

Über Diazadiphosphetidine, VI¹⁾

Synthese von Diazaphosphetidinen, Diazadiphosphetidinen und Thiadiazaphosphetidinen

Ekkehard Fluck^{*a,b} und Horst Richter^b

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft^a,
Varrentrappstr. 40/42, D-6000 Frankfurt 90, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart^b,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 24. Mai 1982

Eine Synthesemethode für die Titelverbindungen wird mitgeteilt. Die Synthesen von 2-(Diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on (1), 4-(Diethylamino)-1,2,3-triphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-oxid (3) und 3-(Diethylamino)-2,4-diphenyl-1,2,4,3-thiadiazaphosphetidin-1,1-dioxid (4) werden beschrieben. Die Verbindungen werden spektroskopisch sowie durch einige ihrer Reaktionen charakterisiert.

On Diazadiphosphetidines, VI¹⁾

Synthesis of Diazaphosphetidines, Diazadiphosphetidines, and Thiadiazaphosphetidines

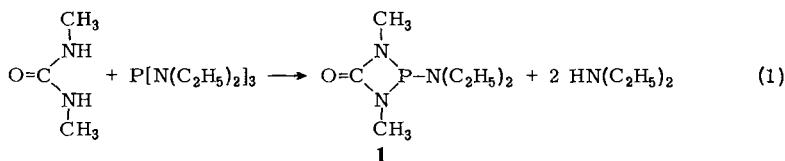
A method of synthesis for the title compounds is reported. The syntheses of 2-(diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-one (1), 4-(diethylamino)-1,2,3-triphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidine 2-oxide (3), and 3-(diethylamino)-2,4-diphenyl-1,2,4,3-thiadiazaphosphetidine 1,1-dioxide (4) are described. The compounds are characterized by their spectra and by some of their reactions.

Diazadiphosphetidine mit dreibändigem Phosphor gewannen in den letzten Jahren zunehmend an Interesse^{2–5)}. Sie können durch a) Dimerisierung von σ^2, λ^3 -Phosphazenen^{2,5)} oder b) Umsetzung von N–P–N-haltigen Bausteinen mit Phosphor(III)-Verbindungen synthetisiert werden. Während die zuletzt genannte Komponente häufig in Form von P–Cl-Verbindungen eingesetzt worden ist, hatten wir in früheren Untersuchungen festgestellt, daß die Reaktion zwischen Phosphorsäureamiden und Tris(diethylamino)phosphan eindeutig verläuft und mit sehr guten Ausbeuten zu Diazadiphosphetidinen führt^{1,6–8)}.

Wir fanden nun, daß man ausgehend von einem Säureamid mit protonenaktiven Amidogruppen durch Umsetzung von Tris(diethylamino)phosphan generell leicht zu viergliedrigen Ringsystemen gelangen kann. Einige Reaktionen sind im folgenden exemplarisch für die Synthese der im Titel erwähnten Verbindungsklassen beschrieben.

A. Darstellung von 2-(Diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on (1)

N,N'-Dimethylharnstoff wird mit der äquimolaren Menge Tris(diethylamino)phosphan versetzt. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100°C tritt Homogenisierung ein. Oberhalb 145°C beginnt Diethylamin abzudestillieren [Gl. (1)].



Nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten und einer Endtemperatur des Reaktionsgemisches von 160°C ist die Umsetzung beendet. Durch Destillation im Vakuum wird **1** in 80–90proz. Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten, die sich beim Stehenlassen an der Luft allmählich gelb verfärbt. **1** war schon früher auf anderem Weg mit 56proz. Ausbeute dargestellt⁹⁾, 2-(Dimethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on von *Burgada et al.*^{10,11)} beschrieben worden.

Die Daten der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von **1** zeigt Tab. 1. Tab. 2 gibt einen Auszug aus dem Massenspektrum. Im IR-Spektrum erscheint die ν_{CO}-Bande bei 1740 cm⁻¹.

Tab. 1. ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von **1**

	δ(¹ H)	J in Hz	δ(¹³ C{ ¹ H})	J in Hz	δ(³¹ P{ ¹ H})
P					85.14 (s)
CH ₂ CH ₃	2.60 m		38.88 d	² J(CP) 18.75	
CH ₂ CH ₃	0.62 t	³ J(HH) 7	16.79 d	³ J(CP) 3	
NCH ₃	2.33 d	³ J(HP) 7.8	26.95 d	² J(CP) 10	
C=O			155.78 d	² J(CP) 8.75	

Tab. 2. Auszug aus dem Massenspektrum von **1** bei 20 und 70 eV^{a)}

m/e	I _{rel} (%) 20 eV	I _{rel} (%) 70 eV	Fragment
189	72.44	40.10	M ⁺
132	30.89	13.87	[M - C ₂ H ₅ , C ₂ H ₄] ⁺
118	38.99	18.03	[MH - N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
117	18.90	21.44	[M - N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺ od. [M - C ₂ H ₅ , C ₂ H ₄ , CH ₃] ⁺
101	23.99	—	[M - NH(C ₂ H ₅) ₂ , CH ₃] ⁺
72	100.00	89.63	[N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
60	—	100.00	[PNCH ₃] ⁺
44	—	18.67	[HNC ₂ H ₅] ⁺

a) Erfasst sind alle Signale mit I_{rel} > 12.5%.

Die Bildung des viergliedrigen Ringsystems verläuft vermutlich über zwei Stufen. Der erste Reaktionsschritt besteht im nucleophilen Angriff des Harnstoffs, der aus der Imidolform reagiert und möglicherweise über einen sechsgliedrigen Übergangszustand zum Primärprodukt **2** führt [Gl. (2)].

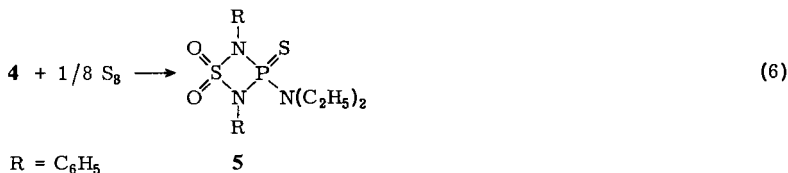
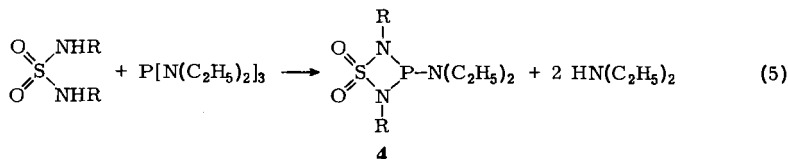
Der Ringschluß von **2** erfolgt wiederum aus der Imidolform durch einen nucleophilen Angriff des Imino-Stickstoffs am Phosphor, bei welchem erneut Diethylamin abgespalten wird [Gl. (3)].

Tab. 4. Auszug aus dem Massenspektrum von 3 bei 80 eV

m/e	$I_{rel}(\%)$	Fragment
409	15.3	M^+
337	21.2	$[M - N(C_2H_5)_2]^+$
215	18.1	$[C_6H_5P(O)NC_6H_5]^+$
122	100.0	$[C_6H_5PN]^+$
72	84.8	$[N(C_2H_5)_2]^+$

C. Darstellung von 3-(Diethylamino)-2,4-diphenyl-1,2,4,3-thiadiazaphosphetidin-1,1-dioxid (4)

Ein äquimolares Gemisch von N,N' -Diphenylsulfamid und Tris(diethylamino)phosphan wird beim Erhitzen homogen und spaltet Diethylamin ab. Nach 90minütigem Erhitzen bis zu einer Endtemperatur von 100°C ist ein gelbes, viskoses Öl entstanden, das beim Abkühlen zu einem kristallinen Brei erstarrt. Er wird umkristallisiert und liefert 4 in Form farbloser Kristalle [Gl. (5)].



Thiadiazaphosphetidine mit Phosphor der Koordinationszahl 3 waren bisher nicht beschrieben worden. Das Ergebnis der ¹H- und ³¹P-NMR-Untersuchungen von 4 ist in Tab. 5, die Daten des Massenspektrums sind in Tab. 6 verzeichnet. Das Massenspektrum zeigt einen von ähnlichen Vierringsystemen³⁾ abweichenden Zerfall. So fehlen z.B. die Signale für Fragmente wie $[M - N(C_2H_5)_2]^+$, $[M - C_6H_5]^+$ oder $[M - N(C_2H_5)_2, C_6H_5]^+$ völlig. Selbst bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV erscheint außer M^+ kein Fragment mit intaktem Ringgerüst. Da bei einer Ionisierungsenergie

Tab. 5. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von 4

	$\delta(^1\text{H})$	J in Hz	$\delta(^{31}\text{P})$
P			67.7
CH ₃	1.09 t	³ J(HH) 7.3	
CH ₂	3.35 m		
C ₆ H ₅	7.36 m		

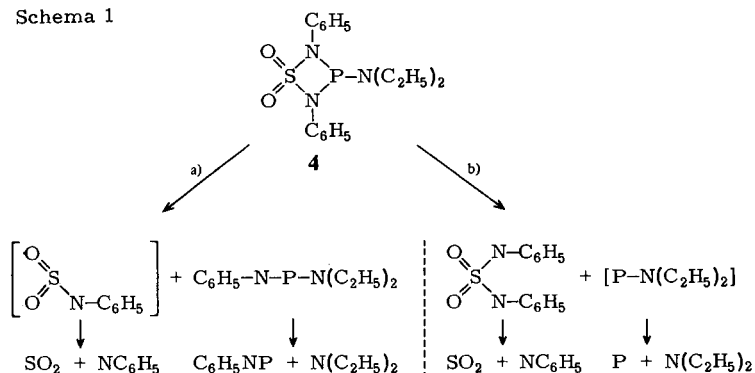
Tab. 6. Auszug aus dem Massenspektrum von 4^{a)}

m/e	$I_{\text{rel}}(\%)$ 20 eV	$I_{\text{rel}}(\%)$ 70 eV	Fragment
350	10.89	—	MH ⁺
349	52.96	22.52	M ⁺
248	39.33	18.65	[C ₆ H ₅ NHSO ₂ NHC ₆ H ₅] ⁺
195	12.84	—	[C ₆ H ₅ NHPN(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
194	100.00	52.80	[C ₆ H ₅ NPN(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
182	—	17.87	?
122	—	38.84	[C ₆ H ₅ NP] ⁺
93	50.43	67.45	[C ₆ H ₅ NH ₂] ⁺
92	—	34.97	[C ₆ H ₅ NH] ⁺
77	—	28.32	C ₆ H ₅ ⁺
72	43.93	100.00	[N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺

a) Erfasst sind alle Signale mit $I_{\text{rel}} > 10\%$ (20 eV) bzw. $I_{\text{rel}} > 15\%$ (70 eV).

von 20 eV das Fragment [C₆H₅NPN(C₂H₅)₂]⁺ als intensivstes Signal auftritt, liegt ein Zerfall nach Weg a) in Schema 1 nahe. Daneben findet aber offenbar auch ein Zerfall nach Weg b) statt, da sich das intensiv auftretende Signal mit $m/e = 248$ nur dem Fragment [C₆H₅NHSO₂NHC₆H₅]⁺ zuordnen läßt.

Schema 1

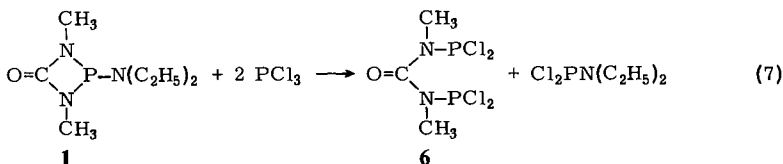


Die Verbindung 4 läßt sich mit elementarem Schwefel in das Sulfid 5 überführen [Gl. (6)]. Sie erweist sich jedoch als unerwartet reaktionsträge, so daß für eine quantitative Umsetzung 5- bis 6tägiges Erhitzen in siedendem Benzol erforderlich ist. Die chemische Verschiebung von 5 beträgt $\delta(^{31}\text{P}) = 37.7$.

D. Reaktionen von 1 und 3 mit Phosphor(III)-chlorid

1 reagiert mit überschüssigem PCl₃ unter starker Wärmetönung. Ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung, aus der PCl₃ größtenteils im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt worden ist, zeigt neben dem Signal des restlichen PCl₃ zwei Signale mit den chemischen Verschiebungen $\delta_1 = 163.0$ und $\delta_2 = 158.0$. Ersteres rührt von Cl₂PN(C₂H₅)₂ her. Aus der auf 0°C abgekühlten Reaktionslösung lassen sich außeror-

dentlich hydrolyseempfindliche Kristalle gewinnen, die bei 60–61 °C schmelzen und die in Ether, Aceton, CCl₄ und Benzol gut, in Pentan sehr wenig löslich sind. Alle experimentellen Daten sind im Einklang mit der Konstitution von *N,N'*-Bis(dichlorphosphino)-*N,N'*-dimethylharnstoff (**6**) [Gl. (7)].

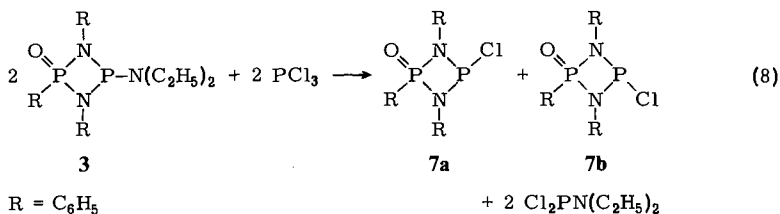


6 hat in benzolischer Lösung eine chemische Verschiebung von $\delta(^{31}\text{P}) = 155.5$ und $\delta(^1\text{H}) = 2.93$ (Pseudo-Triplett). Ähnliche Daten zeigt Phosphorsäuretris[(dichlorphosphino)methylamid]¹². Die Reaktion verläuft vermutlich über die **1** entsprechende Chlor-Verbindung, die durch Austausch der Diethylaminogruppe gegen Chlor entsteht.

Bei der analogen Reaktion von **3** mit PCl₃ wird lediglich der gerade erwähnte Ligandenaustausch an P^{III} beobachtet. Er ist innerhalb von etwa 2 Stunden vollständig. Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen neben dem Signal für PCl₃ die folgenden Signale:

$$\left. \begin{array}{l} \delta_1 = 160.9 \text{ (s) } \text{Cl}_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \delta_2 = 154.8 \text{ (s) } \\ \delta_3 = 129.0 \text{ (s) } \end{array} \right\} \text{P}^{\text{III}} \text{ in } \mathbf{7(a+b)} \quad \left. \begin{array}{l} \delta_4 = 27.3 \text{ (s) } \\ \delta_5 = 18.1 \text{ (s) } \end{array} \right\} \text{P}^{\text{V}} \text{ in } \mathbf{7(a+b)}$$

Das Auftreten jeweils zweier Signale für P^{III} und P^V ist auf die Bildung eines Isomerengemisches nach Gl. (8) zurückzuführen. **7** hat erwartungsgemäß keinen scharfen Schmelzpunkt. Das Isomerengemisch beginnt sich vielmehr, je nach dem Verhältnis der Komponenten, ab etwa 112 °C zu zersetzen. Das Isomerenverhältnis läßt sich durch die



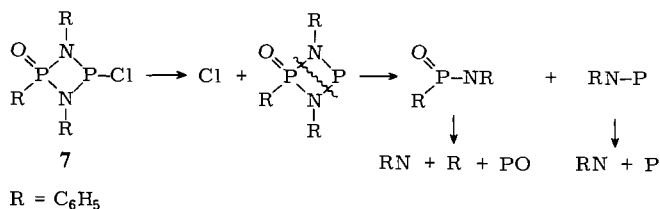
Tab. 7. Auszug aus dem Massenspektrum von **7a**)

<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel} (%) 80 eV	Fragment
372	55.5	M ⁺
337	11.1	[M - Cl] ⁺
215	100.0	[C ₆ H ₅ P(O)NC ₆ H ₅] ⁺
122	88.9	[C ₆ H ₅ NP] ⁺
92	17.8	[C ₆ H ₅ NH] ⁺
77	48.9	C ₆ H ₅ ⁺

a) Erfasst sind alle Signale mit *I*_{rel} > 10%.

Reaktionstemperatur beeinflussen. Bei 0°C beträgt es etwa 2:5, bei 70°C 2:3. Die zu den beiden Isomeren gehörenden Signarpaare im ^{31}P -NMR-Spektrum sind δ_2 und δ_4 , bzw. δ_3 und δ_5 , ohne daß die weitere Zuordnung bisher vorgenommen wurde. Das in Tab. 7 zusammengefaßte Massenspektrum von 7 zeigt einen eindeutigen Fragmentierungsverlauf (Schema 2).

Schema 2



Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP-60 und WP-80 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte beziehen sich auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren, die $\delta(^1\text{H})$ -Werte auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. – Massenspektren: Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711.

2-(Diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2,-diazaphosphetidin-4-on (1): 12.2 g (0.138 mol) *N,N'*-Dimethylharnstoff und 32.5 g (0.132 mol) Tris(diethylamino)phosphan werden unter Luftausschluß in einem Reaktionskolben, der mit einem kurzen Liebigkühler ausgestattet ist, erhitzt. Bei 100°C tritt Homogenisierung des Gemisches ein, bei 145°C beginnt Diethylamin abzudestillieren. Die Reaktion ist nach 90 min und einer Endtemperatur von 160°C beendet. Es werden 16 g Diethylamin aufgefangen. Die Destillation des Reaktionsgemisches i. Ölpumpenvak. liefert 21.35 g farbloses 1, das noch durch geringe Mengen Tris(diethylamino)phosphan verunreinigt ist. Eine weitere, fraktionierende Destillation ergibt 16.2 g (63%) reines 1. Sdp. 66°C/0.3 Torr (Lit.⁹) 86.5°C/0.55 Torr).

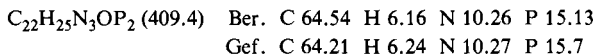
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OP}$ (189.2) Ber. C 44.44 H 8.52 N 22.21 P 16.37

Gef. C 44.31 H 8.96 N 22.31 P 16.2

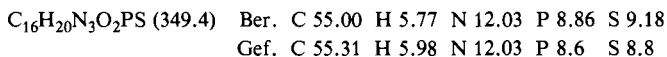
Phenylphosphonsäuredianilid: Zu einer Lösung von 126.34 g (1.357 mol) frisch destilliertem Anilin in 900 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren und Kühlen innerhalb von 2 h 58.87 g (0.302 mol) Phenylphosphonsäuredichlorid in 100 ml wasserfreiem Benzol zutropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden die festen Bestandteile auf einer Porzellanfilternutsche vom Lösungsmittel befreit, zweimal mit je 100 ml Benzol gewaschen und getrocknet. Anschließend löst man den Filterkuchen in 1500 ml Methanol und läßt zur klaren Lösung während 3 h 500 ml destilliertes Wasser zutropfen. Nach 12 h wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen und bei 100°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 68.53 g (74%), Schmp. 214°C (Lit.¹³) 213–214°C).

4-(Diethylamino)-1,2,3-triphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-oxid (3): 5.51 g (17.87 mmol) Phenylphosphonsäuredianilid werden unter Luftausschluß in einem Reaktionskolben mit 4.42 g (17.87 mmol) Tris(diethylamino)phosphan vereinigt. Unter Rühren wird das Substanzgemisch auf 165°C erwärmt. Bei dieser Temperatur entsteht eine homogene Schmelze, gleichzeitig beginnt

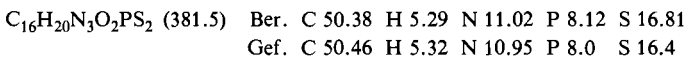
Diethylamin abzudestillieren. Nach 90 min und einer Endtemperatur von 180°C wird die Reaktion abgebrochen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird zweimal aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle werden auf einer Glasfritte gesammelt, mehrmals mit kleinen Portionen Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Schmp. 156–157°C. Ausb. 4.68 g (64%).



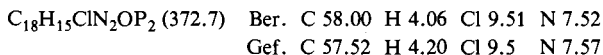
3-(Diethylamino)-2,4-diphenyl-1,2,4,3-thiadiazaphosphetidin-1,1-dioxid (4): 2.39 g (9.63 mmol) *N,N'*-Diphenylsulfamid^{14,15}) und 2.38 g (9.67 mmol) Tris(diethylamino)phosphan werden unter Luftausschluß in einem Reaktionskolben unter Rühren auf 100°C erhitzt. Entstehendes Diethylamin destilliert durch einen aufgesetzten Kühler ab und kann aufgefangen werden. Nach einer Reaktionszeit von 90 min bei 100°C ist die Umsetzung beendet. Das Reaktionsgemisch erstarrt beim Abkühlen zu einem gelblichen Kristallbrei, der in einem Ether/Pentan-Gemisch aufgenommen wird. Bei -20°C kristallisiert 4 in Form feiner Nadeln aus, die mittels einer geschlossenen Glasfritte von der Mutterlauge abgetrennt, zweimal mit -20°C kaltem Ether/Pentan-Gemisch gewaschen und getrocknet werden. Schmp. 94–95°C. Ausb. 1.75 g (52%).



3-(Diethylamino)-2,4-diphenyl-1,2,4,3-thiadiazaphosphetidin-1,1-dioxid-3-sulfid (5): Eine Mischung aus 0.93 g (2.7 mmol) 4, 0.09 g (2.7 mmol) Schwefel und 10 ml wasserfreiem Benzol wird unter Luftausschluß 6 Tage zum Sieden erhitzt. Danach wird auf die Hälfte eingengt. Im Kühlschrank bilden sich fast farblose Nadeln, die auf einer Glasfritte gesammelt, mit wenig Cyclohexan gewaschen und getrocknet werden. Schmp. 89–91°C. Ausb. 0.32 g (31%).



4-Chlor-1,2,3-triphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-oxid (7): 0.96 g (2.34 mmol) 3 werden bei Raumtemp. unter Luftausschluß in 2.83 g (20.7 mmol) PCl_3 gelöst. Nach 2 h wird überschüssiges PCl_3 und gebildetes $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Wasserstrahlpumpenvak. und Ölpumpenvak. entfernt. Der farblose Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Die feinen Nadeln von 7 werden auf einer Glasfritte gesammelt, zweimal mit absol. Benzol gewaschen und getrocknet. Schmp. ca. 112°C (Zers.). Ausb. 0.27 g (31%).



¹⁾ V. Mittel.: E. Fluck, H. Richter, H. Riffel und H. Hess, Phosphorus Sulfur, im Druck.

²⁾ O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 392 (1980).

³⁾ W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, Chem. Ber. 111, 1180 (1978), und dort zitierte Literatur.

⁴⁾ W. Zeiß, Habilitationsschrift, Univ. München 1979.

⁵⁾ Vgl. E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 10, S. 193, John Wiley, New York 1980.

⁶⁾ H. Richter, E. Fluck, H. Riffel und H. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. 486, 177 (1982).

⁷⁾ S. Kleemann, E. Fluck und W. Schwarz, Phosphorus Sulfur 12, 19 (1981).

⁸⁾ E. Fluck und H. Richter, Proceedings of the '81 International Conference on Phosphorus Chemistry, ACS, Symp. Ser. 171, 283 (1981).

⁹⁾ M. Bermann und J. R. Van Wazer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 813.

¹⁰⁾ J. Devillers, M. Willson und R. Burgada, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4670.

¹¹⁾ R. Burgada, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 136.

¹²⁾ S. Kleemann und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 187 (1980).

¹³⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, S. 539, Thieme, Stuttgart 1964.

¹⁴⁾ R. Ohme und H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968).

¹⁵⁾ R. Sowada, J. Prakt. Chem. 20, 310 (1963).