

This article was downloaded by:

On: 28 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>

UNERWARTETE REAKTION VON DIPHENOXYTHIOPHOSPHORYLCHLORID UND DIPHENOXYPHOSPHORYLCHLORID IN ACETONITRIL - DIE ERSTEN VERTRETER EINES N-PHOSPHORYLIERTEN 3-AMINO-CROTONITRILS - STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

Eckhard Herrmann^a; Zdirad Žk^b; Moein Nouaman^c

^a SG Chemieingenieurwesen/welttechnik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH), Dresden University of Applied Science, Dresden, Germany ^b Institut für Anorganische Chemie der Masaryk-Universität Brno, Brno, Czech Republic ^c Institut für Chemie der Tishreen-Universität Latakia,

To cite this Article Herrmann, Eckhard , Žk, Zdirad and Nouaman, Moein(2000) 'UNERWARTETE REAKTION VON DIPHENOXYTHIOPHOSPHORYLCHLORID UND DIPHENOXYPHOSPHORYLCHLORID IN ACETONITRIL - DIE ERSTEN VERTRETER EINES N-PHOSPHORYLIERTEN 3-AMINO-CROTONITRILS - STRUKTURUNTERSUCHUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 164: 1, 103 — 129

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008045238

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008045238>

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.

UNERWARTETE REAKTION VON DIPHENOXYTHIOPHOSPHORYLCHLORID UND DIPHENOXYPHOSPHORYLCHLORID IN ACETONITRIL – DIE ERSTEN VERTRETER EINES N-PHOSPHORYLIERTEN 3-AMINO-CROTONITRILS – STRUKTURUNTERSUCHUNGEN

ECKHARD HERRMANN^{a*}, ZDIRAD ŽAK^b und MOEIN NOUAMAN^c

^aSG Chemieingenieurwesen/Umwelttechnik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH), Dresden University of Applied Science, PF 120701, D-01069 Dresden, Germany, ^bInstitut für Anorganische Chemie der Masaryk-Universität Brno, Kotlářská 2, CZ-611 37 Brno, Czech Republic und ^cInstitut für Chemie der Tishreen-Universität Lattakia, Syrien

(Unterlegen December 21, 1999)

Acetonitril reagiert in Gegenwart von Natriumhydrid oder Natrium mit Diphenoxythiophosphorylchlorid bzw. Diphenoxyphosphorylchlorid. zum N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amido-thiophosphat (PCNS) und zum N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amido-phosphat (PCNO). Beide Verbindungen sind Brønsted-Säuren. PCNS bildet monokline Kristalle der Raumgruppe Pc und enthält vier kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Zelle. Die Gerüstatome bilden parallele Ebenen, die durch N...HN- und S...HC-Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Im PCNO dagegen, das orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca kristallisiert, liegen ringförmige, durch paarweise O...HN-Wasserstoffbrücken zusammengehaltene Dimere vor.

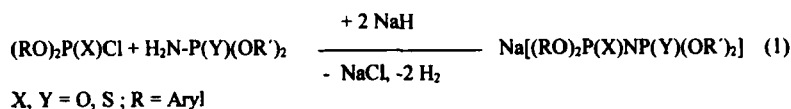
(PhO)₂P(S)-NH-C(CH₃)=CH-CN (PCNS) and (PhO)₂P(O)-NH-C(CH₃)=CH-CN (PCNO) are formed by the reaction of acetonitrile with (PhO)₂P(S)Cl and (PhO)₂P(O)Cl, respectively, in the presence of sodium hydride or sodium. Both compounds are Brønsted acids. PCNS forms monoclinic crystals, space group Pc with four crystallographically independent molecules in the asymmetric unit. The skeleton atoms of the molecules form parallel layers via N...HN- and S...HC-hydrogen bonds. PCNO is orthorhombic, space group Pbca. Its crystal structure is built of ring-shaped dimers via pairs of O...HN hydrogen bonds.

* Korrespondenzautor.

Keywords: N-(2-cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amido-phosphate; N-(2-cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amido-thiophosphate; N-(diphenoxy-thiophosphoryl)-3-amino-crotonitrile; N-(O,O-diphenyl-thiophosphatyl)-3-amino-crotonitrile; acetonitrile; diphenoxyphosphorylchloride; diphenoxythiophosphorylchloride; x-ray structure analysis; hydrogen bonds

EINLEITUNG

Bei der Synthese von μ -Imidodiphosphorsäurederivaten nach MEZNÍK und MAREČEK¹ durch Umsetzung von entsprechenden (Thio)phosphorylchloriden und -amiden in Gegenwart von Natriumhydrid entsprechend Gl. (1) versuchten wir durch Wahl des Lösungsmittels die Ausbeute zu beeinflussen.

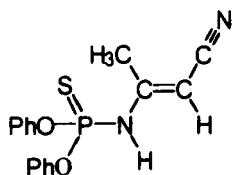


Überraschend mussten wir feststellen, dass bei Verwendung von Acetonitril dieses in das Reaktionsgeschehen eingreift und phosphorylierte Derivate des Crotonitrils entstehen.

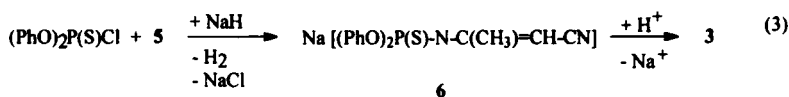
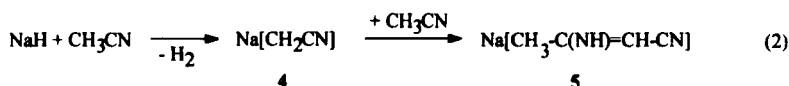
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

REAKTIONSVERLAUF

Setzt man Diphenoxythiophosphorylchlorid, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$, **1**, mit Diphenoxyphosphorylamid, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$, **2**, und Natriumhydrid in Acetonitril als Lösungsmittel miteinander um, isoliert man nach dem Ansäuern und Aufarbeiten des Reaktionsgemisches eine weiße, kristalline Substanz, bei der es sich nicht um den nach Gl. (1) erwarteten Tetraphenylester der μ -Imido-dithiodiphosphorsäure, sondern um das bisher nicht beschriebene N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amido-thiophosphat, **3**, PCNS handelt.

**3, PCNS**

Um zu überprüfen, auf welchem Wege **PCNS** gebildet wird, wurde das Acetonitril zunächst mit Natriumhydrid und dann getrennt mit **1** bzw. **2** umgesetzt. **PCNS** entstand in hohen Ausbeuten nur bei der Umsetzung mit dem Phosphorylchlorid **1**, sodass ein Reaktionsweg entsprechend Gl. (2) und Gl. (3) formuliert werden kann:

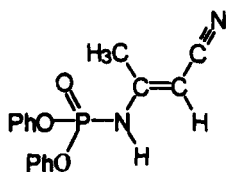


Das Natriumhydrid reagiert zunächst mit dem Acetonitril, wobei das Natriumsalz **4** entsteht. Das gebildete Carbanion greift an einem weiteren Molekül Acetonitril unter Bildung des Salzes **5** an, das sich dann mit dem Thiophosphorylchlorid **1** unter Knüpfung einer P-N-Bindung umsetzt. Da die entstehende μ -Imido-Verbindung deutlich saurer ist als alle anderen Komponenten in dem Reaktionsgemisch, bildet sich zunächst das Natriumsalz **6**, aus dem das **PCNS** durch Ansäuern erhalten werden kann.

Seit langem ist bekannt, dass Acetonitril in Petrolether bei der Umsetzung mit metallischem Natrium unter Bildung des 3-Amino-crotonitrils dimerisiert^{2,3}. Dabei wird die Bildung von zwei Formen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt beschrieben, die sich leicht ineinander umwandeln lassen und später als das *E*- und das *Z*-Isomer identifiziert wurden^{4,5,6}. So ist es nicht verwunderlich, dass **PCNS** auch in der Weise hergestellt wer-

den kann, dass man Acetonitril zunächst mit metallischem Natrium und anschließend mit **1** umsetzt.

Verwendet man anstelle von **1** das Diphenoxyphosphorylchlorid, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, **7**, so entsteht analog zu Gl. (3) das bisher ebenfalls unbekannte N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O-diphenyl-amidophosphat, **8**, **PCNO**.



8, PCNO

EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR

Die Struktur des **PCNS** wurde zunächst auf Grundlage von NMR-, IR- und massenspektrometrischen Daten formuliert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei 53,2 ppm, das für eine Diphenoxythiophosphorylgruppe spricht. Das Vorliegen einer $(-\text{C}\equiv\text{N})$ -Gruppierung beweist eine intensive IR-Bande bei 2220 cm^{-1} . Auch die Lage und das Aufspaltungsbild der Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die TABELLE I entnommen werden können, sprechen für die formulierte Struktur.

Im Massenspektrum tritt der Molpeak bei 330 m.u./e als intensivstes Signal auf. Auch die beobachteten Bruchstücke stehen mit der formulierten Struktur im Einklang.

Analoges gilt für das **PCNO**. Auch hier zeigt eine Absorption bei etwa 2190 cm^{-1} die Existenz einer $(-\text{C}\equiv\text{N})$ -Gruppierung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (s. TABELLE I) in den entsprechenden NMR-Spektren lassen sich allen erwarteten Gruppen zuordnen.

Beide Verbindungen, **PCNS** und **PCNO**, sind aufgrund der Imido-Gruppe Brønsted-Säuren. Eine potentiometrische Titration einer etwa 0,01 molaren Lösung der Substanzen in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (93:7) mit 0,1 M NaOH ergab die erwarteten Äquiva-

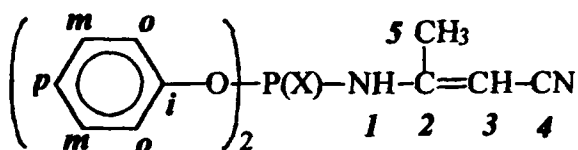
lentmassen für die einprotonigen Säuren und Säureexponenten pK_a von etwa 10,8 für **PCNS** bzw. 10,4 für **PCNO** in diesem Milieu. Die gegenüber der Thiophosphorylgruppe etwas stärker elektronegative Phosphorylgruppe führt zu einer höheren Acidität des Imid-Protons im **PCNO**. Auch quantenmechanische ab-initio-Rechnungen nach dem HF-SCF-Verfahren unter Verwendung des Basissatzes 6-31+G(d) (6D, 7F) mit Hilfe des Programmpaketes GAUSSIAN 94⁷ zeigen, dass zur Entfernung des Protons von der Imidogruppe beim **PCNS** deutlich mehr Energie erforderlich ist als beim **PCNO**. Insgesamt sind **PCNS** sowohl als auch **PCNO** deutlich weniger acid als die entsprechenden Derivate der Imidodiphosphorsäure. Eine potentiometrische Titration von **PCNS** in einem Ethylenglykolmonomethylether / Wasser-Gemisch (4:1) mit Tetramethylammoniumhydroxid (in Isopropanol / Methanol) ergibt einen pK_a -Wert von 9,9. Unter gleichen Bedingungen liefern die μ -Imidoverbindungen $[(PhO)_2PS]_2NH$, $[(PhO)_2PO]NH[P(S)(OPh)_2]$ und $[(PhO)_2PO]_2NH$ pK_a -Werte von 3,2; 3,0 bzw. 2,4⁸. Die Bindung eines zweiten Phosphoratoms an die Imidogruppe führt somit durch die verstärkte Möglichkeit der Delokalisation des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die freien d-Orbitale vom Phosphor zu einem deutlichen Anstieg der Acidität.

MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUREN

Sowohl für **PCNS** als auch **PCNO** konnten durch Röntgenbeugung an Einkristallen die Strukturen gelöst werden. TABELLE II enthält Angaben zu den Kristalldaten und zur Strukturverfeinerung. Die Koordinaten der schweren Atome und ausgewählter Wasserstoffatome sind in TABELLE III und TABELLE IV zu finden. Die Nummerierung der Atome kann Abbildung 1 und Abbildung 2 entnommen werden.

Von den möglichen Stereoisomeren der beiden Verbindungen konnten nur die beiden E-Formen nachgewiesen werden, die bereits oben in den Formeln der Verbindungen **3** und **8** dargestellt sind.

Ergebnisse von ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Untersuchungen für PCNS und PCNO (Bezeichnung der Atome entsprechend der Formel
 tip. – Multiplett)



Downloaded At: 13:16 30 January 2011

PCNS (X = S)				PCNO (X = O)			
$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$	J/Hz	$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$	$\delta(^1\text{H})/\text{ppm}$	J
53.2				- 9.4			
		5.8 (Dub.; 1H)	14.6 ($^2\text{J}_{\text{PH}}$)			1.5 (1H)	
	154.0 (Dub.)		6.1 ($^2\text{J}_{\text{PC}}$)		155.4 (Dub.)		1.4
	78.6 (Dub.)	5.3 (1H)	4.4 ($^3\text{J}_{\text{PC}}$)		77.8 (Dub.)	5.0 (1H)	5.1
	117.9				118.2		
	20.9 (Dub.)	2.3 (Dub.; 3H)	8.5 ($^3\text{J}_{\text{PC}}$)		20.2 (Dub.)	2.0 (Dub.; 3H)	9.7
			1.2 ($^4\text{J}_{\text{PH}}$)				1.3
	149.0 (Dub.)		6.9 ($^2\text{J}_{\text{PC}}$)		149.6 (Dub.)		7.0
	121.1 (Dub.)	7.3 (Multip.; 10H)	4.9 ($^3\text{J}_{\text{PC}}$)		120.0 (Dub.)	7.2 (Multip.; 10H)	5.1
	129.6				130.0		
	126.1				126.0		

TABELLE II Kristalldaten und Strukturverfeinerung für PCNO und PCNS

	PCNO	PCNS
Summenformel	$C_{16}H_{13}N_2O_3P$	$C_{16}H_{13}N_2O_2PS$
Molmasse	314.27	330.33
Temperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbca	Pc
Zelldimensionen	$a = 7.636(3) \text{ Å } \alpha = 90^\circ$ $b = 18.003(10) \text{ Å } \beta = 90^\circ$ $c = 22.417(13) \text{ Å } \gamma = 90^\circ$	$a = 7.5540(10) \text{ Å } \alpha = 90^\circ$ $b = 13.506(4) \text{ Å } \beta = 92.79(2)^\circ$ $c = 32.603(10) \text{ Å } \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3082(3) Å ³	3322(2) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	8
Berechnete Dichte	1.355 Mg/m ³	1.321 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.192 mm ⁻¹	0.298 mm ⁻¹
F(000)	1312	1376
Kristallgröße	0.40 × 0.40 × 0.25 mm	0.80 × 0.60 × 0.60 mm
Gemessener θ -Bereich	1.82 bis 25.05°	1.25° bis 28.00°

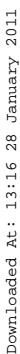
	<i>PCNO</i>	<i>PCNS</i>
h	$-1 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 21, 0 \leq l \leq 26$	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 17, -34 \leq l \leq 4$
Gemessenen Reflexe	2834	11524
ge Reflexe	2664 [R(int) = 0.0889]	9735 [R(int) = 0.0335]
feinerung	Full-matrix least-squares an F ²	Full-matrix least-squares an F ²
Schränkungen / Parameter	2664 / 0 / 203	9735 / 2 / 813
r-Anpassung an F ²	1.034	1.057
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0950	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0867
entliche Daten)	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1156	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0945
kturparameter		−0.02(5)
aximum und Minimum	0.302 und −0.506 e. Å ^{−3}	0.337 und −0.340 e. Å ^{−3}

I Atomkoordinaten der Schweratome und ausgewählter H-Atome ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

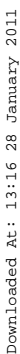
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
−5326(1)	−5291(1)	−1810(1)	14(1)	P(3)	−2727(1)	−2141(1)	−4245(1)	14(1)
−5373(1)	−3909(1)	−1696(1)	21(1)	S(3)	−2665(1)	−3520(1)	−4363(1)	21(1)
−6210(3)	−5679(2)	−2232(1)	20(1)	O(31)	−1635(3)	−1402(2)	−4513(1)	20(1)
−6441(2)	−6024(1)	−1544(1)	18(1)	O(32)	−1811(3)	−1757(2)	−3825(1)	18(1)
−3256(3)	−5692(2)	−1780(1)	17(1)	N(31)	−4797(3)	−1747(2)	−4266(1)	17(1)
−2339(3)	−9196(2)	−1873(1)	25(1)	N(32)	−5690(3)	1743(2)	−4105(1)	25(1)
−6376(4)	−6014(2)	−1113(1)	19(1)	C(31)	−1616(4)	−1455(2)	−4944(1)	19(1)
−7428(4)	−5340(2)	−915(1)	27(1)	C(32)	−2710(5)	−819(3)	−5176(1)	27(1)
−7419(5)	−5385(3)	−489(1)	35(1)	C(33)	−2595(6)	−821(3)	−5595(1)	35(1)
−6394(5)	−6071(3)	−272(1)	35(1)	C(34)	−1412(5)	−1435(3)	−5781(1)	35(1)
−5375(5)	−6731(3)	−479(1)	34(1)	C(35)	−341(5)	−2060(3)	−5545(1)	34(1)
−5365(4)	−6710(2)	−904(1)	25(1)	C(36)	−444(4)	−2076(2)	−5122(1)	25(1)
−5839(4)	−5239(2)	−2610(1)	19(1)	C(37)	−2195(4)	−2184(2)	−3444(1)	19(1)
−6825(4)	−4433(2)	−2744(1)	24(1)	C(38)	−3443(4)	−1746(2)	−3210(1)	24(1)
−6532(4)	−4044(2)	−3129(1)	28(1)	C(39)	−3725(4)	−2138(3)	−2825(1)	28(1)
−5270(4)	−4459(2)	−3369(1)	29(1)	C(310)	−2757(4)	−2952(2)	−2682(1)	29(1)

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
-4296(4)	-5272(3)	-3230(1)	31(1)	C(311)	-1515(4)	-3375(3)	-2923(1)
-4572(4)	-5670(2)	-2845(1)	26(1)	C(312)	-1211(4)	-2993(2)	-3308(1)
-647(4)	-6707(2)	-1701(1)	24(1)	C(3a)	-7434(4)	-727(2)	-4306(1)
-2587(4)	-6649(2)	-1800(1)	16(1)	C(3b)	-5467(4)	-791(2)	-4230(1)
-3627(3)	-7435(2)	-1891(1)	18(1)	C(3c)	-4409(3)	-7(2)	-4140(1)
-2902(3)	-8406(2)	-1879(1)	17(1)	C(3d)	-5126(3)	959(2)	-4122(1)
-2570(5)	-5270(3)	-1750(11)	21	H(31)	-5480(5)	-2160(3)	-4283(11)
-276(11)	-7379(15)	-1708(8)	36	H(3a1)	-7803(10)	-57(16)	-4281(7)
-4850	-7341	-1962	21	H(3c)	-3173	-105	-4087
2509(1)	-10283(1)	-1753(1)	15(1)	P(4)	-542(1)	2831(1)	-4237(1)
2631(1)	-8887(1)	-1670(1)	21(1)	S(4)	-653(1)	1431(1)	-4308(1)
3608(3)	-10990(2)	-1447(1)	19(1)	O(41)	-1370(3)	3286(1)	-3839(1)
3380(3)	-10724(2)	-2149(1)	20(1)	O(42)	-1669(3)	3522(1)	-4542(1)
436(3)	-10675(2)	-1756(1)	17(1)	N(41)	1522(3)	3223(2)	-4248(1)
-441(3)	-14191(2)	-1841(1)	25(1)	N(42)	2409(3)	6742(2)	-4237(1)
3408(4)	-11068(2)	-1023(1)	20(1)	C(41)	-927(4)	2868(2)	-3451(1)
2260(5)	-10486(2)	-809(1)	30(1)	C(42)	477(4)	3262(2)	-3217(1)
2175(5)	-10624(3)	-386(1)	37(1)	C(43)	860(5)	2865(3)	-2829(1)

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
3238(5)	−11325(3)	−188(1)	40(1)	C(44)	−141(4)	2100(2)	−2682(1)	2
4356(5)	−11899(3)	−409(1)	45(1)	C(45)	−1550(4)	1729(2)	−2924(1)	2
4452(5)	−11787(3)	−831(1)	33(1)	C(46)	−1954(4)	2120(2)	−3311(1)	2
2926(4)	−10315(2)	−2540(1)	20(1)	C(47)	−1537(4)	3585(2)	−4969(1)	1
3941(4)	−9558(2)	−2682(1)	25(1)	C(48)	−2527(4)	4335(2)	−5155(1)	2
3550(4)	−9179(3)	−3070(1)	28(1)	C(49)	−2545(5)	4429(3)	−5575(1)	3
2143(4)	−9557(2)	−3308(1)	29(1)	C(410)	−1579(5)	3785(3)	−5808(1)	3
1152(4)	−10328(3)	−3162(1)	33(1)	C(411)	−588(5)	3054(3)	−5616(1)	3
1532(4)	−10716(2)	−2771(1)	28(1)	C(412)	−563(5)	2947(2)	−5192(1)	2
−2155(4)	−11691(2)	−1700(1)	25(1)	C(4a)	4114(4)	4232(2)	−4331(1)	2
−225(4)	−11631(2)	−1768(1)	16(1)	C(4b)	2178(4)	4185(2)	−4256(1)	3
823(3)	−12428(2)	−1831(1)	19(1)	C(4c)	1146(3)	4986(2)	−4201(1)	1
115(3)	−13397(2)	−1835(1)	19(1)	C(4d)	1853(3)	5950(2)	−4221(1)	1
−200(5)	−10290(3)	−1736(11)	21	H(41)	2230(5)	2810(3)	−4240(11)	
−2534(12)	−12382(16)	−1712(8)	38	H(4a1)	4528(12)	4906(15)	−4297(7)	
2047	−12333	−1874	23	H(4c)	−70	4899	−4148	



Downloaded At: 13:16 28 January 2011



Downloaded At: 13:16 28 January 2011

TABELLE IV Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für PCNO. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
P	2212(1)	5382(1)	575(1)	16(1)
O	2286(2)	4892(1)	56(1)	20(1)
O(1)	3376(2)	5165(1)	1127(1)	20(1)
O(2)	3037(2)	6179(1)	483(1)	20(1)
N(1)	189(3)	5465(1)	812(1)	19(1)
N(2)	-572(3)	6706(1)	2695(1)	28(1)
C(1)	2701(3)	6557(1)	-61(1)	20(1)
C(2)	1578(4)	7151(2)	-54(1)	34(1)
C(3)	1334(4)	7547(2)	-579(1)	41(1)
C(4)	2199(3)	7345(2)	-1094(1)	30(1)
C(5)	3324(3)	6743(1)	-1090(1)	26(1)
C(6)	3594(3)	6349(1)	-567(1)	23(1)
C(7)	3090(3)	4539(1)	1490(1)	19(1)
C(8)	3723(3)	4595(1)	2067(1)	23(1)
C(9)	3590(3)	3990(2)	2438(1)	29(1)
C(10)	2819(3)	3338(2)	2238(1)	30(1)
C(11)	2172(3)	3297(1)	1664(1)	29(1)
C(12)	2304(3)	3897(1)	1281(1)	23(1)
C(13)	-2354(3)	5650(1)	1429(1)	25(1)
C(14)	-445(3)	5793(1)	1329(1)	18(1)
C(15)	581(3)	6189(1)	1700(1)	21(1)
C(16)	-83(3)	6478(1)	2247(1)	21(1)
H(1)	-570(4)	5321(14)	577(11)	22

DIE STRUKTUR DES PCNS

PCNS kristallisiert im monoklinen System. Wie aus Abbildung 1 entnommen werden kann, wird der Kristall von vier unabhängigen Molekülen aufgebaut. Diese unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Anordnung der Phenylgruppen. Die Bindungsabstände und -winkel sind in allen vier Molekülen praktisch gleich (s. TABELLE V).

TABELLE V Ausgewählte Bindungslängen für die Moleküle 1 bis 4 des PCNS sowie einige intermolekulare Abstände in Å

<i>I</i>		<i>Molekül 2</i>		<i>Molekül 3</i>		<i>Molekül 4</i>	
2)	1.585(2)	P(2)-O(21)	1.586(2)	P(3)-O(31)	1.586(2)	P(4)-O(42)	1.586(2)
1)	1.588(2)	P(2)-O(22)	1.593(2)	P(3)-O(32)	1.590(2)	P(4)-O(41)	1.590(2)
1)	1.653(2)	P(2)-N(21)	1.652(2)	P(3)-N(31)	1.650(2)	P(4)-N(41)	1.649(2)
1)	1.904(1)	P(2)-S(2)	1.907(2)	P(3)-S(3)	1.903(1)	P(4)-S(4)	1.903(1)
17)	1.410(3)	O(21)-C(21)	1.401(3)	O(31)-C(31)	1.408(3)	O(41)-C(41)	1.408(3)
1)	1.404(3)	O(22)-C(27)	1.415(3)	O(32)-C(37)	1.411(3)	O(42)-C(47)	1.411(3)
1b)	1.390(3)	N(21)-C(2b)	1.385(3)	N(31)-C(3b)	1.394(3)	N(41)-C(4b)	1.394(3)
1d)	1.148(4)	N(22)-C(2d)	1.151(4)	N(32)-C(3d)	1.143(4)	N(42)-C(4d)	1.143(4)
1b)	1.488(4)	C(2a)-C(2b)	1.488(4)	C(3a)-C(3b)	1.497(4)	C(4a)-C(4b)	1.497(4)
1c)	1.345(4)	C(2b)-C(2c)	1.358(4)	C(3b)-C(3c)	1.350(4)	C(4b)-C(4c)	1.350(4)
1d)	1.421(4)	C(2c)-C(2d)	1.415(4)	C(3c)-C(3d)	1.415(4)	C(4c)-C(4d)	1.415(4)
1a)	0.77(4)	N(21)-H(21)	0.71(4)	N(31)-H(31)	0.76(4)	N(41)-H(41)	0.76(4)
1a1)	0.950	C(2a)-H(2a1)	0.976	C(3a)-H(3a1)	0.952	C(4a)-H(4a1)	0.952
1c)	0.950	C(2c)-H(2c)	0.950	C(3c)-H(3c)	0.950	C(4c)-H(4c)	0.950
21)	2.907(3)	N(22)-N(11)#2	2.952(3)	N(32)-N(41)#3	2.924(3)	N(42)-N(31)#1	2.924(3)
2)	3.845(3)	C(2a)#2-S(1)	3.858(3)	C(3a)#3-S(4)	3.796(3)	C(4a)#5-S(3)	3.858(3)
S(2)	3.542(3)	C(2c)#1-S(1)	3.511(3)	C(3c)-S(4)	3.504(3)	C(4c)#1 S(3)	3.504(3)

Transformationen für die äquivalenten Atome: #1 x-1, y+1, z; #2 x, y+1, z; #3 x+1, y, z; #4 x, y-1, z; #5 x-1, y-1, z; #6 x-1, y, z; #7 x+1, y, z

Interessant ist, dass die jeweiligen zehn Gerüstatome S, P, N(1), H(1), C(b), C(a), H(al), C(c), C(d) und N(2) praktisch in einer Ebene liegen. Die mittleren Abweichungen von den Ebenen betragen 8,5 pm, 6,6 pm, 6,2 pm und 7,7 pm für Molekül 1, Molekül 2, Molekül 3 bzw. Molekül 4. Am weitesten ragen die Atome S(1) mit 17,5 pm und H(41) mit 17,1 pm aus diesen Ebenen heraus. Im Kristall werden durch diese Atome wiederum ausgedehnte Ebenen gebildet, wobei die Moleküle 1 und 2 eine Schicht 1 ergeben und die Moleküle 3 und 4 eine Schicht 2, die parallel zueinander liegen und sich abwechseln. Die mittleren Abweichungen der Atome aus den Ebenen in Schicht 1 und Schicht 2 betragen 17,6 pm bzw. 15,6 pm. Wie aus Abbildung 3 sehr gut zu erkennen ist, werden die Schichten untereinander durch die Phenylgruppen verzahnt, die nahezu senkrecht aus diesen Ebenen herausragen.

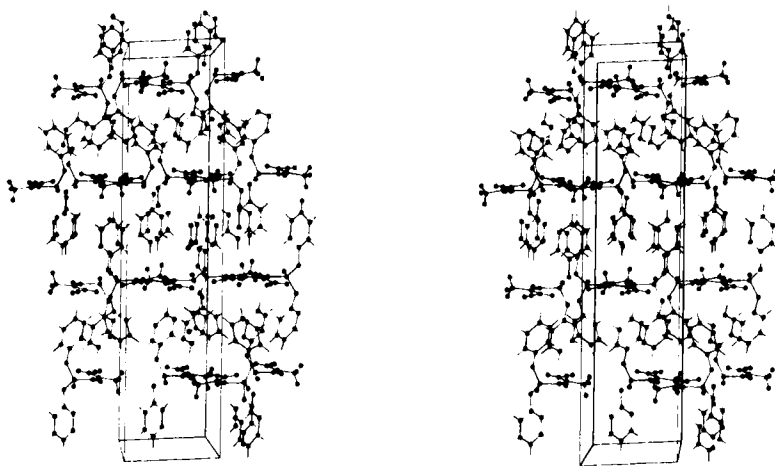


ABBILDUNG 3 Stereographisches Packungsdiagramm von PCNS, 3. Annähernd senkrecht zur Betrachtungsebene liegende Ebenen der Gerüstatome von oben nach unten: Schicht 2 (gebildet aus Molekül 3 und Molekül 4), Schicht 1 (gebildet aus Molekül 1 und Molekül 2), Schicht 2, Schicht 1

Für die Phenylgruppen ergeben sich dabei Packungsmuster, wie sie für Aromaten typisch sind⁹. Während sich die Phenylgruppen mit den Atomen C(11), C(21), C(31) und C(47) fischgrätenartig zueinander anordnen, bevorzugen die Gruppen mit den Atomen C(17), C(27), C(37) und C(41) eine sandwichartige Anordnung (siehe Abbildung 4).

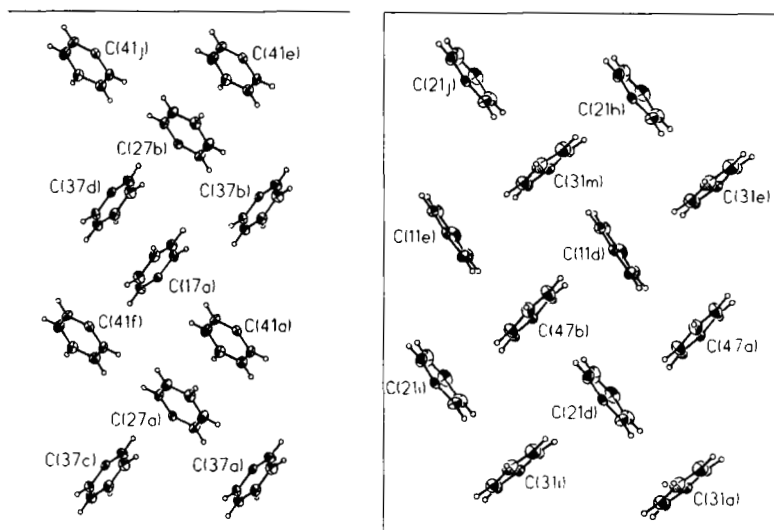
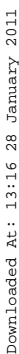


ABBILDUNG 4 Packungsmuster der Phenylgruppen zwischen Schicht 1 und Schicht 2 (links sandwichartig: Phenylgruppen mit den Atomen C(12), C(27), C(37) und C(41), Schicht 2 oben, Schicht 1 unten; rechts fischgrätenartig: Phenylgruppen mit den Atomen C(11), C(21), C(31) und C(47), Schicht 1 oben, Schicht 2 unten; vergleiche Abbildung 3)

Verantwortlich für die ebene Struktur des Gerüsts sowie der Ausbildung der Schicht 1 und der Schicht 2 dürfte sein, dass einerseits innerhalb der Moleküle eine weitgehend delokalisierte sp^2 -Hybridisierung entlang der Kette P-N(1)-C(b)-C(c)-C(d) vorliegt und andererseits in den Schichten intermolekulare N(1)-H...N-Wasserstoffbrücken vorliegen, die zu langen Ketten führen. Diese Ketten sind durch C-H...S-, und N-H...S-Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Außerdem kann im Gerüst ein deutlich polarer Bindungsanteil mit einem alternierenden Vorzeichen der Partialladungen der Atome entlang der Kette vom S-Atom bis hin zum Atom N(2) durch Rechnungen wahrscheinlich gemacht werden.

In Abbildung 5 ist ein Ausschnitt aus der Schicht 2, die durch Moleküle 3 und Moleküle 4 gebildet wird, dargestellt. Dabei sind zur besseren Veranschaulichung nur die Atome berücksichtigt worden, die die Ebene bilden. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Schicht 1 (Moleküle 1



Downloaded At: 13:16 28 January 2011

Downloaded At: 13:16 28 January 2011

N(1)–H(1) von 0,75(3) Å ist deutlich kürzer als der berechnete Wert. Das liegt einerseits daran, dass bei der Berechnung der Kernabstand ermittelt wird, während die Verfeinerung der Daten der Röntgenbeugung den Ladungsschwerpunkt der Elektronenwolke des Wasserstoffatoms ergibt. Dennoch sind auch entsprechende Bindungen in Imidodiphosphorsäurederivaten (0,856 Å und 0,886 Å in $[(\text{PhO})_2\text{PS}]_2\text{NH}^{11}$; 0,89 Å in $[(\text{PhO})_2\text{PO}]_2\text{NH}^{12}$) deutlich länger als der gefundene Abstand. Das korrespondiert mit der im Vergleich zu diesen Verbindungen geringeren Säurestärke von PCNS. Im analogen $[\text{Ph}_2\text{PS}]_2\text{NH}$, in dem N–H...S-Wasserstoffbrücken nachgewiesen werden konnten, ist der Abstand vergleichbar und beträgt 0,71(3) Å¹³. Der Abstand P–S liegt mit 1,905(2) Å zwischen dem in einer Thiophosphorylgruppe, die an einer N–H...S-Wasserstoffbrücke beteiligt ist, und dem einer nicht beteiligten im $[(\text{PhO})_2\text{PS}]_2\text{NH}$ von 1,911(1) Å bzw. 1,893(2) Å¹¹. Im $[\text{Ph}_2\text{PS}]_2\text{NH}$ betragen die entsprechenden Bindungen 1,950(1) Å bzw. 1,937(1) Å und sind somit deutlich länger.

In TABELLE VII sind die intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken in den Schichten 1 und 2 zusammengestellt und mit den von BERNSTEIN *et al.*¹⁴ empfohlenen graphenanalytischen Symbolen versehen. Die Graphen der Wasserstoffbrücken, von denen eine Auswahl ebenfalls in TABELLE VII zu finden ist, stimmen in allen untersuchten Ordnungen in Schicht 1 und Schicht 2 miteinander überein.

Die mittleren Abstände N(1)⋯N(2) und H(1)⋯N(2) von 2,93(2) bzw. 2,19(3) Å sowie der mittlere intermolekulare Winkel N(1)–H(1)⋯N(2) von 167(4)° sprechen für schwache Wasserstoffbrücken. Die Abstände in den intermolekularen Wasserstoffbrücken H(al)⋯S und H(c)⋯S sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen im Mittel 2,97(3) Å. Der intramolekulare Abstand H(1)⋯S ist etwas kürzer und beträgt 2,84(2) Å. Diese Abstände stimmen recht gut mit analogen Abständen in CH⋯S- und NH⋯S-Wasserstoffbrücken in S-haltigen Sapphyrin-Derivaten (N–H⋯S-Brücken 2,87(8) Å sowie CH⋯S-Brücken 2,91(4) Å, 136,3°; 2,70(5) Å, 156,3°; 3,16 Å, 131,2°)¹⁵ überein. Sie sind allerdings länger als im $[(\text{PhO})_2\text{P(S)}]_2\text{NH}$ (NH⋯S-Brücken 2,77 Å¹¹) oder im $[(\text{Ph})_2\text{P(S)}]_2\text{NH}$ (NH...S-Brücken 2,64(3) Å¹³). Interessant ist die Lage des Schwefelatoms in der Schicht. Es scheint insgesamt bestimmend für die Packung zu sein. Es trägt eine negative Partialladung und ist annähernd gleich weit von den partiell positiv geladenen Atomen H(al), H(c), H(1) und P entfernt.

TABELLE VI Vergleich ausgewählter Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel in PCNS und PCNO mit berechneten Werten [HF-SCF mit Standardbasissatz: 6-31+G(d) (6D, 7F)] sowie mit berechneten Werten für die an der Imidobridge deprotonierten Anionen PCNS⁻ bzw. PCNO⁻

	PCNS		PCNS ⁻	PCNO		PCNO ⁻
<i>Bindungslängen</i>	<i>experim.</i>	<i>berechnet</i>	<i>berechnet</i>	<i>experim.</i>	<i>berechnet</i>	<i>berechnet</i>
P-O	1.588(4)	1.585	1.633	1.577(7)	1.582(1)	1.625(2)
P-N	1.651(2)	1.673	1.578	1.641(2)	1.659	1.575
P=S	1.905(2)	1.923	1.958	—	—	—
P=O	—	—	—	1.462(2)	1.449	1.469
O-C	1.408(4)	1.386	1.365	1.412(8)	1.386(1)	1.360(1)
C-N _(Imidobridge)	1.390(4)	1.389	1.343	1.387(3)	1.393	1.342
C-N _(Nitril)	1.148(4)	1.139	1.143	1.148(3)	1.139	1.146
C-C _(Aromat)	1.382(7)	1.385(3)	1.385(1)	1.382(6)	1.386(3)	1.388(1)
C-C _(Olefin)	1.351(5)	1.338	1.367	1.347(3)	1.339	1.368
C-CH ₃	1.493(5)	1.505	1.513	1.497(3)	1.503	1.515
C-CN	1.415(4)	1.434	1.425	1.424(4)	1.432	1.422
N-H	0.75(3)	0.998	—	0.82(3)	0.999	—
<i>Bindungswinkel</i>						
O-P-O	93.3(3)°	95.3°	91.7°	96.0(1)°	100.6°	96.8°
O-P-N	107.1(7)°	106.4°	111.6°	109(2)°	103(1)°	106(1)
O-P=S	118.7(7)°	118.5°	112.0°	—	—	—
N-P=S	110.2(6)°	110.2°	115.6°	—	—	—
O-P=O	—	—	—	116(1)°	116(1)°	110.8°
N-P=O	—	—	—	110.4(1)°	115.6°	123.2°
C-O-P	123(3)°	126.2°	124.5°	121(3)°	125(1)°	125(2)°
C-N-P	129.9(3)°	131.6°	130.2°	129.6(2)°	130.2°	128.9°
C _(CH) -C _(C) -N _(Imidobridge)	122.2(2)°	123.2°	127.3°	122.6(2)°	118.4°	119.1°
C _(CH) -C _(C) -C _(CH₃)	124.3(1)°	124.1°	120.6°	124.4(2)°	123.8°	120.3°
N _(NH) -C _(C) -C _(CH₃)	113.5(2)°	112.7°	112.0°	113.0(2)°	117.8°	120.6°
C _(C) -C _(CH) -C _(Nitril)	120.6(3)°	121.9°	123.3°	121.2(2)°	123.1°	124.4°
N _(Nitril) -C _(Nitril) -C _(CH)	179.1(1)°	179.2°	180(1)°	177.9(3)°	178.4°	179(2)°

VII Wasserstoffbrücken in Schicht 1 (Moleküle 1 und 2) und Schicht 2 (Moleküle 3 und 4) des Skeletts von PCNS (Unitäre Motive N₂, ternäre Graphensätze N₃ und ringförmige quartäre Graphensätze N₄)

N1:						
Schicht 1 (Moleküle 1 u. 2)	Abstand in Å	Winkel	Schicht 2 (Moleküle 3 u. 4)	Abstand in Å	Winkel	S
N(11)#4-H(11)#4...N(22)	2,20(4)	164(4)°	N(41)#6-H(41)#6...N(32)	2,16(4)	169(4)°	
N(21)-H(21)...N(12)	2,22(4)	163(4)°	N(31)#7-H(31)#7...N(42)	2,19(4)	170(4)°	
C(2a)#2-H(2a1)#2...S(1)	2,98	151°	C(3a)#3-H(3a1)#3...S(4)	2,94	150°	
C(1a)-H(1a1)...S(2)	2,99	150°	C(4a)#5-H(4a1)#5...S(3)	2,96	151°	
C(2c)#1-H(2c)#1...S(1)	2,92	121°	C(3c)-H(3c)...S(4)	2,93	120°	
C(1c)#3-H(1c)#3...S(2)	3,01	124°	C(4c)#4 H(4c)#4...S(3)	2,96	120°	
N(21)-H(21)...S(2)	2,86(4)	89(3)°	N(41)-H(41)...S(4)	2,86(3)	87(3)	
N(11)-H(11)...S(1)	2,82(4)	89(3)°	N(31)-H(31)...S(3)	2,83(4)	89(3)	

Transformationen für die äquivalenten Atome: #1 x-1, y+1, z; #2 x, y+1, z; #3 x+1, y, z; #4 x, y-1, z; #5 x-1, y-1, z; #6 x-1, y, z; #7 x+1

N_2 :				
	b	c	d	e
$\mathbf{R}_4^3(16)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$			
$\mathbf{R}_4^2(16)$	$\mathbf{R}_2^2(10)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$		
$\mathbf{R}_4^1(16)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$	$\mathbf{C}_2^1(6)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$	
$\mathbf{R}_4^0(16)$	$\mathbf{C}_2^2(8)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$	$\mathbf{C}_2^1(6)$	$\mathbf{C}_2^2(12)$
$\mathbf{R}_4^3(16)$	$bfec$	$\mathbf{R}_4^3(16)$	$abfe$	$\mathbf{R}_4^4(20)$

N_3 :				
acg	$\mathbf{R}_2^2(8)$	bdh	$\mathbf{R}_2^2(8)$	egf
aeg	$\mathbf{C}_2^2(6)$	bfh	$\mathbf{C}_2^2(6)$	$\mathbf{C}_2^2(6)$
adh	$\mathbf{C}_3^2(12)$	bcg	$\mathbf{C}_3^2(12)$	$\mathbf{C}_3^2(12)$
afh	$\mathbf{C}_3^2(12)$	beg	$\mathbf{C}_3^2(12)$	$\mathbf{C}_3^2(12)$
cgd	$\mathbf{C}_3^2(12)$	cgf	$\mathbf{C}_3^2(12)$	$\mathbf{C}_3^2(12)$
cfh	$\mathbf{C}_3^2(12)$	deh	$\mathbf{C}_3^2(12)$	$\mathbf{C}_3^2(12)$
$cdfe$	$\mathbf{R}_4^3(18)$			

DIE STRUKTUR DES PCNO

PCNO bildet orthorhombische Kristalle. Das Molekül des **PCNO** (siehe Abbildung 2) unterscheidet sich vom **PNCS** nur durch ein Atom. So ist es nicht überraschend, dass die meisten Bindungsabstände und -winkel im Gerüst der Moleküle beider Verbindungen sich sehr ähneln. Sie stimmen auch recht gut mit den berechneten Werten überein (vergleiche TABELLE VI). Auffällig ist, dass die P-N-Bindung noch um 10 pm kürzer ist als im **PNCS**. Sie tendiert damit noch stärker in Richtung der berechneten kürzeren Bindungslängen in den Anionen **PCNS⁻** bzw. **PCNO⁻**.

Auch im **PCNO** kommt es zu Ausbildung eines ausgedehnten π -Systems. Das führt dazu, dass die Atome O, P, N(1), H(1), C(13), H(13a), C(14), C(15), H(15), C(16) und N(2) nahezu in einer Ebene liegen. Die mittlere Abweichung aus dieser Ebene beträgt 9,4 pm. Am weitesten ragen die Atome O (-20 pm) und H(1) (19 pm) heraus. Zwei dieser Moleküle lagern sich, wie aus Abbildung 6 zu erkennen ist, unter paarweiser Ausbildung von P=O \cdots HN-Wasserstoffbrücken [N(1) \cdots O#1 2.787(3) Å; H(1) \cdots O#1 1.97(3) Å; N(1)-H(1) \cdots O#1 171(3)°] zu Dimeren zusammen, wobei ein $R_2^2(8)$ -Motiv entsteht, was sehr häufig für Wasserstoffbrücken gefunden wird¹⁴. Dabei handelt es sich um relativ starke Wasserstoffbrücken, was daraus hervorgeht, dass der in der Literatur angegebene Mittelwert für Abstände N \cdots O bei Wasserstoffbrücken des angegebenen Typs deutlich länger ist und 2,89 Å beträgt¹⁶.

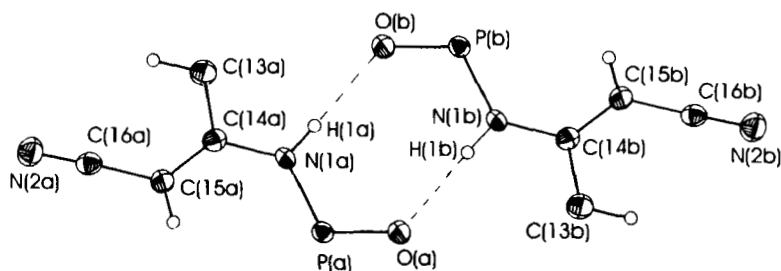


ABBILDUNG 6 Dimere in der Packung von **PCNS** (dargestellt sind nur die in einer Ebene liegenden Atome des Gerüsts und die Wasserstoffatome H(1), H(13a) und H(15))

Der Kristall des **PCNO** wird aus diesen Dimeren aufgebaut. Die Gerüste der Moleküle werden dabei nicht linear und in einer Ebene angeordnet wie

im **PCNS**, sondern bilden, wie aus Abbildung 7 zu erkennen ist, in der Projektion eine Zick-Zack-Linie.

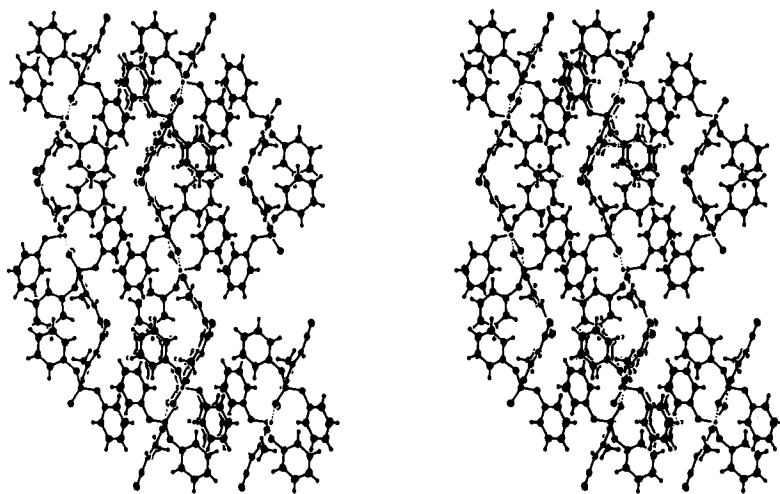


ABBILDUNG 7 Stereographisches Packungsdiagramm von **PCNO**, **8**

Der Vergleich der beiden hier betrachteten Verbindungen lehrt uns, dass in einer Verbindung, die aus 36 Atomen besteht, der Ersatz eines einzigen Schwefelatoms durch Sauerstoff die Molekülstrukturen zwar kaum verändert, die Kristallstrukturen aber dramatisch beeinflussen kann. Ursache dafür ist letztendlich die sehr unterschiedliche Stabilität der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen.

EXPERIMENTELLES

N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O'-diphenyl-amidothiophosphat, PCNS, 3

Methode 1

In einer mit trockenem Argon gespülten Apparatur löst man in 200 ml Acetonitril (über P_4O_{10} getrocknet und frisch destilliert) 3,0 g (0,1 mol) einer 80 %igen Suspension von NaH. Es wird so lange am Rückfluß

erhitzt, bis sich das NaH vollständig aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird zum Reaktionsgemisch eine Lösung von 14,2 g (0,05 mol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCl}$ in 20 ml trockenem Acetonitril zugetropft. Anschließend erhitzt man eine Stunde am Rückfluß. Es entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der hauptsächlich aus NaCl besteht. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das NaCl abzutrennen und das Natriumsalz **6** in das **3** zu überführen. Das erhaltene dunkelbraune Öl erstarrt beim Waschen mit Pentan zu einer dunkel gefärbten, kristallinen Masse, aus der nach dem Umkristallisieren aus CCl_4 oder Ethanol nahezu farblose, in der Masse schwach gelbliche Kristalle erhalten werden können. – Ausbeute: 14,8 g (90 %).

Method II

3,5 g frisch geschnittenes Natrium (0,15 mol) werden mit 100 ml trockenem Acetonitril in einer mit Schutzgas (Argon) gespülten Apparatur zur Reaktion gebracht. Nachdem die zunächst heftige Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist, vervollständigt man die Reaktion durch etwa einstündiges Erhitzen am Rückfluß. Dabei trübt sich die Lösung und es entsteht ein weißes, schlammartiges Produkt. Nach dem Abkühlen tropft man zu diesem Gemisch eine Lösung von 14,2 g (0,05 mol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCl}$ in 70 ml trockenem Acetonitril langsam zu. Anschließend erhitzt man nochmals eine Stunde am Rückfluß. Im Vakuumrotationsverdampfer wird das Acetonitril abdestilliert. Den zähflüssigen braungelben Destillationsrückstand versetzt man mit etwas Wasser und soviel 1 M Salzsäure, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Die wässrige Phase wird abgetrennt, der braungelbe Rest mit n-Pentan ausgewaschen. Es entsteht ein kristallines, hellgelbes Produkt. Beim Umkristallisieren aus Ethanol erhält man farblose Kristalle. Aus der Mutterlauge kann durch Zugabe von etwas Wasser weiteres, etwas verunreinigtes, gelbliches Produkt erhalten werden. – Ausbeute (nicht optimiert) 6,6 g (40 % d. Th.)

Schmp. 138°C

Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (330,34 g/mol): C 57,57 % gef. (58,17 % ber.); H 4,43 (4,58); N 8,32 (8,48); P 8,91 (9,38); S 10,3 (9,71)

Potentiometrische Titration mit NaOH in H_2O /Ethanol (1:9): Äquivalentmasse 328 g/mol; pH = 10,8 beim Titrationsgrad 0,5.

Massenspektrum (m/e, relative Intensität, Zuordnung): 330, 100, M; 282, 10, M – CH_3 – SH; 265, 10, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNH}_2$; 249, 25, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}$;

237, 15, $M - C_6H_5O$; 221, 35, $M - C_6H_5O - CH_3$ oder $M - C_6H_5S$; 196, 24, $M - C_6H_5O - CH_3CN$; 180, 14, $M - C_6H_5S - CH_3CN$; 173, 22, $(C_6H_5O)P(S)NH_2$; 172, 6, $(C_6H_5O)P(S)NH_2$; 171, 9, $(C_6H_5O)P(S)NH$; 155, 30, $C_6H_5OP(O)NH$; 143, $M - 2 C_6H_5O - H$; 110, 24, C_6H_5SH ; 109, 29, C_6H_5S ; 94, 32, C_6H_5OH .

NMR ($CDCl_3$) s. TABELLE I

N-(2-Cyano-1-methyl-ethenyl)-O,O'-diphenyl-amidophosphat, PCNO, 8

In einem 500-ml- Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler und Magnetrührer versehen ist und vorher mit trockenem Argon gespült wurde, werden 5,7 g Natrium (0,25 mol) mit 150 ml trockenem Acetonitril zur Reaktion gebracht. Nachdem die zunächst heftige Wasserstoffentwicklung abgeklungen ist, vervollständigt man die Reaktion durch etwa einstündiges Erhitzen am Rückfluß. Dabei trübt sich die Lösung und es entsteht ein weißes, schlammartiges Produkt. Nach dem Abkühlen tropft man zu diesem Gemisch eine Lösung von 27 g (0,1 mol) $(C_6H_5O)_2POCl$ in 50 ml getrocknetem Acetonitril langsam zu. Anschließend erhitzt man nochmals eine Stunde am Rückfluß. Im Vakuumrotationsverdampfer wird das Acetonitril abdestilliert. Den dickflüssigen, braunen Destillationsrückstand versetzt man mit etwas Wasser und soviel 1 M Salzsäure, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Es entsteht ein grobkristallines, braunes Produkt, das nach dem Abfiltrieren und Waschen mit etwas Ethanol weiß wird. Beim Umkristallisieren aus Ethanol entstehen farblose Kristalle, die sich bei längerer Lagerung an der Luft wieder leicht gelblich verfärben.

Ausbeute (nicht optimiert) 9,4 g (30 % d. Th.)

Schmp.: 172°C

$C_{16}H_{15}N_2O_3P$ (314,28 g/mol). Potentiometrische Titration mit NaOH in H_2O /Ethanol (1:9): Äquivalentmasse 302 g/mol; pH = 10,4 beim Titrationsgrad 0,5.

NMR ($CDCl_3$) s. TABELLE I

Röntgen-Kristallstrukturanalysen

Einkristalle von PCNO und PCNS wurden durch Kristallisieren aus Toluol erhalten. Die Intensitäten der Röntgen-Streureflexe unter Verwendung einer Graphit-monochromatisierten $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung wurden mit

Hilfe eines Einkristalldiffraktometers mit Kappa-Geometrie (KUMA KM-4¹⁷) gemessen, das mit einer modifizierten Nonius-Tiefemperatur-Einrichtung, einem ω - 2θ - Scan und einer variablen Scan-Geschwindigkeit ausgestattet war. Die Stabilität der Kristalle wurde durch wiederholtes Messen von drei Referenzreflexen aller 100 Reflexe verfolgt. Es konnte keine merkliche Abnahme ihrer Intensität beobachtet werden. Eine Konversion der Daten in F^2 erfolgte nach den üblichen Methoden. Absorptionskorrekturen wurden nicht angewendet. Die Strukturen konnten mit direkten Methoden ohne Schwierigkeiten gelöst werden. Die H-Atome wurden aus den Differenzen der Elektronendichteverteilungen lokalisiert. Diejenigen H-Atome, für die keine Wasserstoffbrücken zu erwarten sind, wurden unter Annahme eines "ride-on"-Modells mit isotropen Temperaturfaktoren, fixiert bei 1,5 U_{eq} der Kohlenstoff-Atome, verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoff-Atome, die möglicherweise Wasserstoffbrücken bilden könnten, erfolgte mit isotropen Temperaturfaktoren von 1,2 U_{eq} der Stickstoffatome. Streufaktoren und Dispersionskorrekturen wurden der Arbeit¹⁸ entnommen.

Zur Datensammlung und -reduktion wurde die KM-4-Software¹⁷, zur Lösung der Struktur das Programm SHELXS-86¹⁹, zur Verfeinerung der Struktur SHELXS-97²⁰ und für die Zeichnungen das Programmpaketes ORTEP²¹ benutzt. Die wichtigsten kristallographischen Daten und weitere Angaben zur Strukturverfeinerung können TABELLE II entnommen werden. Weitere Einzelheiten zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse können bei dem Autor Z. Z. angefordert werden.

Danksagung

Der Autor Z. Ž. dankt der Agentur für Forschungsförderung der Tschechischen Republik für die finanzielle Förderung unter der Nr. 203/98/0676 und CZ:J07/98:143100011.

Referenz

- [1] L. Mezník und A. Mareček, *Z. Chem.* **21**, 294 (1981).
- [2] R. Holtzwarth, *J. Prakt. Chem. Ser. 2*, **39**, 230 (1889).
- [3] E.v. Meyer, *J. Prakt. Chem. Ser. 2*, **52**, 83 (1895).
- [4] J. J. Conn, A. Taurins, *Can. J. Chem.*, **31**, 1211 (1953).
- [5] E. Bullock, B. Gregory, *Can. J. Chem.*, **43**, 332 (1965).
- [6] J. Dedina, J. Kuthan, J. Palacek und J. Schramil, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **40**, 1538 (1975).
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A.

- Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 94, Revision B.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [8] E. Herrmann, M. Nouaman, Z. Zak, G. Großmann und G. Ohms, *Z. anorg. allg. Chem.* **620**, 1879 (1994).
- [9] J.J. Wolff, *Angew. Chem.* **108**, 2339(1996).
- [10] D.E.C. Corbridge, *Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1980, S. 25–29.
- [11] M. Nouaman, E. Herrmann, Z. Zak und O. Navrátil, *Z. anorg. allg. Chem.* **619**, 1147 (1993).
- [12] S. Kulpe, I. Seidel und E. Herrmann, *Crystal Res. Technol.* **19**, 661 (1984).
- [13] S. Husebye, und K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand.* **A37**, 439 (1983).
- [14] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimon und N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **109**, 1689 (1995).
- [15] S.J. Narayanan, B. Sridevi, T.K. Chandrashekar, A. Vij und R. Roy, *Angew. Chem.* **110**, 3582 (1998).
- [16] L. N. Kuleshova und P.M. Zorkii, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **37**, 1363 (1981).
- [17] KUMA Diffraction, Al. Akacjowa 15b, 53–122 Wrocław, Polen.
- [18] A.J. Wilson, ed., *International Tables for Crystallography*, Kluwe (Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands 1992), Vol. C.
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 467 (1990).
- [20] G.M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Germany 1997.
- [21] C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, USA, 1965.