Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester – ein neues Zwischenprodukt für die Synthese anorganischer Heterocyclen

Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphoric Acid Phenylester – A New Intermediate for the Synthesis of Inorganic Heterocycles

LOTHAR STEGER und UDO ENGELHARDT*
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

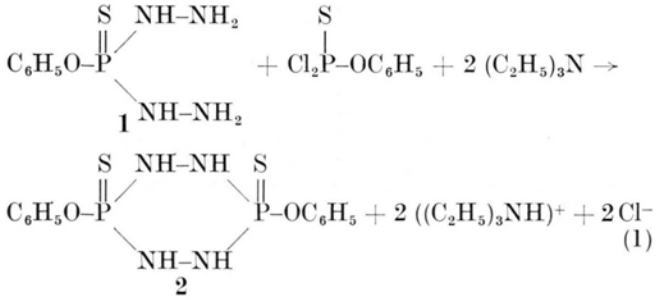
(Z. Naturforsch. **30 b**, 634–635 [1975]; eingegangen am 23. Oktober 1973/ 2. April 1975)

Trimethylchlorsilane, Dihydrazidothiophosphoric Acid Phenylester, Inorganic Heterocycles

The title compound,
C_6H_5O–(S)P[NH–NH–Si$(CH_3)_3$]$_2$ (**1**),
m.p. 37–39 °C, is prepared by silylation of the parent dihydrazide with $(CH_3)_3SiCl$ in the presence of an excess of base. **1** is purified by vacuum destillation and characterized by ^{1}H NMR, IR, Ra, mass spectra and analysis. Phosphorus hydrazine heterocycles, such as *cis*- and *trans*-
C_6H_5O–(S)P(NH–NH)$_2$P(X)–OC_6H_5 (X = S, O)
and others can be prepared from **1** and C_6H_5O–(X)PCl_2 or other element dihalogene compounds.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung von Synthesewegen zu „echten" anorganischen Heterocyclen[1], und zwar speziell solchen mit Hydrazin als Ringbaustein, wurde durch Silylierung von Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester (**1**) eine geeignete Ausgangsverbindung für Ringsynthesen dargestellt.

Zwar war schon früher die nicht silylierte Verbindung selbst erfolgreich zur Synthese von phosphorhaltigen Sechsringen gemäß Gleichung (1) eingesetzt worden[2].



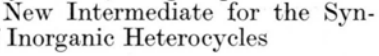
(1)

* Auszug aus der Dipl.-Arbeit L. STEGER, Freie Universität, Berlin 1973.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. ENGELHARDT, Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, *D–1000 Berlin 33*, Fabeckstr. 34–36.

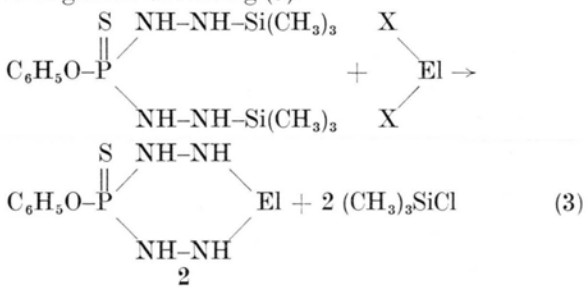
Bei dieser direkten Umsetzung mit Elementdihalogeniden als bifunktionellem Ringbaustein muß jedoch als Acceptor für den abzuspaltenden Halogenwasserstoff Triäthylamin oder eine andere Base zugesetzt werden. Zusammen mit der Ringverbindung fällt das entsprechende Basehydrohalogenid aus, das in vielen Fällen nur schwer von dem gewünschten Produkt abgetrennt werden kann.

Als allgemeines Syntheseprinzip zur Knüpfung von Stickstoff-Element-Bindungen hat es sich in der letzten Zeit bewährt, von silylierten Stickstoffverbindungen auszugehen und diese mit der entsprechenden Element-Halogen-Verbindung umzusetzen[3]. Hierbei entsteht das entsprechende Halogensilan als Nebenprodukt, das jedoch auf Grund seines relativ niedrigen Siedepunktes zumeist sehr einfach durch Destillation abgetrennt werden kann[4] (Gleichung (2)).



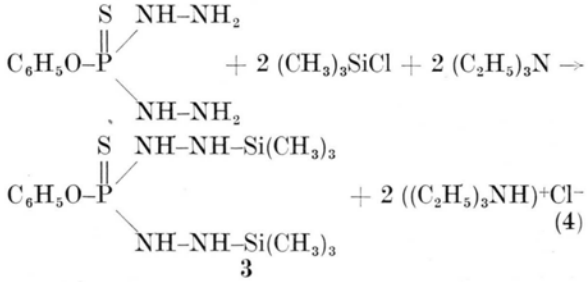
(2)

Es lag nahe, dieses Syntheseprinzip auch auf die Bildung von Ringverbindungen zu übertragen, z. B. gemäß Gleichung (3).



(3)

Die Ausgangsverbindung nach Gleichung (3), der Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester (**3**) konnte jetzt von uns in reiner Form hergestellt werden. Die Darstellung des silylierten Produktes erfolgte durch Umsetzung von **1**[5–8] mit dem Silylierungsmittel Trimethylchlorsilan analog Gleichung (4).



(4)

Der Struktur- und Konstitutionsbeweis von **3** erfolgte durch Elementaranalyse und spektroskopische Methoden.

Die Elementaranalyse ergab für die Elemente C, H, N folgende Werte:

Ber.	C 39,97	H 7,51	N 15,45,
Gef.	C 40,07	H 7,68	N 15,20.

Das Massenspektrum zeigt den erwarteten Molpeak bei 362 mit der Intensität von 5,8% (bezogen auf den Basispeak 73 ($Si(CH_3)_3^+$).

Das Protonenkernresonanzspektrum der Verbindung **3**, gelöst in $DCCl_3$, zeigt das Vorhandensein dreier verschiedener Protonensorten, Phenylprotonen $\tau = 2{,}76$ ppm, N–H Protonen $\tau = 6{,}55$ ppm – durch D_2O Austausch gelöscht, $Si(CH_3)_3$-Protonen $\tau = 9{,}66$ ppm im theoretisch zu erwartenden Verhältnis von 5:4:18 (gemessen gegen TMS als innerem Standard).

Die Schwingungsspektren zeigen charakteristische Banden:

Infrarot-Spektrum: 3330–3260 s (NH), 3060 m (Ar–CH), 2950 s ($\nu_{as}CH_3$), 2895 s (ν_sCH_3), 1595 ss (Ar. Ringskelett), 1490 ss (Ar. Ringskelett), 1452 s (Ar. Ringskelett), 1408 s ($d_{as}CH_3$), 1248 ss (d_sCH_3), 1200 ss (ν P–O–Ar), 1155 m (ν P–O–Ar), 1125 s (?), 1065 m (Ar. Ring), 1018–1000 s breit (Ar. Ring), 910–890 s breit (ν NN), 835 ss ($\varrho_{as}CH_3$), 765–748 s breit (ϱ_sCH_3), 680 ss ($\nu_{as}SiC_3$), 615 s (ν_sSiC_3), 577 m (?), 545 m (?).

Raman-Spektrum: 3075–3058 m (ν Ar–CH), 2963–2957 m ($\nu_{as}CH$ 2898 s (ν_sCH_3), 1591 s (Ar. Ringskelett), 1414 m ($d_{as}CH_3$), 1218 m (d_sCH_3), 1170 m (ν P–O–Ar), 1158 m (ν P–O–Ar), 1028 s (Ar. Ring), 1005 ss (Ar. Ring), 842 m ($\varrho_{as}CH_3$), 759–741 m (ϱ_sCH_3), 698 ss ($\nu_{as}SiC_3$), 613 m (ν_sSiC_3), 558–545 m (?), 517 ss (?), 495 s (?), 460 m (?), 427 m (?), 393 m (?), 340 m ($d_{as}SiC_3$), 285 m (?), 237 m (?), 210 m (d_sSiC_3), 190 s (d SiNN), 140 s (SiC_3), 106ss (?).

Der Bis(trimethylsilylhydrazido)-thiophosphorsäurephenylester läßt sich ohne Zersetzung durch Destillation im Hochvakuum reinigen, Sdp. *ca.* 80 °C (10^{-4}–10^{-5} Torr). So gereinigt erstarrt er nach einiger Zeit zu gut ausgebildeten nadelförmigen Kristallen, die bei 37–39 °C schmelzen. In THF, $HCCl_3$, CH_3OH löst er sich gut, in Petroläther, *n*-Pentan und Äther ist er praktisch unlöslich. Wie erwartet ist die Si–N-Bindung sehr hydrolyseempfindlich. Geringste Spuren von Feuchtigkeit, sowie längeres Stehenlassen an der Luft führen zur Zersetzung unter Bildung von **1**.

Die Überprüfung aus **3** und Elementdihalogeniden rein anorganische Sechsringheterocyclen mit Hydrazin als Ringbaustein zu synthetisieren, erfolgte durch die Darstellung von **2**. Aus $Cl_2P(S)OC_6H_5$ und **3** erhält man in guten Ausbeuten **2**. Versuche aus äquimolekularen Mengen von **3** und Cl_2SO_2, $Cl_2BC_6H_5$ bzw. $Cl_2Si(CH_3)_2$ oder $Cl_2Si(C_6H_5)_2$ neuartige Sechsringsysteme mit Hydrazin als Ringbaustein zu synthetisieren sind sehr hoffnungsvoll, scheitern aber bis jetzt an der Reinigung der in der Regel anfallenden Öle als Rohprodukte. An der Lösung dieses Problems wird gearbeitet.

Darstellung von Bis(trimethylsilylhydrazido)thiophosphorsäurephenylester ***(3)***

8 g (0,037 Mol) des Dihydrazidothiophosphorsäurephenylesters in 600 ml abs. THF gelöst, wurden mit 11,2 ml Triäthylamin (0,078 Mol) als Chlorwasserstoffacceptor versetzt. Innerhalb von 2 Stunden wurden unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 10,1 ml Trimethylchlorsilan (0,078 Mol), verdünnt mit 50 ml abs. THF, zugetropft. Im Reaktionskolben fällt sofort das Triäthylaminhydrochlorid als weißer dickflockiger Niederschlag aus. Die Reaktion wurde unter 2-stündigem Kochen am Rückfluß zu Ende geführt.

Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt und restliches Lösungsmittel sowie Verunreinigungen über eine Kühlfalle an der HV-Apparatur abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde bei 10^{-4}–10^{-5} Torr (Endvakuum an der Pumpe) mit Hilfe eines Säbelkolbens destilliert (Siedepunkt je nach Destillationsgeschwindigkeit zwischen 80–100 °C). In dem Säbel befindet sich zuerst ein farbloses Öl, das je nach Reinheitsgrad sofort oder nach einiger Zeit durchkristallisiert. Ausbeute an **3** 10,2 g entsprechend 76% d.Th. an eingesetztem **1**.

Darstellung von 3,6-Diphenoxy-3,6-dithioxo-cyclodi(phosphadiazan) ***(2)***

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 400 ml siedendes absolutes Chloroform vorgelegt. Parallel wurden 3,44 g (0,0095 Mol) von **3** und 2,16 g (0,0095 Mol) des Dichlorothiophosphorsäurephenylesters jeweils in Verdünnung mit 100 ml abs. $CHCl_3$ unter kräftigem Rühren zugetropft. Bis auf *ca.* 250 ml wurde das Lösungsmittel abdestilliert, die Lösung eine Stunde nachgerührt und das restliche Chloroform wie anfallendes Trimethylchlorsilan am Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde am HV-Pumpstand bei Raumtemperatur weiter gereinigt. Aus dem Öl fiel allmählich eine weiße kristalline Substanz aus. Diese wurde abfiltriert und mit wenig Chloroform gewaschen. Das IR-Spektrum wies noch auf Hydrolyseprodukte, wie **1** hin. In siedendem Äther wurde umkristallisiert wobei die nicht löslichen Anteile sofort abfiltriert wurden. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle hatten einen Schmelzpunktsbereich von 177–180 °C und wurden durch MS-, NMR-, IR-Spektren eindeutig als **2** identifiziert.

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

[1] J. HAIDUC, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, New York 1970.
[2] U. ENGELHARDT, Z. Naturforsch. **24b,** 254 [1969].
[3] O. J. SCHERER, Organometal. Chem. Rev. A, **3,** 281 [1968].
[4] E. WIBERG, Angew. Chem. **75,** 516 [1963].
[5] W. STRECKER u. H. HEUSER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57,** 1364 [1924].
[6] W. AUTENRIETH u. O. HILDEBRANDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **31,** 1094 [1898].
[7] F. KNOTZ, Österr. Chem. Ztg. **50,** 128 [1949].
[8] U. ENGELHARDT, Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin 1970.