

This article was downloaded by:

On: 29 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>

DARSTELLUNG VON 2-CHLOROXAZAPHOS PHORINANONEN; OXIDATIVE ADDITIONS TETRACHLOR-O-BENZOCINON; SYNTHESE VON DICHLORO-Pt(II)-KOORDINATIONS VERBINDUNGEN 2-CYANSUBSTITUIERTER BENZODIAZA-UND BENZOXAZAPHOS PHORINANON-DERIVATE

Alexander Vollbrecht^a; Ion Neda^a; Axel Fischer^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Vollbrecht, Alexander , Neda, Ion , Fischer, Axel , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1995) 'DARSTELLUNG VON 2-CHLOROXAZAPHOS PHORINANONEN; OXIDATIVE ADDITIONS TETRACHLOR-O-BENZOCINON; SYNTHESE VON DICHLORO-Pt(II)-KOORDINATIONS VERBINDUNGEN 2-CYANSUBSTITUIERTER BENZODIAZA-UND BENZOXAZAPHOS PHORINANON-DERIVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 107: 1, 69 — 78

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027922

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027922>

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.

DARSTELLUNG VON 2-CHLOROXAZAPHOSPHORINANONEN; OXIDATIVE ADDITIONS-REAKTIONEN VON HEXAFLUORACETON UND TETRACHLOR-o-BENZOCHINON; SYNTHESE VON DICHLORO-Pt(II)-KOORDINATIONS-VERBINDUNGEN 2-CYANSUBSTITUIETER BENZODIAZA- UND BENZOXAZAPHOSPHORINANON-DERIVATE

ALEXANDER VOLLBRECHT, ION NEDA, AXEL FISCHER,
PETER G. JONES und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

(Received June 27, 1995)

The reaction of the chloro-substituted o-aminobenzoic acids **1–3** with phosphorus trichloride led to the P-chlorobenzoxaza-substituted derivatives **4–6**. The reaction of the previously known 5,6-benzo-2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-6-one **7** with trimethylsilylcyanide furnished the P-cyano-derivative **8**. Its structure was confirmed by a single-crystal X-ray structure analysis. The phosphorus atom lies out of the plane of the other atoms of the heterocycle and displays a short intermolecular P—O contact. Oxidative addition of tetrachloroorthobenzoquinone (TOB) at the λ^3P atom of **8**, **9** and **12** gave the λ^4 - and λ^5P -compounds **10**, **11** and **13**, respectively. 5,6-Benzo-2-cyano-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-6-one **8** and 4,5-benzo-2-cyano-3-methyl-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-one **9** reacted with dichloro(cycloocta-1,5-diene)platinum(II) [(COD)PtCl₂] with formation of the 1:1 complexes **15** and **16**. In the reaction of **8** with hexafluoroacetone (HFA) the unusual ester derivative **17** was formed. The characterization of **4–17** is based on ¹H-, ¹³C-, and ³¹P-NMR-spectra, mass spectra and elemental analysis.

Key words: 1,3,2-Benzodiazaphosphorinanones, 1,3,2-benzoxazaphosphorinanones, oxidative addition, X-ray.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von N,N'-substituierten Anthranilamiden mit Phosphortrichlorid unter Bildung der Benzodiazaphosphorinanone des Typs **A** wurde erstmals 1978/79 von Coppola *et al.* beschrieben.^{1,2} Seitdem sind eine Vielzahl von P(III)-Derivaten dieses Typs synthetisiert worden.^{3–6} Über die Synthese der analogen Benzoxaza-phosphorinanone **B**, die sich von **A** formal durch Substitution einer NR-Gruppe durch O ableiten lassen, wurde 1984 von Kuliev *et al.* berichtet.⁷ Die Chemie dieser Verbindungsklasse ist im Hinblick auf ihre potentielle cytostatische Wirkung verstärkt untersucht worden.^{8–10} Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung weiterer Verbindungen, die durch Umsetzung mit (COD)PtCl₂, TOB, und HFA dargestellt wurden. Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens P(III)-CN-substituierter Verbindungen erschien hierbei von besonderem

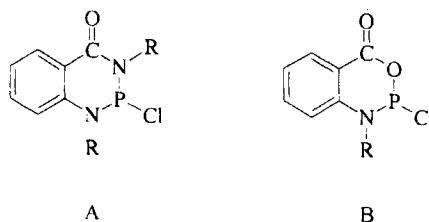


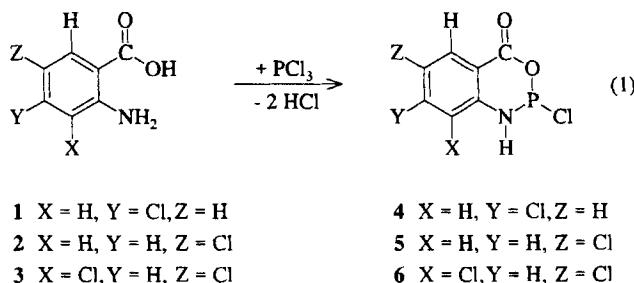
ABBILDUNG 1 Das Benzodiazaza- und Benzoxazaphosphorinanon Grundgerüst.

Interesse, da die Cyanogruppe, wie Phosphor, zur Koordination befähigt ist und ein weiteres reaktives Zentrum im Molekül darstellt (Abbildung 1).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

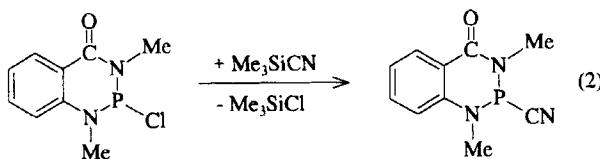
Darstellung der Oxazaphosphorinanone 4–6

Die Umsetzung von 1–3 mit Phosphortrichlorid erfolgte ohne Zugabe einer Hilfsbase. Der Chlorwasserstoff wurde durch Kochen aus der Reaktionslösung ausgetrieben. Die Bildung von Hydrochloriden durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Stickstoffatom von 1–6 wurde nicht beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden die erwarteten Signale beobachtet. Die ²J(PH)-Kopplungskonstanten der drei Verbindungen wiesen erwartungsgemäß ähnliche Werte auf. Die Signale der aromatischen Protonen erschienen als Doublets bzw. Singulets.



Darstellung von 8

Das Chlorbenzodiazaphosphorinanon 7 ist aus N,N'-Dimethylanthranilamid und Phosphortrichlorid leicht zugänglich.³ Die Umsetzung von 7 mit Trimethylsilylcyanid lieferte unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan nach Gleichung (2) Verbindung 8 in quantitativer Ausbeute:



Die Kristallisation von **8** aus Toluol lieferte Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Aufgrund der durch die Cyanogruppe verringerten Entschirmung des Phosphorkerns wurde eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet ($\delta^{31}\text{P} = 54.79$ ppm).

Für die hohe Stabilität der Verbindung **8** sprechen die massenspektrometrischen Daten. Das Molekülion wurde mit einer Intensität von 71% beobachtet; die für diese Verbindungsklasse typischen Fragmente $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$ und $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$ wurden ebenfalls beobachtet.

*Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **8***

Die Struktur von Verbindung **8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Der Heterocyclus weist die erwartete Konformation auf, bei der das Phosphoratom 59 pm außerhalb der Ebene der restlichen Atome (mittlere Abweichung 3 pm) liegt. Die Koordinationsgeometrie am Phosphoratom ist pyramidal, wobei die Bindung P—N2 signifikant länger als P—N1 ist (170.1, 166.7 pm), möglicherweise als Folge einer Delokalisierung des freien Elektronenpaares am N2 in das Carbonylsystem. Ein kurzer intermolekularer Kontakt $\text{P} \cdots \text{O}$ ($-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$) 320 pm wird beobachtet (Tabellen 1 and 2, Abbildung 2).

*Darstellung der Spirophosphorane **10** und **11** und der neungliedrigen $\lambda^4\text{P}$ -Ringverbindung **13***

Die Umsetzung der Diaza- und oxazaphosphorinanone **8**, **9¹¹** und **12** mit TOB in äquimolarem Verhältnis lieferte nach Gleichung (3) bzw. (4) die Produkte **10**, **11** und **13**.

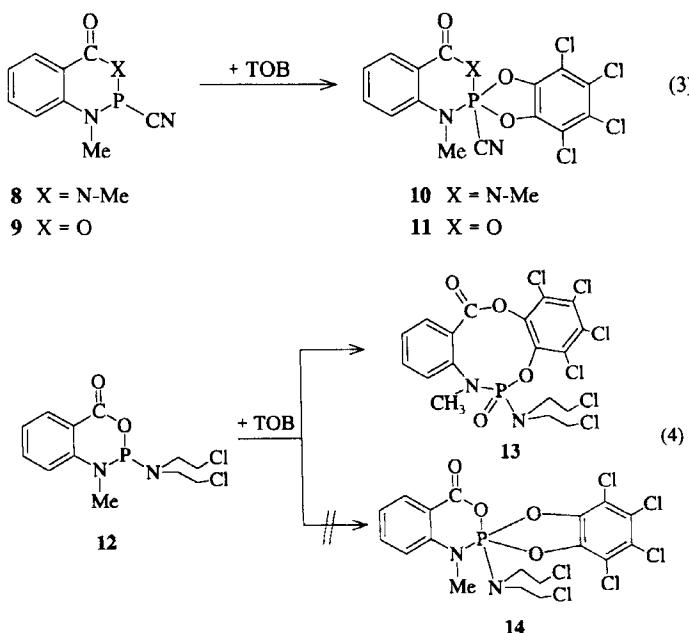


TABELLE I
Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) für Verbindung 8

P-N(1)	166.7(2)	P-N(2)	170.1(2)
P-C(10)	187.1(2)	O-C(1)	122.4(3)
N(1)-C(7)	140.2(3)	N(1)-C(8)	146.6(3)
N(2)-C(1)	137.3(3)	N(2)-C(9)	146.8(3)
N(3)-C(10)	110.6(3)	C(2)-C(7)	140.8(3)
N(1)-P-N(2)	99.83(9)	N(1)-P-C(10)	100.41(10)
N(2)-P-C(10)	96.65(10)	C(7)-N(1)-C(8)	120.0(2)
C(7)-N(1)-P	121.27(14)	C(8)-N(1)-P	118.0(2)
C(1)-N(2)-C(9)	117.0(2)	C(1)-N(2)-P	124.3(2)
C(9)-N(2)-P	117.9(2)	O-C(1)-N(2)	120.5(2)
O-C(1)-C(2)	122.3(2)	N(2)-C(1)-C(2)	117.2(2)
C(7)-C(2)-C(1)	123.5(2)	N(1)-C(7)-C(2)	120.0(2)
N(3)-C(10)-P	174.5(2)		

TABELLE II
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotope Auslenkungsparameter (pm $^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung 8

	x	y	z	U(eq)
P	1739.8(7)	2330.1(5)	3615.5(6)	30.2(2)
O	-405(2)	2221.1(14)	6751(2)	36.3(4)
N(1)	2075(2)	968(2)	3753(2)	29.0(4)
N(2)	383(2)	2500(2)	4756(2)	31.0(4)
N(3)	4639(3)	3268(2)	5073(2)	51.5(6)
C(1)	437(2)	1929(2)	5891(2)	27.8(4)
C(2)	1488(2)	928(2)	5996(2)	26.8(4)
C(3)	1636(3)	401(2)	7182(2)	32.4(5)
C(4)	2470(3)	-586(2)	7344(2)	37.4(5)
C(5)	3166(3)	-1064(2)	6311(2)	36.6(5)
C(6)	3043(3)	-562(2)	5127(2)	33.1(5)
C(7)	2221(2)	449(2)	4952(2)	26.2(4)
C(8)	2481(3)	355(2)	2607(2)	36.5(5)
C(9)	-745(3)	3444(2)	4623(3)	42.4(6)
C(10)	3553(3)	2883(2)	4579(2)	30.6(5)

Die Addition von TOB an **8** und **9** erfolgte, wie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen und die Elementaranalyse bestätigen, ausschließlich am Phosphor. Für die $\delta(^3\text{P})$ -Werte war eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung in den Bereich des fünffach koordinierten Phosphors zu beobachten. Im Gegensatz dazu führte die Umsetzung von **12** mit TOB nicht zum erwarteten Phosphoran **14**; es wurde stattdessen eine Insertionsreaktion unter Bildung des neungliedrigen Ringsystems **13** beobachtet. Der $\delta(^3\text{P})$ -Wert von **13** liegt mit 11.89 ppm im Bereich dessen für Phosphorylverbindungen. Der Reaktionsverlauf unter Insertion des TOB in die PO-Bindung

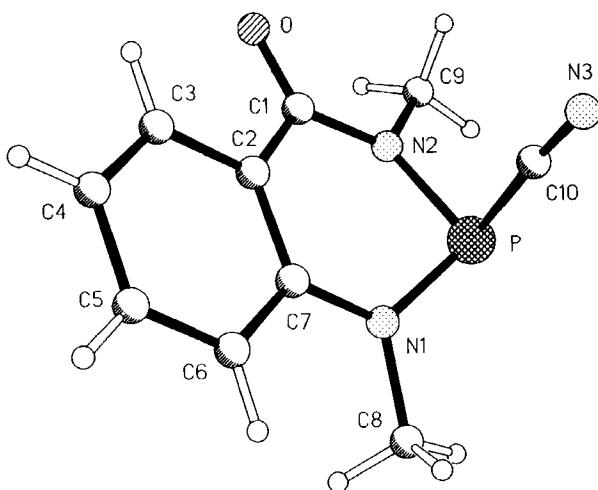
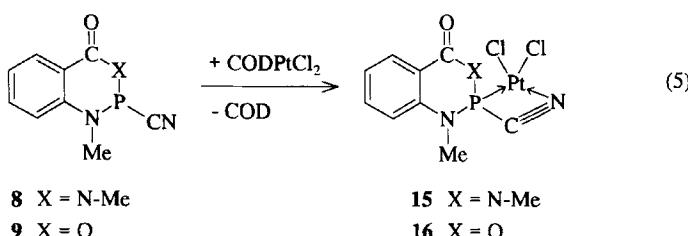


ABBILDUNG 2 Das Moleköl von Verbindung 8 im Kristall.

wurde durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die Massenspektren zeigten für alle drei Verbindungen die charakteristische Isotopenverteilung. Die Bildung von **10**, **11** und **13** ist im Einklang mit ähnlichen, in der Literatur beschriebenen Systemen.¹²

Darstellung der Platin(II)-Komplexe **15** und **16**

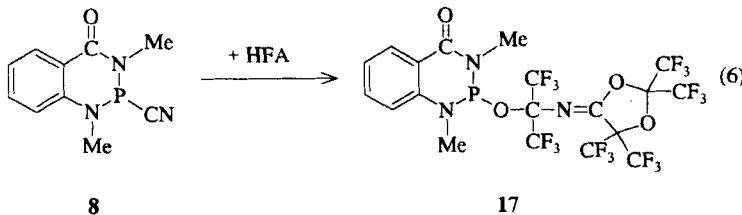
Die Darstellung der Dichloroplatin(II)-Komplexe **15** und **16** erfolgte durch Umsetzung von zwei Moläquivalenten der jeweiligen Phosphor(III)-Verbindung **8** bzw. **9** mit je einem Moläquivalent $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ nach Gleichung (5).



Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, bei denen die Koordination von zwei Ligand-Molekülen an das Platinzentrum zu beobachten war, fungierten im Fall von **15** und **16** sowohl das Stickstoffatom der Cyanogruppe als auch das P(III)-Atom als Elektronenpaardonatoren. Die Komplexe **15** und **16** sind schwerlöslich, wodurch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen verhindert werden. Die Ergebnisse der ^1H -, ^{31}P -NMR-, IR- und massenspektrometrischen Untersuchungen sowie die Elementaranalyse sprechen für die Strukturen **15** und **16**. Die IR-Spektren der Verbindungen **15** und **16** zeigten, im Vergleich zu denen der Edukte, eine deutliche Verschiebung der CN-Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen, was auf die Koordination der Cyanofunktion zurückgeführt wird.

Bildung von 17

Die Reaktion von HFA mit Cyano-Derivaten von Elementen der Gruppe 15, einschließlich $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{CF}_3\text{P}(\text{CN})_2$, wurde bereits beschrieben.¹³ Die Umsetzung von **8** mit HFA lieferte nach Gleichung (6) in quantitativer Ausbeute die ungewöhnliche $\lambda^3\text{P}$ -Verbindung **17**. Wie bei bekannten $\text{P}—\text{CN}$ -Verbindungen¹³ wurde die $\text{P}—\text{CN}$ -Bindung gespalten, und es wurde die Addition dreier Moleküle HFA an **8** beobachtet.



Eine oxidative Addition des HFA an das λ^3 -Phosphoratom kann ausgeschlossen werden, da der $\delta(^3\text{P})$ -Wert von 17 mit 116.47 ppm im Bereich der Werte für dreifach koordinierten Phosphor liegt. Die Struktur von 17 wurde ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch, durch massenspektrometrische Untersuchungen sowie durch Elementaranalyse gesichert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprachen den in Literatur¹⁴ angegebenen.

Ausgangsverbindungen: Dichloro(cycloocta-1,5-dien)platin(II) [(COD)PtCl₂],¹⁵ 5,6-Benzo-2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-6-on 7,³ 4,5-Benzo-2-cyano-3-methyl-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-on 9,¹¹ 4,5-Benzo-2-bis(2-chlorethyl)amino-3-methyl-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-on 12.¹⁶

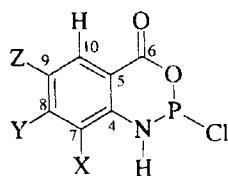
Darstellung von 4: Zu einer Lösung von 5.24 g (30.5 mmol) **1** in 60 ml Toluol wurden 4.19 g (30.5 mmol) PCl_3 gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich nach orange verfärbte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über Nacht bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert dreimal mit je 5 ml kaltem Toluol gewaschen, und anschließend 5 h bei 80°C i.V. getrocknet. Das Produkt **4** wurde als gelber Feststoff isoliert. Ausbeute: 5.1 g (71.3%); Fp.: 105°C .

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): δ = 6.03 (d, ²J(PH) = 38.0 Hz, NH), δ = 6.92 (s, H7; bezüglich der Atomnumerierung vgl. Abbildung 3), δ = 7.16 (d, ³J(HH) = 8.6 Hz, H9), δ = 8.05 (d, ³J(HH) = 8.0 Hz, H10). ¹³C-NMR in CDCl₃ (50.3 MHz): δ = 118.11 (d, ³J(PC) = 8.6 Hz, C5), δ = 123.57, 123.96, 128.01, 133.07 (4s, C7–C10), δ = 142.41 (d, ²J(PC) = 3.1 Hz, C4), δ = 161.77 (d, breit, C6). ³¹P-NMR in Toluol mit C₆D₆-Kapillare (81.0 MHz): δ = 140.03 (s).

C₇H₄Cl₂NO₂P (235.99) Ber.: C 35.63 H 1.71 N 5.94
Gef.: C 35.45 H 1.83 N 5.84

Darstellung von 5: Zu einer Lösung von 6.12 g (35.7 mmol) **2** in 60 ml Toluol wurden 4.9 g (35.7 mmol) PCl_3 gegeben und die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung über Nacht bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml kaltem Toluol gewaschen, bevor er 3 h i.V. getrocknet wurde. Das Produkt **5** wurde als gelber, amorpher Feststoff erhalten. Ausbeute: 6.7 g (79.3%); $\text{Fp.}: 104^\circ\text{C}$.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): δ = 6.24 (d, ²J(PH) = 35.8 Hz, NH), δ = 6.89 (d, ³J(HH) = 8.7 Hz, H7, bezüglich der Atomnummerierung vgl. Abbildung 3), δ = 7.36 (d, ³J(HH) = 8.6 Hz, H8), δ = 8.07,



4 X = H, Y = Cl, Z = H

5 X = H, Y = H, Z = Cl

6 X = Cl, Y = H, Z = Cl

ABBILDUNG 3 Atomnumerierung in den Verbindungen **4–6**.

H10. ^{13}C -NMR in CDCl_3 (50.3 MHz): δ = 115.65 (d, $^3J(\text{PC})$ = 8.4 Hz, C5), δ = 120.29, 128.90, 131.00, 136.44 (4s, C7–C10), δ = 140.42 (d, $^2J(\text{PC})$ = 3.15 Hz, C4), δ = 156.48 (d, $^2J(\text{PC})$ = 11.3 Hz, C6). ^{31}P -NMR in CDCl_3 (81.0 MHz): δ = 140.19 (s).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}$ (235.99) Ber.: C 35.63 H 1.71 N 5.94
Gef.: C 36.18 H 1.89 N 5.83

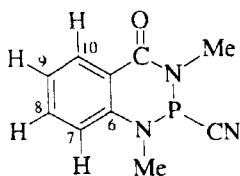
Darstellung von 6: 13.15 g (75.5 mmol) **3** wurden in 100 ml Toluol gelöst und mit 10.37 g (75.5 mmol) PCl_3 versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich nach dunkelgrün verfärbte. Anschließend wurde die Lösung bis auf 50 ml eingeengt und der ausgefallene Feststoff über eine Fritte abfiltriert. Nach dreimaligem Waschen mit je 10 ml kaltem Toluol wurde der Rückstand 5 h i.V. getrocknet. Das Produkt **6** wurde als grüner, amorpher Feststoff erhalten. Ausbeute: 13.35 g (65.7%); Fp.: 108°C.

^1H -NMR in CDCl_3 (200.1 MHz): δ = 6.47 (d, $^2J(\text{PH})$ = 37.0 Hz, NH), δ = 7.67 (s, H10 bezüglich der Atomnumerierung vgl. Abbildung 3), δ = 8.03 (s, H8). ^{13}C -NMR in CDCl_3 (50.3 MHz): δ = 116.32 (d, $^3J(\text{PC})$ = 8.0 Hz, C5), δ = 123.51, 128.22, 129.93, 135.39 (4s, C7–C10), δ = 137.54 (d, $^2J(\text{PC})$ = 4.3 Hz, C4), δ = 155.12 (d, breit, C6). ^{31}P -NMR in CDCl_3 (81.0 MHz): δ = 138.32 (s). $^{\text{EL-MS}}$, m/z (%): 269 (12) [M] $^+$, 234 (12) [M–Cl] $^+$, 187 (100) [$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{CONH}$] $^+$, 159 (28) [$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NH}$] $^+$.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{P}$ (270.44) Ber.: C 31.09 H 1.12 N 5.18
Gef.: C 31.22 H 1.11 N 5.07

Darstellung von 8: Zu einer Lösung von 5.41 g (23.6 mmol) **7** in 40 ml Toluol wurden 2.34 g (23.6 mmol) Trimethylsilylcyanid gegeben und die Reaktionsmischung 2 d unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung rotbraun verfärbte. Nach Abkühlung auf RT wurde die Lösung über Nacht bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Das Produkt **8** wurde in Form von bräunlichen nadelförmigen Kristallen erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 3.3 g (64%); Fp.: 79°C.

^1H -NMR in CDCl_3 (200.1 MHz): δ = 3.22, 3.30 (d, $^3J(\text{PH})$ = 14.9 Hz, 16.5 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$, $(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{O})$), δ = 6.97 (d, $^3J(\text{HH})$ = 8.4 Hz, H10), δ = 7.19 (t, $^3J(\text{HH})$ = 7.1 Hz, H8), δ = 7.55 (t, $^3J(\text{HH})$ = 7.3 Hz, H9), δ = 8.21 (dd, $^3J(\text{HH})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{PH})$ = 1.7 Hz, H7). ^{13}C -NMR in CDCl_3 (50.3 MHz): δ = 33.11, 36.27 (d, $^2J(\text{PC})$ = 38.5 Hz, 42.9 Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$, $(\text{CH}_3)\text{NC}(\text{O})$), δ = 115.19, 122.73, 130.88, 138.0 (4s, C7–C10), δ = 120.22 (s, C5), δ = 120.58 (d, $^1J(\text{PC})$ = 118.3 Hz, CN), δ = 146.74 (d, $^2J(\text{PC})$ = 7.8 Hz, C6), 164.27 (d, $^2J(\text{PC})$ = 6.0 Hz, C(O)). ^{31}P -NMR in CDCl_3 (81.0 MHz): δ =



8

ABBILDUNG 4 Atomnumerierung in Verbindung **8**.

54.79 (s). -EI-MS, m/z (%): 219 (71) [M]⁺, 193 (100) [M—CN]⁺, 105 (16) [C₆H₄NCH₃]⁺, 104 (20) [C₆H₄CO]⁺. -IR (n-Hexan): 2165 (w, ν (CN)).

C₁₀H₁₀N₃OP (219.18) Ber.: C 54.78 H 4.60 N 19.18
Gef.: C 54.61 H 4.62 N 18.7

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 8

Kristalldaten: C₁₀H₁₀N₃OP, $M_r = 219.18$, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 824.0(2)$, $b = 1203.3(2)$, $c = 1048.7(3)$ pm, $\beta = 93.71(2)^\circ$, $V = 1.0376(4)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.403$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 71.073$ pm, $\mu = 0.24$ mm⁻¹, $F(000) = 456$, $T = -100^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. 0.9 × 0.35 × 0.35 mm wurde in Inertöl montiert. Auf einem Stoe STADI-4-Diffraktometer mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz wurden bis $2\theta_{\max} 55^\circ$ 4350 Intensitäten gemessen, von denen 2390 unabhängig waren ($R_{\text{int}} 0.054$). Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$ -Winkeln von 64 Reflexen im 2θ -Bereich 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.126, mit konventionellem $R(F)$ 0.045 für 138 Parameter. $S 1.07$, max. $\Delta/\sigma < 0.001$, max. $\Delta\rho 305$ e nm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tabelle I, Bindungslängen und -winkel in Tabelle II zusammengestellt.

Vollständige Einzelheiten wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD 401894 angefordert werden.

Darstellung von 10: Einer Lösung von 1.07 g (4.9 mmol) **8** in 30 ml Toluol wurde innerhalb von 3 h bei 0°C eine Lösung von 1.20 g (4.9 mmol) TOB in 20 ml Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Nacht bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Dabei fiel ein leicht braun gefärbter Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abfiltriert und anschließend aus 50 ml Dichlormethan/Diethylether (Volumenverhältnis 1:2) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.26 g (55.5%); Fp.: 132°C.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): $\delta = 3.25$, 3.37 (d, ³J(PH) = 9.3 Hz, 10.0 Hz, (CH₃)NP, CH₃NC(:O)); $\delta = 6.97$ –8.27 (m, C₆H₄). ³¹P-NMR in Toluol (C₆D₆-Kapillare) (81.0 MHz): $\delta = -55.04$ (s). -EI-MS, m/z (%): 463 (18) [M]⁺, 437 (64) [M—CN]⁺, 193 (35) [C₆H₄((CH₃)N)((CH₃)NC(:O))P]⁺, 164 (24) [C₆H₄(CH₃)NC(:O)P]⁺, 133 (8) [C₆H₄(CH₃)NC(:O)]⁺, 105 (18) [C₆H₄(CH₃)N]⁺. -IR (n-Hexan): 2175 (w, ν (CN)).

C₁₆H₁₀Cl₄N₃O₃P (465.06) Ber.: C 41.32 H 2.17 N 9.04
Gef.: C 41.42 H 2.37 N 8.75

Darstellung von 11: Einer Lösung von 1.14 g (5.2 mmol) **9** in 30 ml Dichlormethan und 30 ml Diethylether wurde innerhalb von 3 h bei 0°C eine Lösung von 1.3 g (5.2 mmol) TOB in 20 ml Dichlormethan tropfenweise zugesetzt. Die Lösung wurde auf RT erwärmt und 1 d gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Nacht bei -35°C aufbewahrt, wobei ein leicht bräunlicher Feststoff ausfiel. Dieser wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt **11** wurde 4 h i.V. getrocknet und als bräunlicher Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.42 g (60.4%); Fp.: 136–137°C.

¹H-NMR in C₆D₆ (200.1 MHz): $\delta = 3.45$ (d, ³J(PH) = 12.0 Hz, (CH₃)NP), $\delta = 6.67$ –8.21 (m, nicht aufgelöst, C₆H₄). ³¹P-NMR in CH₂Cl₂/Et₂O mit C₆D₆-Kapillare (81.0 MHz): $\delta = -59.06$ (s). -EI-MS, m/z (%): 452 (21) [M]⁺, 426 (8) [M—CN]⁺, 310 (10) [M—4Cl]⁺, 133 (88) [C₆H₄(CH₃)NC(:O)]⁺, 105 (100) [C₆H₄(CH₃)N]⁺, 104 (78) [C₆H₄C(:O)]⁺. -IR (n-Hexan): 2180 (w, ν (CN)), 1758 (w, C(:O)).

C₁₅H₁₀Cl₄N₂O₄P (452.02) Ber.: C 39.86 H 1.60 N 6.20
Gef.: C 39.79 H 1.62 N 5.74

Darstellung von 13: Zu einer Lösung von 2.24 g (70 mmol) **12** in 20 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 3 h bei 0°C eine Lösung von 1.72 g (70 mmol) TOB in 20 ml Dichlormethan gegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 d gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 10 ml eingengt und der ausgefallene Feststoff über eine Umkehrfritte abfiltriert. Dieser wurde dreimal mit je 5

ml Diethylether gewaschen und i.V. getrocknet. Der weiße Feststoff wurde als Verbindung **13** identifiziert. Ausbeute: 3.2 g (80.8%); Fp.: 183°C.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): δ = 3.29 (d, ³J(PH) = 9.2 Hz, (CH₃)NP), δ = 3.49 und 3.70 (2m, CH₂CH₂Cl), δ = 7.35–7.92 (m, nicht aufgelöst, C₆H₄). ¹³C-NMR in CDCl₃ (50.3 MHz): δ = 38.47 (s, (CH₃)NP), δ = 41.68 (s, CH₂CH₂Cl), δ = 49.76 (d, ²J(PC) = 4.8 Hz, CH₂CH₂Cl); δ = 126.21–144.57 (C-aromat.), δ = 161.03 (s, C(=O)). ³¹P-NMR in CDCl₃ (81.0 MHz): 11.89 (s). -EI-MS, m/z (%): 566 (8) [M]⁺, 531 (30) [M—Cl]⁺, 426 (42) [M—N(C₂H₅Cl)₂]⁺, 133 (100) C₆H₄NO⁺, 105 (63) [C₆H₄N(CH₃)₂]⁺, 104 (24) [C₆H₄C(=O)]⁺, 63 (10) [CH₂CH₂Cl]⁺. -IR (n-Hexan): 1780 (s, ν C(=O)), 1270 (s, P(=O)).

C₁₈H₁₅Cl₆N₂O₄P (567.02) Ber.: C 38.31 H 2.68 N 4.97
Gef.: C 38.15 H 2.61 N 4.90

Darstellung von 15: Zu einer Lösung von 0.91 g (4.15 mmol) **8** in 30 ml Dichlormethan wurden 1.55 g (4.15 mmol) (COD)PtCl₂ gegeben und 3 d unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung i.V. auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt. Durch Zugabe von n-Hexan wurde aus der bräunlichen Lösung ein farbloser Feststoff **15** ausgefällt, der abgefiltert, zweimal mit je 5 ml n-Hexan gewaschen und i.V. getrocknet wurde. Ausbeute: 1.45 g (72.2%); Fp.: >200°C.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): δ = 3.56, 3.78 (d, ³J(PH) = 9.8 Hz, 10.2 Hz, (CH₃)NP, CH₂NC(=O)), δ = 6.96–8.25 (m, H-aromat.). ³¹P-NMR in CH₂Cl₂ (C₆D₆-Kapillare) (81.0 MHz): δ = 80.21 (s), ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) = 3865.1 Hz. -EI-MS, m/z (%): 323 (0.8) [M—C₆H₄CO(NCH₃)₂]⁺, 266 (0.3) [M—L]⁺, 193 (100) [M—PtCl₂CN]⁺, 104 (18) C₆H₄CO. -IR (KBr-Pressling): 2205 (sst, ν (CN)), 1470 (sst), 638 (st), 220 (m).

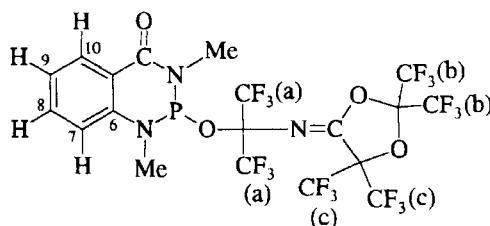
C₁₀H₁₀Cl₂N₂OPt (485.17) Ber.: C 24.76 H 2.08 N 8.66
Gef.: C 24.59 H 1.96 N 8.57

Darstellung von 16: Zu einer Lösung von 0.55 g (2.6 mmol) **9** in 20 ml Dichlormethan wurden 0.95 g (2.6 mmol) (COD)PtCl₂ gegeben und die Reaktionsmischung 3 d unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Es fiel ein bräunlicher Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abfiltriert und zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen wurde. Verbindung **16** wurde anschließend 1 d i.V. getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (84.1%); Fp.: >200°C.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz): δ = 3.33 (d, ³J(PH) = 10.2 Hz, (CH₃)NP), δ = 7.00–8.19 (m, C₆H₄). ³¹P-NMR in CH₂Cl₂ (C₆D₆-Kapillare) (81.0 MHz): δ = 50.38 (s), ¹J(³¹P¹⁹⁵Pt) = 2486.6 Hz. -EI-MS, m/z (%): 471 (18) [M]⁺, 436 (8) [M—Cl]⁺, 266 (4) [M—L]⁺, 133 (88) [C₆H₄(CH₃)NC(=O)]⁺, 105 (100) [C₆H₄(CH₃)N]⁺, 104 (78) [C₆H₄C(=O)]⁺. -IR (KBr-Pressling): ν = 2192 (sst), 1760 (sst), 1598 (sst), 1465 (sst), 1305 (sst), 745 (w), 615 (w).

C₉H₇Cl₂N₂O₂Pt (472.13) Ber.: C 22.90 H 1.49 N 5.93
Gef.: C 22.95 H 1.48 N 6.26

Darstellung von 17: In einem Bombenrohr mit Teflon[®]-Spindelhahn wurde eine Lösung von 1.4 g (6.4 mmol) **8** in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und auf -196°C abgekühlt. Anschließend wurden 6.4 g (38 mmol) HFA aufkondensiert und das Reaktionsgemisch innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel i.V. abgezogen wurde. Der Rückstand wurde in 30 ml Diethylether gelöst und bei -35°C zur Kristallisation aufbewahrt. Innerhalb von 1 h kristallisierte **17** als farbloser Feststoff aus. Ausbeute: 2.8 g (61.0%); Fp.: 102°C.



17

ABBILDUNG 5 Atomnumerierung in Verbindung **17**.

¹H-NMR in CDCl₃ (200.1 MHz)(vgl. Abbildung 5 und Literatur 13): δ = 3.19, 3.26, (d, ³J(PH) = 13.5 Hz, 14.6 Hz, CH₂NP, CH₃NC(:O)), δ = 6.93 (d, ³J(HH) = 8.3 Hz, H10), δ = 7.13 (t, ³J(HH) = 7.7 Hz, H8), δ = 7.54 (t, ³J(HH) = 8.0 Hz, H9), δ = 8.23 (dd, ³J(HH) = 7.8 Hz, ⁴J(PH) = 1.6 Hz, H7). ³¹P-NMR in CDCl₃ (81.0 MHz): δ = 116.47 (s). ¹⁹F-NMR in CDCl₃ (188.3 MHz)(vgl. Abbildung 5): δ = -80.13 bis -79.20 (m, 6F, (CF₃)₂ (b)), δ = -77.81 bis -77.62 (m, 3F, CF₃, (a)), δ = -77.57 bis -77.33 (m, 3F, CF₃, (a)), δ = -73.40 bis -73.33 (m, 6F, (CF₃)₂ (c)). -EI-MS, m/z (%): 717 (12) [M]⁺, 551 (6) [M—C₃F₆O]⁺, 508 (28) [C₁₀F₁₈NO₂]⁺, 385 (4) [M—2(C₃F₆O)]⁺, 209 (100) [M—C₁₀F₁₈NO₂]⁺, 69 (14) [CF₃]⁺.

C₁₉H₁₀F₁₈N₃O₄P (717.25) Ber.: C 31.82 H 1.41 F 47.68
Gef.: C 31.87 H 1.42 F 47.50

DANK

Wir danken der ASTA Medica AG, der BASF AG, der BAYER AG, der DEGUSSA AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien. A. Vollbrecht dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung (DEGUSSA AG) für ein Promotionsstipendium. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine Beihilfe verbunden.

LITERATUR

1. G. M. Coppola und R. I. Mansukhani, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1169 (1978).
2. G. M. Coppola, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 897 (1979).
3. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 241 (1993).
4. I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 333 (1993).
5. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 173 (1993).
6. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 271 (1993).
7. A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, E. B. Sakhnovskaya und T. V. Zykova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **54**, 1671 (1984).
8. H.-J. Plinta, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 100 (1994).
9. A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **91**, 103 (1994).
10. A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 1481 (1994).
11. A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 135 (1993).
12. I. Neda, A. Fischer, T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **127**, 1579 (1994).
13. H. W. Roesky, J. Lucas, K. L. Weber, H. Djarrah, E. Egert, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **118**, 2396 (1985).
14. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 1335 (1991).
15. H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, **59**, 411 (1973).
16. A. Fischer, I. Neda, T. Kaukorat, R. Sonnenburg, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 939 (1994).