

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE IV Synthese und Struktur von 1.3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1.3.2.4-diaza- λ^5, λ^3 -diphosphetidin

Stephan Kleemann^a; Ekkehard Fluck^a; Wolfgang Schwarz^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Kleemann, Stephan, Fluck, Ekkehard and Schwarz, Wolfgang (1981) 'ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE IV Synthese und Struktur von 1.3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1.3.2.4-diaza- λ^5, λ^3 -diphosphetidin', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 1, 19 – 25

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108078286

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108078286>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE IV Synthese und Struktur von 1.3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1.3.2.4-diaza- λ^5, λ^3 -diphosphetidin

STEPHAN KLEEMANN, EKKEHARD FLUCK
und WOLFGANG SCHWARZ

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

(Received June 1, 1981)

Synthesis, properties and nmr spectra of the title compound are reported. The bonding properties are discussed.

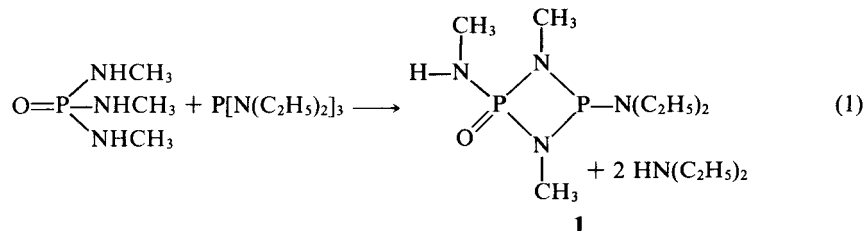
Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren der Titelverbindung werden mitgeteilt. Die Bindungseigenschaften sind diskutiert.

EINLEITUNG

Durch Umsetzung von Phosphorsäurediethylesteramid mit Tris(diethylamino)phosphan gelang uns erstmals die Darstellung eines Diazadiphosphetidins, das an den Stickstoffatomen Phosphorylgruppen trägt.¹ Wie dieser, aber auch andere Versuche² ergaben, reagiert Tris(diethylamino)phosphan leicht mit primären oder sekundären Aminen unter Abspaltung von Diethylamin und ist bei Verwendung geeigneter Amine ein zweckmäßiges Reagenz für die Synthese von Heterocyclen.

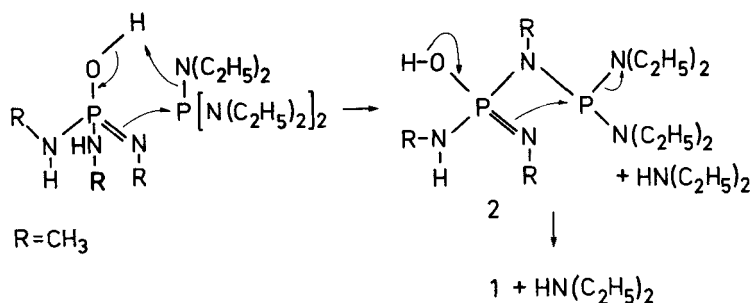
A. Synthese und Eigenschaften von 1.

Werden äquimolare Mengen von Phosphorsäure-tris(methylamid)³ und Tris(diethylamino)phosphan vereinigt, so reagiert das Reaktionsgemisch sowohl in einem hochsiedenden Lösungsmittel als auch ohne Reaktionsmedium zu einem undefinierten Produkt, bei dem es sich aufgrund seines Lösungsverhaltens als auch seines unstrukturierten ³¹P-NMR-Spektrums um einen polymeren Stoff handelt. Alle Versuche wurden so durchgeführt, daß das bei der Umsetzung gebildete Diethylamin bei ca. 80°C und 500 Torr aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Läßt man unter den gleichen Bedingungen Phosphorsäure-tris(methylamid) jedoch mit überschüssigem Tris(diethylamino)phosphan reagieren, so bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute nach Gl. (1) die Titelverbindung 1:



Es ist lediglich darauf zu achten, daß die Reaktion auf der Stufe des Diazadi-phosphetidins zum Stillstand gebracht wird, da dieses an der Methylaminogruppe mit Tris(diethylamino)phosphan weiterreagieren kann. Über das daraus resultierende Produkt wird an anderer Stelle berichtet werden. Die Bildung von **1** bzw. die Weiterreaktion kann jedoch durch eine wiederholte Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches leicht verfolgt und die Reaktion zum richtigen Zeitpunkt abgebrochen werden.

Die Bildung des viergliedrigen Rings läuft nach Erkenntnissen, die wir bei anderen Untersuchungen gewonnen haben⁴ in zwei Stufen ab. Der erste Schritt besteht im Angriff des Diamids aus der Enol-Form heraus am Phosphoratom des Phosphans. Er kann über einen Sechsring-Übergangszustand ablaufen und führt zur Bildung von **2**. Der zweite Schritt führt durch einen intramolekularen, nukleophilen Angriff von **2**, wiederum von der Enol-Form aus, am Phosphor(III)-Atom unter erneuter Abspaltung von Diethylamin zum Ringschluß.



Dieser Mechanismus erklärt, daß nicht enolisierbare Verbindungen mit Tris(diethylamino)phosphan keine viergliedrigen Ringe bilden, während Sulfamide oder Harnstoffe, bei denen sich vergleichbare tautomere Formen bilden können, analoge Ringschlußreaktionen erlauben.

Die Verbindung **1** kristallisiert beim Erkalten der Reaktionsmischung in Form langer, transparenter Nadeln aus. Sie ist in allen gängigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wurde aus wenig n-Pentan durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels umkristallisiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht nach ^1H -Breitbandentkopplung aus zwei Dubletts gleicher Intensität. Die chemischen Verschiebungen der Phosphor(V)- bzw. Phosphor(III)-Atome in **1** betragen $\delta_1 = 17,5$ ppm bzw. $\delta_2 = 87,6$ ppm. Die Kopplungskonstante $^2J(\text{PP})$ wurde zu 7,5 Hz bestimmt.

Das in Abbildung 1 wiedergegebene, in d_6 -Benzol aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **1** ist im Einklang mit der angegebenen Struktur. Bei der niedrigsten Feldstärke erscheint das breite Signal des an Stickstoff gebundenen Protons mit einer Verschiebung von $\delta_1 = 5,22$ ppm. Das Multipllett mit dem Zentrum bei $\delta_2 = 3,25$ ppm ist von den Methylenprotonen verursacht, die mit den Protonen der Methylgruppen und dem Phosphor(III)-Kern koppeln. Die Protonen der an die endocyclischen Stickstoffatome gebundenen Methylgruppen erzeugen wegen der Kopplung mit den beiden Phosphorkernen ein Dublett von Dubletts mit einer Verschiebung von $\delta_3 = 2,52$ ppm. Da dem ^{31}P -NMR-Spektrum keine Kopplungskonstanten $^3J(\text{PNCH})$ entnommen werden konnten, können die einzelnen Kopplungskonstanten nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Aufgrund von Vergleichen halten wir es jedoch für wahrscheinlich, daß die größere Kopplungskonstante von $^3J(\text{HCNP}) = 13,5$ Hz der Kopplung mit dem Phosphor(V)-Kern und die

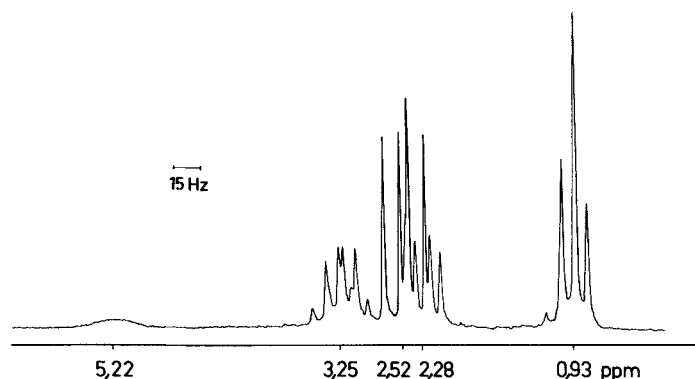


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektrum von 1.3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1.3.2.4-diaza- λ^5, λ^3 -diphosphetidin **1** in d_6 -Benzol.

kleinere Kopplungskonstante von $^3J(\text{HCNP}) = 9,0$ Hz der Kopplung mit dem Phosphor(III)-Kern zuzuordnen ist. Das Signal der Protonen der am sekundären Stickstoffatom des Moleküls gebundenen Methylgruppen zeigt eine Verschiebung von $\delta_4 = 2,28$ ppm. Es ist durch Kopplung mit dem Phosphor(V)-Kern zunächst in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HCNP}) = 14,4$ Hz aufgespalten. Die Komponenten des Dubletts sind ihrerseits wegen der weiteren Kopplung mit dem am Stickstoffatom direkt gebundenen Proton wieder in Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J(\text{HCNH}) = 5,5$ Hz aufgespalten. Als letzte Signalgruppe erscheinen die Methylprotonen der Diethylaminogruppen mit einer Verschiebung von $\delta_5 = 0,93$ ppm. Sie sind durch Kopplung mit den Methylprotonen in ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von 7,2 Hz aufgespalten.

Tabelle I gibt einen Auszug aus dem Massenspektrum der Verbindung **1** wieder. Das dem Molekülion entsprechende Signal tritt mit verhältnismäßig großer Intensität auf. Es gibt keinen Hinweis, daß eine Ringspaltung in zwei Fragmente eintritt.

B. Strukturbestimmung

Die aufgrund der NMR-Spektren vorgeschlagene Struktur von **1** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die dafür benötigten Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer n-Pentan-Lösung bei Zimmertemperatur gezüchtet. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 mit zwei

TABELLE I

Auszug aus dem Massenspektrum von **1** (Rel. Intensität > 4%, $m/e \geq 60$)

| m/e | I_{rel} in % | Fragmente |
|-------|-----------------------|--|
| 238 | 20 | M^+ |
| 167 | 47 | $[\text{M} - \text{N}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4]^+$ |
| 166 | 100 | $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$; $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CH}_3]^+$ |
| 139 | 13 | $[\text{M} - 2 \text{ N}, 2 \text{ C}_2\text{H}_4, \text{CH}_3]^+$ |
| 121 | 7 | $[\text{M} - \text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{NHCH}_3, \text{CH}_3]^+$ |
| 107 | 6 | $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{NHCH}_3, \text{NCH}_3]^+$; $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, 2 \text{ CH}_3, \text{NCH}_3]^+$ |
| 90 | 6 | $[\text{HP}(\text{NCH}_3)_2]^+$ |
| 73 | 5 | $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ |
| 60 | 18 | $[\text{PNCH}_3]^+$ |

TABELLE II
Kristalldaten von 1

| | |
|--|---|
| Formel | C ₇ H ₂₀ N ₄ OP ₂ |
| Formelgewicht | 238,212 |
| Elementarzelle | triklin |
| Raumgruppe | P1 |
| a [pm] | 651,9(1)† |
| b [pm] | 1337,4(3) |
| c [pm] | 816,5(2) |
| α [°] | 106,86(2) |
| β [°] | 94,04(2) |
| γ [°] | 106,26(2) |
| V [pm ³] | 645,05 × 10 ⁶ |
| ρ _{pyk.} [g/cm ³] | 1,2 |
| ρ _{röntg.} [g/cm ³] | 1,226 |
| Z | 2 |

† Zahlenwerte in Klammern geben in dieser und den folgenden Tabellen die Standardabweichung bezogen auf die letzten Dezimalen an.

Molekülen in der Elementarzelle. Die röntgenographische Untersuchung der Kristalle erfolgte bei ca. -100°C. Die Kristalldaten sind in Tabelle II zusammengefaßt. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP⁵ verwendet. Die Struktur wurde unter Einbeziehung der Wasserstoffatome bis zu einem R-Wert von 0,048 verfeinert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$).

In Tabelle III sind die Ortsparameter und isotropen Temperaturfaktoren zusammengefaßt. Die Tabellen IV und V verzeichnen die Bindungslängen und -winkel in 1. Die Bezeichnungen der Atome in den Tabellen und Abbildungen stimmen überein.

Die Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren, der anisotropen Temperaturparameter sowie der Lagen der H-Atome sind auf Anfrage erhältlich.

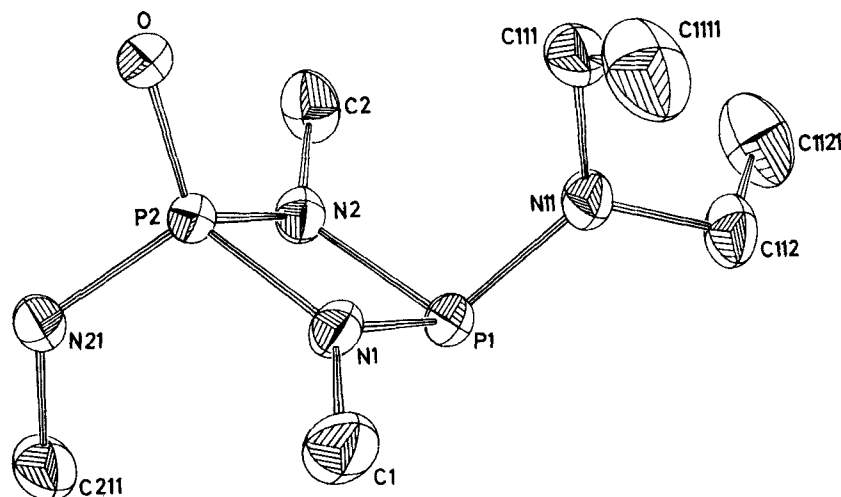


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von 1,3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1,3,2,4-diaza-λ⁵,λ³-diphosphetidin 1.

TABELLE III

Ortsparemeter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2)

| Atom | x/a(σ) | y/b(σ) | z/c(σ) | U(σ) |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| P1 | 1121(1) | 1915(1) | 1829(1) | 263(3) |
| P2 | 3325(1) | 3552(1) | 1003(1) | 242(3) |
| N1 | 1732(3) | 3320(2) | 2439(3) | 276(9) |
| N2 | 2750(3) | 2190(2) | 309(3) | 271(9) |
| C1 | 625(5) | 4015(3) | 3495(5) | 397(14) |
| C2 | 4074(5) | 1534(3) | -502(4) | 402(14) |
| N11 | 2627(3) | 1665(2) | 3292(3) | 304(10) |
| C111 | 4818(4) | 2390(2) | 4167(4) | 379(13) |
| C1111 | 4794(7) | 3159(3) | 5939(5) | 545(18) |
| C121 | 1727(5) | 709(2) | 3840(4) | 376(13) |
| C1211 | 2644(7) | -220(3) | 3117(5) | 592(20) |
| O | 5641(3) | 4225(1) | 1560(2) | 311(9) |
| N21 | 2176(3) | 4023(2) | -301(3) | 324(10) |
| C211 | -73(5) | 3505(3) | -1189(5) | 442(15) |

TABELLE IV

Bindungsabstände (in pm) in **1**

| | | | |
|--------|----------|------------|----------|
| P1—N1 | 171,7(2) | N1—C1 | 145,8(4) |
| P1—N2 | 174,2(2) | N2—C2 | 145,6(4) |
| P1—N11 | 165,9(3) | N11—C111 | 147,3(3) |
| P2—N1 | 170,0(2) | N11—C112 | 145,9(4) |
| P2—N2 | 166,5(2) | C111—C1111 | 151,7(5) |
| P2—O | 148,3(2) | C112—C1121 | 151,3(6) |
| P2—N21 | 162,2(3) | N21—C211 | 146,5(4) |

TABELLE V

Bindungswinkel (in $^\circ$) in **1**

| | | | |
|-----------|----------|----------------|----------|
| N1—P1—N2 | 80,1(1) | P1—N1—C1 | 128,6(2) |
| N1—P1—N11 | 106,1(1) | P2—N1—C1 | 130,2(2) |
| N2—P1—N11 | 106,4(1) | P1—N2—P2 | 97,3(1) |
| N1—P2—N2 | 84,0(1) | P1—N2—C2 | 125,4(2) |
| N1—P2—O | 121,3(1) | P2—N2—C2 | 128,9(2) |
| N1—P2—N21 | 109,0(1) | P1—N11—C111 | 123,9(2) |
| N2—P2—O | 117,5(1) | P1—N11—C112 | 119,4(2) |
| N2—P2—N21 | 113,9(1) | C111—N11—C112 | 116,7(3) |
| O—P2—N21 | 109,3(1) | N11—C111—C1111 | 112,0(3) |
| P1—N1—P2 | 98,5(1) | N11—C112—C1121 | 113,5(3) |
| | | P2—N21—C211 | 123,7(2) |

Das wesentlichste Strukturmerkmal ist der innerhalb der Fehlergrenzen ebene, alternierend aus Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebaute viergliedrige Ring. Die Abweichungen von der durch die Atome P1, P2, N1 und N2 gelegten besten Ebene in [pm] sind in Abbildung 3 dargestellt.

Die endocyclischen Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen zwischen den Phosphor(V)- und Phosphor(III)-Atomen einerseits und den Stickstoffatomen andererseits zeigen erhebliche Unterschiede. Erstere sind gegenüber den letzteren und ganz allgemein Phosphor-Stickstoff-Bindungen in Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetidinen stark

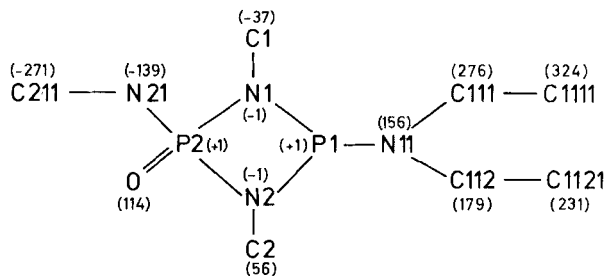


ABBILDUNG 3 Abweichungen (in pm) einzelner Atome von einer durch die Atome P1, P2, N1 und N2 gelegten Ebene.

verkürzt (vgl. z.B.^{1,6-11}). Obwohl auch in den Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetiden $d_{\pi-p_{\pi}}$ -Bindungen angenommen werden, scheinen sie in den P(V)-N-Bindungen erheblich verstärkt zu sein. Im Einklang damit findet man für die exocyclische P=O-Bindung eine gegenüber dem häufig beobachteten P=O-Abstand von etwa 140 pm vergrößerte Bindungslänge von 148,3 pm, was einem π -Bindungsgrad der P=O-Bindung von etwa 2/3 entspricht.¹²

EXPERIMENTELLER TEIL

Die kristallographischen Messungen an den in Glaskapillaren eingeschmolzenen Kristallen erfolgten auf einem rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2₁ mit MoK α -Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmsystem X-Ray 76¹³ auf den Rechenanlagen CDC 6600 und CYBER 174 der Universität Stuttgart durchgeführt. Zur Berechnung der Strukturfaktoren aus Parametergleichungen wurden die Werte von Cromer und Mann¹⁴ verwendet.

Die ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren, die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Das Massenspektrum wurde mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, aufgenommen.

1,3-Dimethyl-2-methylamino-4-diethylamino-2-oxo-1,3,2,4-diazaphosphorin, **1**: Die Ausgangsmaterialien Phosphorsäure-tris(methylamid)³ und Tris(diethylamino)phosphan¹⁵ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

6,00 g (0,04 mol) Phosphorsäure-tris(methylamid) und 28,0 g (0,16 mol) Tris(diethylamino)phosphan werden gemischt und bei einem Druck von 500 Torr auf 80°C erwärmt. Wie sich mit Hilfe des ³¹P-NMR-Spektrums verfolgen läßt, ist die Umsetzung nach 1,75 Stdn. zu mehr als 90% im Sinne der Bildung von **1** verlaufen. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung kristallisiert **1** in Form langer Nadeln aus, die auf einer Glasfritte gesammelt und aus sehr wenig n-Pentan umkristallisiert werden. Schmelzpunkt 83,5°C. Ausbeute: 5,95 g, d.s. 57,1% d. Th..

| | | | | | | | | | | | |
|---|------|---|--------|---|-------|---|--------|---|-------|---|-------|
| C ₇ H ₂₀ N ₄ OP ₂ (238,2) | Ber. | C | 35,29; | H | 8,46; | N | 23,52; | O | 6,73; | P | 26,00 |
| | Gef. | C | 35,14; | H | 8,63; | N | 23,65; | O | — | P | 25,82 |

LITERATUR

1. H. Richter, E. Fluck, H. Riffel und H. Hess, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
2. vgl. z.B. O. J. Scherer und G. Schnabl, *Angew. Chem.*, **88**, 845 (1976); *Chem. Ber.* **109**, 2996 (1976); *Z. Naturforsch.*, **31b**, 142 (1976).
3. E. Fluck und S. Kleemann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **461**, 187 (1980).
4. H. Richter und E. Fluck, unveröffentlichte Ergebnisse.
5. C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965.

6. S. Pohl, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 256 (1979).
7. E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.*, **88**, 305 (1976).
8. W. Schwarz, H. Hess und W. Zeiß, *Z. Naturforsch.* **33b**, 723 (1978).
9. K. W. Muir und J. F. Nixon, *Chem. Comm.*, **1971**, 1405.
10. K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 259.
11. R. Keat, A. N. Keith, A. Macphee, K. W. Muir und D. G. Thompson, *Chem. Comm.*, **1978**, 372.
12. E. Fluck in Themen zur Chemie des Phosphors, herausgeg. von E. Fluck u. K. Maas, Uni-Taschenbuch 292, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1973, S.44.
13. J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, "X-Ray 76", Computer Science Center, University of Maryland, Maryland, USA.
14. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321 (1968).
15. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **326**, 169 (1902).