

Darstellung und ^1H -NMR-Spektrum eines tetramethylierten 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diphosphacyclohexanringes

Hans-Joachim Merrem, Udo Engelhardt* und Hans Bauer

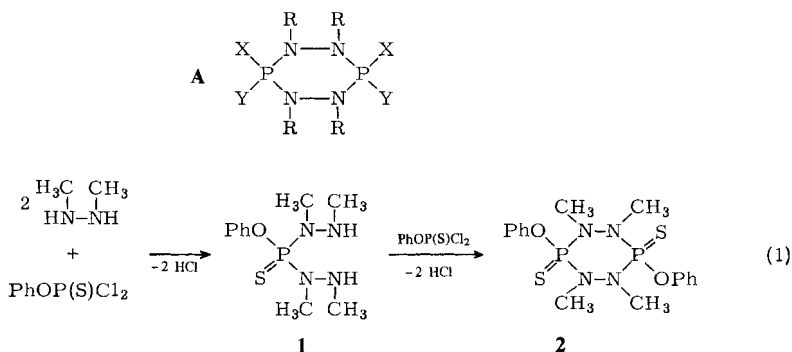
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 14. November 1978

Synthesis and ^1H NMR Spectrum of a Tetramethylated 1,2,4,5-Tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane Derivative

The reaction of phenoxythiophosphoryl dichloride with 1,2-dimethylhydrazine yields the new 1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexane derivative **2**. The ^1H NMR spectrum of the *N*-methyl groups can be interpreted as an $\text{AX}_6\text{A}'\text{X}'_6$ spin system. The coupling constants $^3J(\text{PH})$, $^4J(\text{PH})$, and $^3J(\text{PP})$ are derived from a calculated spectrum.

Tetramethylierte Tetraazadiphosphacyclohexanringe **A** mit vierfach koordinierten Phosphor-Atomen sind erstmals 1976 von Nöth und Ullmann¹⁾ durch Oxidation von Ringen mit dreifach koordinierten Phosphoratomen dargestellt worden. Wir haben bei der Darstellung des Ringes **2** den Weg über den Dihyrazidoester **1** nach (1) gewählt, der bisher nur bei der Darstellung von nicht- oder dimethylierten Ringen beschriftet wurde^{2–6)}.



Während die Reaktion des 1,2-Dimethylhydrazins mit Phenoxythiophosphoryldichlorid weitgehend zum Dihyrazidoester **1** führte, betrug die Ausbeute an Ring **2** aus der folgenden Reaktion von **1** mit Phenoxythiophosphoryldichlorid in siedendem Ether nur 1.5%. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur (Umsetzung in siedendem Tetrahydrofuran) konnten nur noch Zersetzungsprodukte isoliert werden.

Der Ring **2** kann als *cis*- oder *trans*-Isomeres bezüglich der Substituenten am Phosphor auftreten, die beiden Formen sollten sich hinsichtlich ihrer R_F -Werte und der chemischen Verschiebung in den ^{31}P -NMR-Spektren unterscheiden^{6, 7)}. Die Prüfung auf dünn-schichtchromatographische

Einheitlichkeit war experimentell jedoch nicht möglich, da sich die Substanz auf dem Trägermaterial zersetzte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta = 75.8$ (bezogen auf 85proz. H_3PO_4), so daß ein Gemisch von Isomeren ausgeschlossen werden kann. Da bei den nichtmethylierten und dimethylierten analogen Ringverbindungen das jeweilige *cis*-Isomere entweder nicht isoliert werden kann⁵⁾ oder sich schnell zersetzt⁶⁾, das *trans*-Isomere dagegen stets zuerst auskristallisiert und beständig ist, handelt es sich bei der Verbindung **2** wahrscheinlich um das *trans*-Isomere.

Tab.: NMR-Daten von **1** und **2**

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a)}}$	αNCH_3	$\delta^1\text{H}^{\text{b)}}$ βNCH_3	NH	J [Hz]	
					($\text{P}_{\text{NC}}\text{H}$)	($\text{P}_{\text{NNC}}\text{H}$)
1	+77.14	2.93	2.78	3.39	10.7	0.7
2	+75.8		3.23	—	8.2	1.5
					(P_{NNP}) : 0.7	

a) Bezogen auf 85proz. H_3PO_4 (ext.); positives Vorzeichen für Tieffeldverschiebung; aufgenommen in: **1** $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$, **2** CD_2Cl_2 . — b) Bezogen auf TMS (int.), aufgenommen in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum des Dihydrazidoesters **1** zeigt neben den Phenyl- und NH-Protonen zwei Dubletts der NCH_3 -Protonen. Die Kopplung zwischen Phosphor und den α -ständigen NCH_3 -Gruppen ist erwartungsgemäß größer ($^3J(\text{PH}) = 10.7 \text{ Hz}$) als die long-range- $^4J(\text{PH})$ -Kopplung zu den β -ständigen NCH_3 -Protonen ($^4J(\text{PH}) = 0.7 \text{ Hz}$).

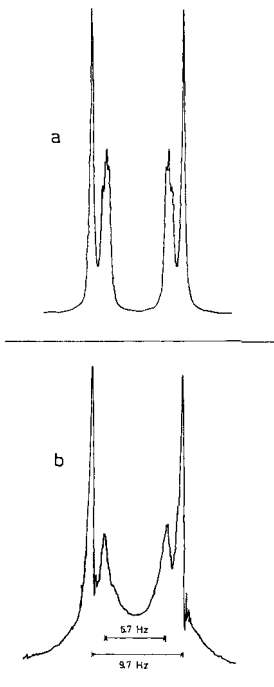


Abb.: ^1H -NMR-Spektrum der NCH_3 -Protonen von **2** in CDCl_3
 a) Simuliertes Spektrum mit der besten Übereinstimmung
 b) Experimentelles Spektrum

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ringes **2** treten die NCH_3 -Protonen als ein komplexes $\text{AX}_6\text{A}'\text{X}'_6$ -System vom Harris-Typ auf⁹⁾. Ein derartiges System wurde schon bei anderen Phosphor-Dimethylhydrazinverbindungen beobachtet^{1,9-11)}, die bisher bekannten tetramethylierten Tetraazadiphosphacyclohexane zeigten dagegen immer ein Spektrum 1. Ordnung mit magnetisch äquivalenten Methylgruppen^{1,9-12)}.

Aus den Abständen zwischen den Signalmaxima des experimentellen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **2** ließen sich die PH-Kopplungskonstanten aus $|^3J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 9.7 \text{ Hz}$ und $|^3J(\text{PH}) - ^4J(\text{PH})| = 6.7 \text{ Hz}$ direkt bestimmen, $^3J(\text{PP})$ konnte erst mit Hilfe von simulierten Spektren erhalten werden.

Die beste Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und einem simulierten Spektrum (Programm LAME) wurde mit $^3J(\text{PP}) = 0.7 \text{ Hz}$ erzielt. Da die beiden PH-Kopplungskonstanten das gleiche Vorzeichen besitzen müssen und man für $^3J(\text{PH})$ ein positives Vorzeichen annehmen kann¹³⁾, ist $^4J(\text{PH})$ in diesem Fall positiv.

Die IR-Spektren bestätigen die Konstitution von **1** und **2**.

Wir danken Herrn Dr. J. Runsink, Universität Groningen, für die Überlassung des Programms LAME zur Simulation von NMR-Spektren höherer Ordnung. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. — Aufnahme der Spektren: $^1\text{H-NMR}$: XL-100 (Varian); $^{31}\text{P-NMR}$: SPX (Bruker); IR: IR-11 (Beckman); Massenspektren: CH 5-DF (Varian). — Analysen: Elementeanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Bis(1,2-dimethylhydrazido)thiophosphorsäure-O-phenylester (1): Zu einer gerührten Lösung von 1,2-Dimethylhydrazin¹⁴⁾ (4.0 g, 0.067 mol) und Triethylamin (6.76 g, 0.067 mol) in 150 ml THF wurde in 3.5 h Phenoxythiophosphoryldichlorid¹⁵⁾ (5.16 g, 0.023 mol) in 50 ml THF gegeben. Die Lösung wurde über Nacht weitergerührt, dann das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb **1** als farbloses Öl zurück. Kristallisationsversuche waren erst nach Impfen des Öls erfolgreich. Ausb. 6.14 g (99%), Schmp. 55°C (n-Hexan).

IR (KBr): $\nu(\text{N-H})$ 3313 (m), 3255 (s); $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$ 3003 (m), 2985 (m), 2960 (s), 2904 (m), 2875 (m), 2800 (w); $\nu(\text{C-C})_{\text{aromat.}}$ 1595 (s), 1593 (s), 1491 (vs), 1457 (m); $\nu(\text{P-O-C})$ 1212 (vs), 1203 (vs) cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{OPS}$ (274.3) Ber. C 43.78 H 6.98 N 20.42

Gef. C 44.06 H 6.77 N 20.09 Molmasse 274 (MS)

1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-P,P'-disulfid (2): Eine Lösung von **1** (8.78 g, 0.032 mol) und Triethylamin (7.05 g, 0.069 mol) in siedendem Ether wurde innerhalb 1 h mit Phenoxythiophosphoryldichlorid¹⁵⁾ (7.27 g, 0.032 mol) in 100 ml Ether versetzt, dann noch 12 h gerührt und nach Abkühlen das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid (Ausb. 6.29 g (72%), bezogen auf Phenoxythiophosphoryldichlorid) abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 250 ml Toluol gelöst. Das Toluol wurde erneut abgezogen und der Rückstand in 100 ml n-Hexan gelöst. Beim Abkühlen auf $+5^\circ\text{C}$ entstand ein kristalliner Niederschlag, der aus n-Hexan umkristallisiert wurde. Schmp. $134-141^\circ\text{C}$, Ausb. 200 mg (1.5%).

IR (KBr): $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$ 2963 (w), 2950 (w), 2900 (w); $\nu(\text{C-C})$ 1594 (m), 1590 (m), 1489 (vs), 1454 (w); $\nu(\text{P-O-C})$ 1200 (s) cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (428.4) Ber. C 44.85 H 5.17 N 13.07

Gef. C 44.66 H 5.17 N 12.74 Molmasse 428 (MS)

Aus der verbleibenden Lösung fielen bei -35°C weitere Kristalle aus, bei denen es sich nach den Spektren um nicht umgesetztes **1** handelte.

Literatur

- ¹⁾ H. Nöth und R. Ullmann, *Chem. Ber.* **109**, 1942 (1976).
- ²⁾ U. Engelhardt, *Z. Naturforsch., Teil B* **24**, 1486 (1969).
- ³⁾ H. Tolkmith und E. C. Britton, *J. Org. Chem.* **24**, 705 (1959).
- ⁴⁾ J. P. Majoral und J. Navech, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 95.
- ⁵⁾ U. Engelhardt und H. J. Merrem, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 715 (1977).
- ⁶⁾ U. Engelhardt und H. J. Merrem, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1435 (1977).
- ⁷⁾ U. Engelhardt und G. D. Jürgens, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1259 (1977).
- ⁸⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- ⁹⁾ M. D. Havlicek und J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **11**, 1624 (1972).
- ¹⁰⁾ H. Nöth und R. Ullmann, *Chem. Ber.* **107**, 1019 (1974).
- ¹¹⁾ D. S. Payne, H. Nöth und G. Henninger, *Chem. Commun.* **1965**, 327.
- ¹²⁾ S. F. Spangenberg und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **8**, 1004 (1969).
- ¹³⁾ C. W. Haigh, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **5b**, 44 (1973).
- ¹⁴⁾ U. Wannagat und F. Höfler, *Monatsh. Chem.* **97**, 976 (1966).
- ¹⁵⁾ W. Autenrieth und E. Bölli, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 2144 (1925).

[426/78]