 1622  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -2.77$ ,  $J(\text{HP}) = 9.9$  Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$  (488.1) Ber. C 27.00 H 3.68 F 35.00 N 11.47 P 6.35 S 6.55  
Gef. C 27.0 H 3.7 F 33.9 N 11.4 P 6.3 S 6.7

**Addukt 3 von FSO<sub>2</sub>NCO und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>**: Zu 5.2 g (0.02 mol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei Raumtemp. 2.5 g (0.02 mol) FSO<sub>2</sub>NCO in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Aus CH<sub>3</sub>CN erhält man 6 g (77%) farblose Kristalle. Schmp. 175–177°C.

IR (Nujol): C=O 1638  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -2.71$ ,  $J(\text{HP}) = 9.5$  Hz.  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -51.02$ ,  $J(\text{FP}) = 20$  Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -6.2$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FNO}_3\text{PS}$  (387.2) Ber. C 58.91 H 3.87 F 4.90 N 3.62 P 8.01 S 8.27  
Gef. C 59.4 H 4.0 F 5.3 N 3.8 P 8.2 S 8.4

***N*-(Fluorsulfonyl)carbamoylphosphin (4)**: In die Lösung von 2.5 g (0.02 mol) FSO<sub>2</sub>NCO in 50 ml wasserfr. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird Phosphin im Überschuß innerhalb von 8 h eingeleitet. Während der Reaktion wird eine Temperaturerhöhung beobachtet. Nach dem Abziehen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bleibt ein hellgelber Festkörper zurück, der im Ölpumpenvak. bei 60–65°C sublimiert. Schmp. 80–82°C, Ausb. 2.9 g (91%).

IR (Nujol): C=O 1650  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = -3.70$ ,  $J(\text{HP}) = 220$  Hz.  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -52.97$ ,  $J(\text{FP}) = 3.5$  Hz.  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 124.19$  (t). — MS:  $m/e = 159$  ( $\text{M}^+$ , 8%).

$\text{CH}_3\text{FNO}_3\text{PS}$  (159.0) Ber. C 7.54 H 1.88 N 8.80 P 19.49 S 20.12  
Gef. C 7.9 H 1.8 N 8.9 P 19.3 S 20.3

**1-Dimethoxyphosphoryl-*N*-fluorsulfonyl-*N*-methylformamid (5)**: Zu 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man aus 2 Tropftrichtern 12.5 g (0.1 mol) FSO<sub>2</sub>NCO in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 12.4 g (0.1 mol) P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren bei Raumtemp. tropfen. Zweimalige Destillation im Ölpumpenvak. ergibt 6.4 g (26%) einer einheitlichen Fraktion, die bei 80–82°C/0.2 Torr siedet.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{NCH}_3) = -3.58$ ,  $\delta(\text{OCH}_3) = -3.89$ ,  $J(\text{HP}) = 2$  Hz,  $J(\text{HP}) = 11$  Hz.  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -52.45$ ,  $J(\text{FP}) = 7$  Hz.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{FNO}_6\text{PS}$  (249.1) Ber. C 19.27 H 3.61 N 5.62 P 12.44 S 12.85  
Gef. C 18.7 H 3.6 N 6.1 P 12.1 S 13.9

[23/77]