

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen. XXVII¹⁾

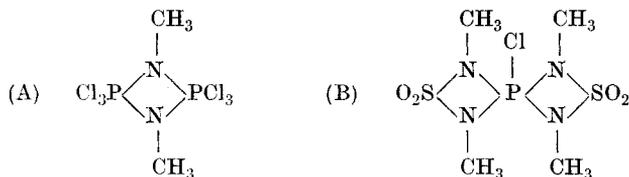
Über neue viergliedrige Ringsysteme mit Stickstoff, Phosphor und Schwefel im Ring

VON MARGOT BECKE-GOEHRING UND HANS-JÜRGEN WALD

Professor Robert Juza zum 65. Geburtstag am 8. Dezember 1969 gewidmet.

Inhaltsübersicht

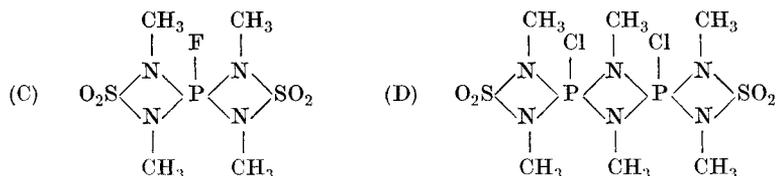
Bei der Umsetzung von N, N'-Dimethylsulfamid mit PCl₅ entsteht in guter Ausbeute Verbindung A. Führt man die Umsetzung in Gegenwart einer Base (Pyridin) aus, so kann die gut kristallisierende Verbindung B hergestellt werden.



In A und B wird die Anwesenheit von Phosphor der Koordinationszahl 5 durch das ³¹P-KMR-Spektrum nachgewiesen.

B läßt sich mit AgF praktisch quantitativ zu C fluorieren.

B bildet ein 1:1-Addukt mit TiCl₄ sowie 1:2-Addukte mit SbCl₅ und BCl₃. Mit Ameisensäure entsteht aus B Bis(N, N'-dimethylsulfamido)-phosphorsäure und mit Äthano der entsprechende Ester. A reagiert mit weiterem N, N'-Dimethylsulfamid zu D.



Abstract

Interaction between N, N'-dimethylsulphamide and PCl₅ yields the compound A (formula see above); in the presence of pyridine, however, the well-crystalline compound B

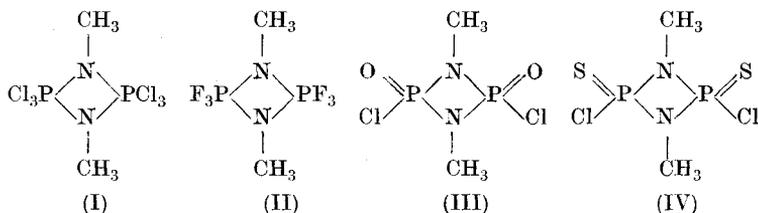
¹⁾ XXVI. Mitteilung: M. BECKE-GOEHRING u. H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 185 (1969).

is obtained. According to their ^{31}P -NMR spectra both A and B contain fivecoordinated phosphorus.

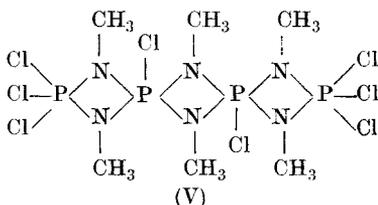
B forms with TiCl_4 a 1 : 1 adduct, with SbCl_5 and BCl_3 1 : 2 adducts, and is almost quantitatively fluorinated by AgF to form compound C. Formic acid converts B to bis (N, N'-dimethylsulphamido)-phosphoric acid, and with ethanol B forms the respective ethyl ester.

Compound A reacts with further N, N'-dimethylsulfamide to yield D.

Es hat sich gezeigt, daß es leicht gelingt, viergliedrige Ringsysteme herzustellen, die Stickstoff und Phosphor im Ring enthalten. So konnte I durch Umsetzung von Monomethylamin mit PCl_5 gewonnen²⁾ und die Struktur aufgeklärt werden³⁾. Auch das entsprechende Fluorid (II)⁴⁾ wurde dargestellt wie auch Ringverbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 4, wie z. B. III und IV⁵⁾.



Neben diesen einfachen viergliedrigen Ringen war eine Substanz (V) dargestellt worden, bei der drei viergliedrige Ringe miteinander verknüpft sind⁶⁾:



Wir¹⁾ konnten zeigen, daß auch viergliedrige Ringsysteme mit Phosphor Stickstoff und Schwefel als Ringglieder existieren. Sowohl das einfach vier-

²⁾ Literatur hierzu vgl. M. BECKE-GOEHRING, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 207 (1968).

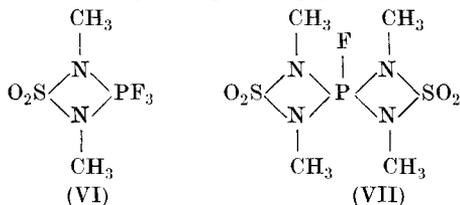
³⁾ H. HESS u. D. FORST, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 240 (1966).

⁴⁾ R. SCHMUTZLER, Angew. Chem. **77**, 530 (1965); Chem. Commun. **2**, 19 (1965); E. S. KOZLOW u. B. S. DRACH, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **36**, 760 (1966).

⁵⁾ Vgl. M. BECKE-GOEHRING, L. LEICHNER u. B. SCHARF, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 154 (1966); J. WEISS u. G. HARTMANN, Z. Naturforsch. **21b**, 891 (1966); M. GREEN, R. N. HASZELDINE u. G. S. A. HOPKINS, J. chem. Soc. [London] **1966**, 1766.

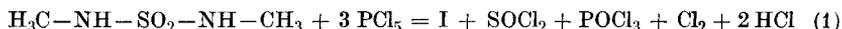
⁶⁾ M. BECKE-GOEHRING, L. LEICHNER u. B. SCHARF, l. c.⁵⁾; J. WEISS u. G. HARTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 152 (1967).

gliedrige Ringsystem VI wie auch das Ringsystem VII wurden hergestellt, bei dem zwei viergliedrige Ringsysteme miteinander verknüpft sind.

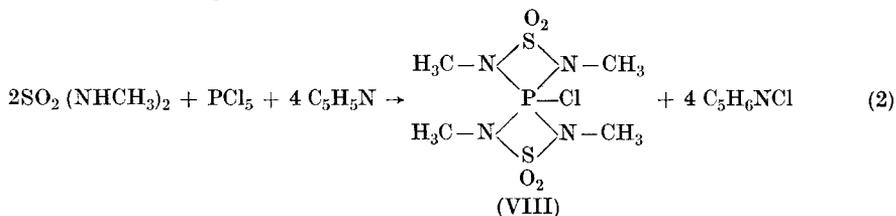


Hier beschäftigten uns die Fragen, ob es noch weitere viergliedrige Ringe, die Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten, gibt und wie sich derartige viergliedrige Ringsysteme chemisch verhalten.

Bei der Reaktion von einem Mol $\text{N,N}'$ -Dimethylsulfamid mit zwei Molen PCl_5 entstand in 46%iger Ausbeute die Verbindung I. Die Umsetzung verläuft im wesentlichen nach der Bruttogleichung (1).



Anders verläuft die Reaktion zwischen $\text{N,N}'$ -Dimethylsulfamid und PCl_5 , unter Zusatz einer Base, wie z. B. Pyridin. Hier entsteht neben I auch die Verbindung VIII nach der Reaktion (2):



VIII ist eine farblose, gut kristallisierte Substanz, die unter Zersetzung bei 170–171,5 °C schmilzt. Bei 0,6 Torr und 110–120 °C kann man sie unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Sie ist schwach hygroskopisch und reagiert mit Wasser und mit Alkoholen heftig. Sehr gut löslich ist sie in Methylenechlorid, gut in Benzol, Toluol, 1,2-Dichloräthan und Tetrachloräthan, schwer in Petroläther und Cyclohexan.

Zur Aufklärung der Struktur von VIII wurde das ^{31}P -KMR-Spektrum in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel aufgenommen. Es ergab sich eine chemische Verschiebung (gegen 85%ige Phosphorsäure als äußeren Standard) von $+86,0 \pm 0,5$ ppm.

Aus dieser chemischen Verschiebung geht eindeutig hervor, daß es sich bei VIII um eine Verbindung mit einem Phosphoratom der Koordinationszahl 5 handelt. Dieses Phosphoratom ist stärker abgeschirmt als im PCl_5 , das eine chemische Verschiebung von $+80,0$ ppm aufweist⁷⁾.

⁷⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Heidelberg 1963.

Untersuchte man das KMR-Spektrum bei hoher Auflösung, so erwies sich das Signal bei + 86,0 ppm als ein Multiplett. Dies kommt durch Kopplung des Phosphorkerns mit den 12 Protonen der Methylgruppen zustande. Theoretisch wäre ein Multiplett aus 13 Linien zu erwarten mit einem Flächenverhältnis von 1:12:66:220:495:792:924:792:495:220:66:12:1; es konnten von uns aber nur die neun intensivsten Linien beobachtet werden. Für die Spin-Spin-Kopplung ergibt sich aus der Aufspaltung eine Kopplungskonstante von $J_{31\text{P}^1\text{H}} = 16,7$ Hz.

Das ^1H -KMR-Spektrum von VIII wurde in CHCl_3 als Lösungsmittel und mit Tetramethylsilan als äußerem Standard aufgenommen. Es wurden zwei Resonanzmaxima gleicher Intensität mit chemischen Verschiebungen von - 1,395 ppm (167 Hz) und - 1,533 ppm (184 Hz) beobachtet. Es wurde das gleiche Spektrum erhalten, gleichgültig, ob man bei 25 oder bei 140 °C aufnahm. Es wird daher angenommen, daß das Auftreten der beiden Resonanzmaxima durch eine Spin-Spin-Kopplung der Protonen mit dem Phosphorkern zustande kommt. Die Kopplungskonstante beträgt $J_{1\text{H}^{31}\text{P}} = 17$ Hz und steht in sehr guter Übereinstimmung mit der analogen Kopplungskonstanten aus dem ^{31}P -KMR-Spektrum.

Das IR-Spektrum von VIII weist eine stark ausgeprägte Bande bei 1328 cm^{-1} auf und eine noch stärkere Bande bei 1150 cm^{-1} . Diese Banden könnten der asymmetrischen Valenzschwingung bzw. der symmetrischen Valenzschwingung der Sulfonylgruppen zugeordnet werden. Es wurde weiter eine starke Bande bei 1136 cm^{-1} beobachtet, die der asymmetrischen N-S-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Eine mittelstarke Bande bei 1093 cm^{-1} ist sehr wahrscheinlich der symmetrischen N-S-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Es wurden weiter Banden beobachtet bei 1408 cm^{-1} (mittelstark) und bei 1460 cm^{-1} sowie bei 2830 cm^{-1} und bei 2945 cm^{-1} . Diese Banden werden durch die N- CH_3 -Gruppe verursacht.

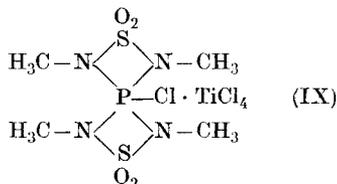
Zur weiteren Sicherung der Konstitution von VIII wurde die Substanz mit AgF umgesetzt. Als wir ein Mol VIII mit zwei Molen AgF 20 Stunden lang in Benzol erhitzen, konnten wir mit 76% Ausbeute die schon früher¹⁾ hergestellte Verbindung VII erhalten. VII wurde durch Analyse, Schmelzpunkt und die kernmagnetischen Resonanzspektren der Fluor- und der Phosphor-Kerne identifiziert. Der leichte und quantitative Übergang von VIII in VII zeigt, daß in beiden Substanzen das gleiche Grundgerüst vorhanden sein muß und erhärtet damit die vorgeschlagene Konstitutionsformel für VIII.

Das ^{31}P -KMR-Spektrum von VII wurde in trockenem Methylenchlorid als Lösungsmittel aufgenommen (85%ige H_3PO_4 als externer Standard). Man erhielt zwei gleichstarke Resonanzmaxima mit chemischen Verschiebungen von + 63,5 ± 0,2 ppm und + 105,7 ± 0,2 ppm. Hier liegt ein Dublett vor mit einer chemischen Verschiebung von + 84,6 ppm und einer Kopplungskonstanten von $J_{31\text{P}^{19}\text{F}} = 1025 \pm 5$ Hz. Die beobachtete Kopplungskonstante entspricht dem, was man für die P-F-Kopplung findet, wenn Fluor direkt an Phosphor gebunden ist⁷⁾.

Das ^{19}F -KMR-Spektrum von VII wurde in trockenem Methylenchlorid als Lösungsmittel aufgenommen. Es wurde gegen CFCl_3 als externer Standard gemessen und auf die Resonanzlinie von Trifluoressigsäure bezogen. Man beobachtete zwei gleichstarke Resonanzsignale bei + 20,7 ± 0,5 ppm und + 2,3 ± 0,5 ppm. Im Falle einer P-F-Kopplung entspricht das einem Dublett mit einer chemischen Verschiebung von + 11,5 ppm und einer Kopplungskonstanten von $J_{19\text{F}^{31}\text{P}} = 1038 \pm 28$ Hz. Der δ_{F} -Wert von + 11,5 ppm und die hohe Kopplungskonstante von 1038 Hz stützen die Annahme, daß in Verbindung VII ebenso wie in Verbindung VIII das Halogenatom äquatorial und nicht axial an dem Phosphoratom gebunden ist, das von fünf Liganden in sehr wahrschein-

lich trigonal-bipyramidalen Anordnung umgeben ist; denn bei Mono- und Difluorphosphoranen nehmen die Fluoratome im allgemeinen axiale Positionen ein⁸⁾ und haben chemische Verschiebungen von -10 bis -75 ppm, während die äquatorial gebundenen Fluoratome (Trifluorphosphorane) chemische Verschiebungen von -10 bis $+16$ ppm aufweisen. Die für VII beobachtete chemische Verschiebung δ_F liegt in dem Bereich für äquatorial gebundene Fluoratome bei einer trigonal-bipyramidalen Anordnung am Phosphor.

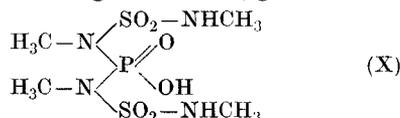
Nicht nur bei der Fluorierung bleibt das Grundgerüst von VIII erhalten, sondern auch bei der Umsetzung mit LEWIS-Säuren, wie $TiCl_4$, $SbCl_5$ und BCl_3 . Mit $TiCl_4$ konnte das Addukt IX erhalten werden:



IX stellt eine schwefelgelbe, schwach hygroskopische Substanz dar, die unter Zersetzung bei $186-189$ °C schmilzt. Die Verbindung ist mäßig in Methylenchlorid und schwer in CCl_4 , Benzol, 1, 2-Dichloräthan und $POCl_3$ löslich. Mit $SbCl_5$ entsteht das farblose Addukt: $VIII \cdot 2 SbCl_5$. Dieses Addukt schmilzt bei 147 °C. Es ist löslich in heißem $CHCl_3$, 1, 2-Dichloräthan, $POCl_3$ und Tetrachloräthan, weniger gut in Methylenchlorid und CCl_4 . Mit BCl_3 bildet sich das Addukt: $VIII \cdot 2 BCl_3$, eine farblose, kristalline Substanz, die in Methylenchlorid und 1,2-Dichloräthan etwas löslich und in Tetrachloräthan, Benzol, CCl_4 und Cyclohexan praktisch unlöslich ist. Bei 90 °C zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung.

Während bei diesen Umsetzungen das Gerüst der beiden miteinander verknüpften viergliedrigen Ringsysteme erhalten bleibt, wird es bei anderen Reaktionen geöffnet:

Bei der Reaktion mit Ameisensäure⁹⁾ erfolgt Hydrolyse unter Bildung der Verbindung X in 55%iger Ausbeute:



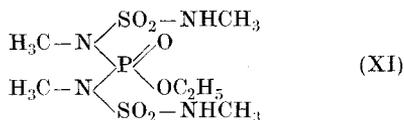
X ist eine starke Säure. In einer 0,01 N äthanolischen Lösung wird bei 25 °C ein Dissoziationsgrad von 0,465 gefunden. pH-Messungen in wäßriger Lösung bei 25 °C ergeben pK_s -Werte, die zwischen 1,85 und 3,0 schwanken (entsprechend einem Dissoziationsgrad von ungefähr 0,9).

⁸⁾ R. F. HUDSON, *Angew. Chem.* **79**, 756 (1967); R. SCHMUTZLER, *Angew. Chem.* **77** 539 (1965).

⁹⁾ Zu solchen Hydrolysereaktionen vgl. W. HAUBOLD u. M. BECKE-GOEHRING, *Z. anorg. allg. Chem.* **352**, 113 (1967).

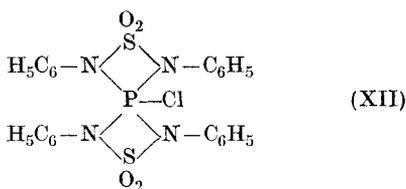
Das ^{31}P -KMR-Spektrum von X in Äthanol als Lösungsmittel ergibt ein Resonanzmaximum bei + 3,7 ppm. Dieser peak kann eindeutig einem Phosphoratom mit der Koordinationszahl 4 zugeordnet werden.

Die Verbindung VIII ergibt mit Äthanol die Verbindung XI, Ester von X:



XI ist farblos, kristallin und nicht hygroskopisch. In Methanol, Äthanol, Acetonitril, Dimethylformamid, Nitromethan, 1,2-Dichloräthan und heißem Tetrachloräthan ist XI gut löslich, weniger gut in Wasser und Äther und unlöslich in CCl_4 und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 107–108 °C. Bei der Bildung von XI aus VIII entsteht gleichzeitig $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, das durch Gaschromatographie nachgewiesen werden konnte.

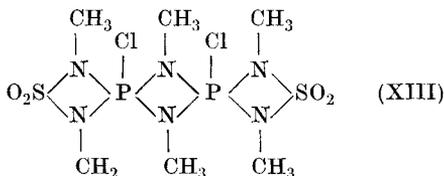
Wir untersuchten nun, ob auch viergliedrige Ringsysteme, die miteinander verknüpft sind und die P, N und S als Ringglieder enthalten, möglich sind, wenn am Stickstoff ein anderer Rest als die CH_3 -Gruppe gebunden ist. Hierzu setzten wir N, N'-Diphenylsulfamid mit PCl_5 im Molverhältnis 2 : 1 um in Gegenwart von Pyridin. Es wurde farbloses, kristallines XII erhalten, das sich bei 185 °C unter Braunfärbung zersetzt.



Wie bereits erwähnt, war es früher gelungen, eine Phosphorstickstoff-Verbindung herzustellen, in der drei viergliedrige Ringsysteme über zwei Phosphoratome miteinander verknüpft sind⁶⁾. Dieser Verbindung, die aus PCl_5 und Monomethylamin erhalten wird, kommt Formel V zu. Wir versuchten, eine analoge Verbindung herzustellen, bei der drei viergliedrige Ringsysteme miteinander verknüpft sind, in denen aber Phosphor teilweise durch Schwefel ersetzt ist.

Bei der Reaktion von Verbindung I mit N, N'-Dimethylsulfamid in Gegenwart von Pyridin und in siedendem Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionsmedium konnte Verbindung XIII erhalten werden. Diese Substanz schmilzt im zugeschmolzenen Rohr bei 220,5–221 °C und kristallisiert in sehr schönen, durchsichtigen, farblosen, quadratischen Prismen mit Kantenlängen bis zu 3 mm; sie ist gut in Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachloräthan aber weniger gut in Benzol, 1,2-Dichloräthan und CCl_4 lös-

lich (Löslichkeit in Chloroform bei 25 °C: 40 mg/ml; Löslichkeit in Tetrachloräthan bei 100 °C: 90 mg/ml).



Die Aufnahme des ^{31}P -KMR-Spektrums der Substanz XIII in Methylenchlorid ergab ein breites Resonanzmaximum mit einer chemischen Verschiebung von $+81,2 \pm 1$ ppm. Dies zeigt, daß die beiden Phosphoratomte in Verbindung XIII chemisch äquivalent sind und daß sie die Koordinationszahl 5 besitzen. Die Breite des peaks kann als Kopplung des Phosphors mit den Methylprotonen gedeutet werden. Bei guter Auflösung wäre eventuell in Multipllett zu erwarten.

Experimentelles

1. Darstellung von $(\text{H}_3\text{CN}-\text{PCl}_3)_2$ (I) aus N, N'-Dimethylsulfamid und PCl_5 : In einem 1000 ml fassenden Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer erhitzt man 12,4 g N, N'-Dimethylsulfamid mit 41,6 g PCl_5 in 500 ml trockenem Benzol 3 Stunden lang zum Sieden. Dabei färbt sich die Lösung allmählich schwach gelb. Anschließend engt man im Vakuum auf 30 ml ein. Verbindung I fällt als weißes, kristallines Produkt aus. Es wird aus CCl_4 umkristallisiert. Fp. 173–176 °C. Ausbeute: 46% d. Th.

2. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCl}$ (VIII): In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension von 124 g N, N'-Dimethylsulfamid in 1 l trockenem CCl_4 und 200 ml Pyridin mit 108 g PCl_5 zur Reaktion gebracht. Es wird langsam unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt und dann 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Während der Reaktion bilden sich zwei Phasen, eine leichtere, gelbe, ölige Phase und die schwerere CCl_4 -Phase. Die noch heiße CCl_4 -Phase wird schnell mit einem Scheidetrichter von der öligen Phase abgetrennt. Aus der öligen Phase fällt beim Erkalten Pyridinhydrochlorid aus und beim Abkühlen der CCl_4 -Phase fällt durch $(\text{H}_3\text{CN}-\text{PCl}_3)_2$ (I) verunreinigtes $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCl}$ (VIII) aus. Nach Umkristallisieren aus CCl_4 und anschließend aus Benzol wird reines $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCl}$ erhalten. Die hygroskopischen, prismatischen Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 170–171,5 °C (unter Zersetzung). Die Ausbeute beträgt 30–35% d. Th.; sie kann durch Einengen des CCl_4 noch erhöht werden. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 sehr gut löslich und gut löslich in Benzol, Toluol, 1,2-Dichloräthan und Tetrachloräthan. In Petroläther und Cyclohexan ist sie schwer löslich.

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{PS}_2$ (310,75)

C: 15,64% (ber.: 15,46); H: 3,90 (3,89); Cl: 11,46 (11,41); N: 17,67 (18,03); O: 20,42 (20,60); P: 9,92 (9,97); S: 20,55 (20,64).

Molekulargewicht (ebullioskopisch in Benzol): 308.

3. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PF}$ (VII): 6,2 g $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCl}$ (VIII) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 800 ml trockenem Benzol gelöst und mit 6 g AgF unter Rühren 20 Stunden lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach trennt man den Rückstand durch Abfiltrieren (G 3-Fritte) unter Feuchtigkeitsausschluß von der Lösung. Die benzolische Lösung wird anschließend im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein

farbloses, noch chloridhaltiges Produkt als Rückstand. Dieses wird mit wenig trockenem Methylenchlorid (20 ml) gut gewaschen. Der Rückstand wird aus Benzol und anschließend aus CCl_4 umkristallisiert. Das nunmehr chloridfreie $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PF}$ schmilzt unter Zersetzung bei 184–188°. Man erhält 4,5 g (76% d. Th.). Die weiße, hygroskopische Substanz ist gut löslich in CH_2Cl_2 und symm. Tetrachloräthan, weniger gut löslich in Benzol und CCl_4 , unlöslich in Petroläther und Cyclohexan.

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{FN}_4\text{O}_4\text{PS}_2$ (294,27)

C: 16,38% (ber.: 16,32); H: 4,27 (4,11); F: 6,05 (6,46); N: 19,29 (19,04); P: 10,61 (10,53); S: 21,69% (21,79); O: 21,71 (21,75) (als Rest).

Molekulargewicht (ebullioskopisch in Methylenchlorid): 286.

4. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL} \cdot \text{TiCl}_4$ (IX): 5 g $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL}$ werden in 150 ml trockenem Benzol gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei Zimmertemperatur langsam 2,5 ml frisch destilliertes TiCl_4 zugetropft. Dabei wird kräftig gerührt. Das ausgefallene gelbe Produkt wird abgefrittet, zweimal mit Benzol gewaschen und 5 Stunden bei 1 Torr und 60 °C getrocknet. Zum Umkristallisieren konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Das schwefelgelbe Produkt beginnt bei 183° zu sintern und schmilzt dann unter Zersetzung von 186–189° C. In CH_2Cl_2 ist die Verbindung etwas löslich. Die Ausbeute beträgt 6,9 g; d. h. 86% d. Th.

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{N}_4\text{O}_4\text{PS}_2\text{Ti}$ (500,43)

C: 10,27% (ber.: C 9,60); H: 3,02 (2,42); Cl: 36,23 (35,42); N: 11,16 (11,19); S: 12,89 (12,81); Ti: 9,76 (9,57).

5. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL} \cdot 2 \text{SbCl}_5$: Zu einer Lösung von 3,1 g $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL}$ in 20 ml trockenem Methylenchlorid werden langsam 2,75 ml frisch destilliertes SbCl_5 zugetropft. Hierbei wird gerührt und unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Das ausgefallene weiße Produkt wird abgefrittet, mit trockenem CCl_4 gewaschen und 5 Stunden bei 60 °C am Hochvakuum getrocknet. Die Verbindung ist in CHCl_3 , 1,2-Dichloräthan, POCl_3 und Tetrachloräthan löslich. Sie kann unter teilweiser Zersetzung aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert werden und kristallisiert daraus in großen, leicht olivfarbenen, verwachsenen Nadeln. Bei 147 °C zersetzt sich die Substanz plötzlich zu einem rotbraunen Öl. Die Ausbeute beträgt 6,3 g (47% d. Th.).

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_{11}\text{N}_4\text{O}_4\text{PS}_2\text{Sb}_2$ (908,75).

C: 5,26% (ber.: C 5,29); H: 1,65 (1,33); Cl: 40,02 (42,91); N: 6,01 (6,16); P: 3,60 (3,41); S: 7,27 (7,06); Sb: 24,02 (26,79).

6. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL} \cdot 2 \text{BCl}_3$: In eine Lösung von 6,2 g $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL}$ in trockenem Methylenchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren gasförmiges BCl_3 eingeleitet. Zu Beginn des Einleitens wird mit CO_2 /Methanol gekühlt. Später wird das Kältebad entfernt und man rührt unter langsamer Erwärmung noch eine Stunde weiter. Das weiße Produkt wird abgefrittet, mit 20 ml trockenem Methylenchlorid gewaschen und 5 Stunden bei 40 °C am Hochvakuum getrocknet. In CH_2Cl_2 und 1,2-Dichloräthan ist die Substanz etwas löslich. Sie ist unlöslich in Benzol, Cyclohexan, CCl_4 und Tetrachloräthan. Die weiße Verbindung beginnt bei 90 °C sich unterm Gasentwicklung zu zersetzen. Die Ausbeute beträgt 6 g (55% d. Th.).

Analyse: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_7\text{N}_4\text{O}_4\text{PS}_2$ (545,06)

C: 9,43% (ber.: C 8,81); H: 2,52 (2,22); B: 3,72 (3,97); Cl: 46,24 (45,53); N: 10,55 (10,28); P: 5,39 (5,68); S: 12,21 (11,78).

7. Darstellung von $(\text{H}_3\text{CHN} - \text{SO}_2 - \text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (X): Zu einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Lösung von 4,65 g $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2)_2\text{PCL}$ in 50 ml trockenem

Methylenchlorid wird unter Rühren langsam eine Lösung von 1,175 ml HCOOH in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Anschließend wird noch 5 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das entstehende CO und HCl wird durch einen trockenen Stickstoffstrom entfernt. Der weiße Rückstand wird abgefrittet, mit heißem 1,2-Dichloräthan gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Die Verbindung ist in Äthanol, Methanol und H₂O gut löslich, mäßig löslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, Aceton, Benzol und Toluol und in symm. Tetrachloräthan, Trichloräthylen, CCl₄ und Petroläther schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 134,5–135 °C. Die Ausbeute beträgt 55% d. Th.

Analyse: C₄H₁₅N₄O₆PS₂ (310,29)

C: 15,64% (ber.: C 15,48); H: 4,63 (4,87); N: 18,18 (18,06); P: 10,57 (9,98); S: 20,63 (20,67); O: 30,35 (30,94) (als Rest).

Molekulargewicht (ebullioskopisch in Äthanol): 227.

pH-Messungen an Lösungen von X in Wasser bei 25 °C:

Csäure (Mol/l)	pH	CH+	K _S	pK _S	α
1,28 · 10 ⁻³	2,90	1,26 · 10 ⁻³	8 · 10 ⁻²	1,10	0,98
9,40 · 10 ⁻⁴	3,03	9,33 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻²	1,85	0,94
1,28 · 10 ⁻⁴	3,90	1,26 · 10 ⁻⁴	0,8 · 10 ⁻²	2,10	0,98
6,45 · 10 ⁻⁵	4,25	5,63 · 10 ⁻⁵	0,4 · 10 ⁻²	3,40	0,88
1,88 · 10 ⁻⁵	4,73	1,87 · 10 ⁻⁵	3,5 · 10 ⁻²	2,46	0,90

8. Darstellung von (H₃CHN—SO₂—NCH₃)₂P(O)OC₂H₅ (XI): Zu einer mit CO₂/Methanol gekühlten Lösung von 6,2 g (SO₂(NCH₃)₂)₂P(O)Cl (VIII) in 100 ml trockenem CH₂Cl₂ wird unter Feuchtigkeitsausschluß langsam eine Lösung von 3,35 ml C₂H₅OH in 50 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Danach wird das Kältebad entfernt und man rührt unter langsamer Erwärmung noch 5 Stunden weiter. Beim Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein weißes, kristallines Produkt zurück, das aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert wird. Die Verbindung kristallisiert oft erst nach Tagen in großen Kristallen. Sie ist in Methanol, Äthanol, Acetonitril, Dimethylformamid, Nitromethan, 1,2-Dichloräthan und heißem Tetrachloräthan gut löslich, weniger gut löslich in H₂O und Äther und in CCl₄ und Petroläther schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 107–108 °C. Die Ausbeute beträgt 58% d. Th. Analyse: C₆H₁₉N₄O₆PS₂ (338,34)

C: 21,81% (ber.: C 21,30); H: 5,94 (5,66); N: 16,39 (16,56); P: 9,28 (9,15); S: 19,25 (18,96) O: 27,33 (28,37) (als Rest).

Molekulargewicht (ebullioskopisch in Benzol): 314.

Das ³¹P—KMR-Spektrum von X wurde in Äthanol als Lösungsmittel aufgenommen. Es wurde eine chemische Verschiebung von +3,7 ppm beobachtet. Bei dem Äthylester zeigte sich in Methylenchlorid als Lösungsmittel eine chemische Verschiebung von 0 ± 0,5 ppm und in äthanolischer Lösung eine chemische Verschiebung von +3,3 ppm. Das ¹H—KMR-Spektrum von XI wurde in Chloroform aufgenommen. Die folgenden Signale wurden registriert und durch Integration der Flächen ihre Intensitäten bestimmt:

A 2 Protonen bei -2,675 ppm (unaufgelöstes Multiplett)

B 2 Protonen bei -2,150 ppm (Pentett)

C 6 Protonen bei -1,580 ppm (Dublett)

D 6 Protonen bei -1,422 ppm (Dublett)

E 3 Protonen bei -0,706 ppm (Triplett).

Der breite peak bei -2,675 ppm dürfte den beiden N—H-Protonen (A) zuzuordnen sein.

Das Pentett bei $-2,150$ ppm kommt wahrscheinlich durch Überlagerung zweier Quartetts zustande. Diese können den beiden Methylenprotonen B zugeordnet werden. Durch Kopplung mit den benachbarten Methylprotonen E entsteht ein Quartett, das durch weitere Kopplung mit dem Phosphor in zwei Quartetts aufgespalten wird. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz und $J_{\text{H-3P}} = 7$ Hz. Die beiden Dubletts bei $-1,580$ ppm und bei $-1,422$ ppm können den Protonen der an Stickstoff gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden. Die 6 C-Protonen koppeln mit den A-Protonen zu einem Dublett, und das Signal der 6 D-Protonen kann durch den Phosphorkern ebenfalls in ein Dublett aufgespalten werden. Welches Dublett von den C- bzw. D-Protonen stammt, kann nicht entschieden werden. Die Kopplungskonstanten sind

$$J(-1,58 \text{ ppm}) = 8 \text{ Hz} \quad \text{und} \quad J(-1,422 \text{ ppm}) = 4,5 \text{ Hz.}$$

Das Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $-0,706$ ppm kann man den Methylenprotonen (E) der Äthoxygruppe zuordnen. Durch Kopplung dieser Protonen mit den Methylenprotonen (B) erfolgt Aufspaltung in das Triplett. Dieses Triplett wird durch den Phosphorkern über eine Longrangekopplung nochmals aufgespalten. Die Kopplungskonstanten sind: $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz und $J_{\text{H-3P}} = 0,9$ Hz.

9. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NC}_6\text{H}_5)_2)_2\text{PCl}$ (XII): In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension von 20 g N, N'-Diphenylsulfamid in 400 ml CCl_4 und 16 ml Pyridin mit 8,3 g PCl_5 zur Reaktion gebracht. Unter kräftigem Rühren wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Es bilden sich zwei Phasen, eine leichtere, olivgrün gefärbte, ölige Phase und die schwerere CCl_4 -Phase, die orange-gelb gefärbt ist. Die noch heiße CCl_4 -Phase wird abgetrennt und eingengt. Das ausgefallene Produkt wird mit abs. CCl_4 gewaschen (20 ml) und zuerst aus trockenem CCl_4 und dann aus abs. Benzol umkristallisiert. Die kristalline Verbindung ist in CH_2Cl_2 sehr gut löslich, gut löslich in Benzol und weniger gut löslich in CCl_4 . Der Schmelzpunkt der hygroscopischen Substanz liegt bei 188°C (unter Zersetzung). Die Ausbeute beträgt 25% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{PS}_2$ (559,00)

C: 51,76% (ber.: C 51,57); H: 3,88 (3,61); Cl: 5,73 (6,34); N: 9,95 (10,02); P: 5,72 (5,54); S: 11,54 (11,47); O: 11,42 (11,45) (als Rest).

10. Darstellung von $(\text{SO}_2(\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{NCH}_3)\text{Cl})_2$ (XIII): In einem 2l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension von 62,5 g N, N'-Dimethylsulfamid in 1000 ml abs. CCl_4 und 100 ml trockenem Pyridin (1,25 M) mit 83,2 g 2.2.2.4.4.4-hexachloro-1.3-dimethylcyclophosphazan (I) zur Reaktion gebracht. Es wird unter kräftigem Rühren 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird die schwerere CCl_4 -Phase noch heiß von der leichteren, öligen Phase abgetrennt. Beim Abkühlen der CCl_4 -Lösung fallen ca. 3 g der Verbindung XIII aus. Die ölige Phase, die beim Erkalten erstarrt, wird mit so viel abs. 1,2-Dichloräthan zum Sieden erhitzt, daß gerade der Rückstand in Lösung gegangen ist (700–800 ml 1,2-Dichloräthan). Es bilden sich wieder zwei Phasen. Eine schwerere, ölige und die leichtere 1,2-Dichloräthanphase. Die 1,2-Dichloräthanphase wird noch heiß abgetrennt. Beim Abkühlen dieser Lösung fällt Pyridinhydrochlorid aus; dies wird abgefrittet und das 1,2-Dichloräthanfiltrat bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird, zusammen mit dem aus der CCl_4 -Lösung ausgefallenen Produkt, aus möglichst wenig auf 100°C erwärmtem, abs. symm. Tetrachloräthan umkristallisiert. Beim Erkalten kristallisiert die Verbindung langsam in durchsichtigen quadratischen Prismen. Die Substanz ist löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und symm. Tetrachloräthan, wenig löslich in Benzol, 1,2-Dichloräthan und CCl_4 . Die schwach hygroscopische Verbindung schmilzt bei $220,5$ – 221°C . Die Ausbeute beträgt 30% d. Th.

Analyse: $C_6H_{18}Cl_2N_6O_4P_2S_2$ (435,23)

C: 16,76% (ber.: C 16,56); H: 4,36 (4,17); Cl: 16,62 (16,29); N: 19,43 (19,31); O: — (14,70); P: 14,30 (14,23); S: 14,91 (14,74).

Molekulargewicht (ebullioskopisch in Tetrachloräthan): 440,0.

Tabelle 1.

Infrarot-Spektren

	VIII	VII	VIII · TiCl ₄	VIII · 2 SbCl ₅	VIII · 2 BCl ₃	XIII
	4300 vw	4250 vw	4350 vw	4450 vw	4350 vw	
	3370 w	3280 w	3330 w	3380 s	3280 m	3180 w
$\nu_{\text{symm.}}$ CH (aliph.)	2945 m					2950 w
$\nu_{\text{asymm.}}$ CH (aliph.)	2830 m					2830 w
	1670 vw			1625 w		
$\delta_{\text{asymm.}}$ CH (aliph.)	1460 m					1466 w
$\delta_{\text{symm.}}$ CH (aliph.)	1408 w	1416 w	1428 w	1405 s	1420 s	1416 w
$\nu_{\text{asymm.}}$ SO ₂	1328 s	1328 s	1329 s	1342 vs	1370 s	1352 m
			1309 s			
	1265 m	1272 m	1250 w	1266 m	1270 m	1318 m
	1203 s	1195 s	1184 s			1270 m
	1168 vs					1196 vs
$\nu_{\text{symm.}}$ SO ₂	1150 vs	1162 vs	1149 s	1173 vs	1190 s	1173 vs
$\nu_{\text{asymm.}}$ N—S—N	1136 s	1130 s	1123 s	1141 s	1138 m	1130 m
$\nu_{\text{symm.}}$ N—S—N	1093 m	1083 w		1082 vs	1088 m	1086 m
	1003 m					
ν P—F		887 s				
ν_1 P—N	866 vs	866 vs	870 vs	853 vs	858 s	875 vs
ν_2 P—N	853 s	841 s				837 s
	808 m	817 s				788 m
	748 s	760 s				
$\nu_{\text{symm.}}$ P—N—C	722 m	712 m	708 m	738 w	719 s	720 m
	695 s	680 m	690 m	702 m	688 s	671 m
	645 m	643 w		653 m	664 s	631 w
	617 s	615 w	618 s		618 m	
	580 m	583 w	580 w	589 s		582 m
			562 w	573 s	567 m	
	553 s	547 s	543 m	548 s	553 s	551 s
	535 m			535 s	535 m	543 s
ν P—Cl	517 w		512 w	518 w	518 s	517 s
	502 w					
	480 m	492 s				452 m
	468 vs	477 vs	473 s	467 m	464 m	422 s
	420 vw	422 vw	403 s	420 w	418 w	

Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1968.