

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

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



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

ÜBER DIE UMSETZUNG VON N- BZW. O-TRIMETHYLSILYLIERTEN DERIVATEN DES ETHANOLAMINS MIT PHOSPHOR(III)-HALOGEN-VERBINDUNGEN: INTRAMOLEKULARE DONATOR-AKZEPTOR-WECHSEL WIRKUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$  UND  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$

Gerhard Bettermann<sup>a</sup>; Dietmar Schomburg<sup>b</sup>; Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig <sup>b</sup> Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m.b.H., Braunschweig-Stöckheim

**To cite this Article** Bettermann, Gerhard , Schomburg, Dietmar and Schmutzler, Reinhard(1986) 'ÜBER DIE UMSETZUNG VON N- BZW. O-TRIMETHYLSILYLIERTEN DERIVATEN DES ETHANOLAMINS MIT PHOSPHOR(III)-HALOGEN-VERBINDUNGEN: INTRAMOLEKULARE DONATOR-AKZEPTOR-WECHSEL WIRKUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$  UND  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 28: 3, 327 – 336

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648608072824

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072824>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

# ÜBER DIE UMSETZUNG VON N- BZW. O-TRIMETHYLSILYLIERTEN DERIVATEN DES ETHANOLAMINS MIT PHOSPHOR(III)-HALOGEN-VERBINDUNGEN: INTRAMOLEKULARE DONATOR- AKZEPTOR-WECHSELWIRKUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ UND $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{PCl}_2$

GERHARD BETTERMANN<sup>a</sup>, DIETMAR SCHOMBURG<sup>b</sup> und  
REINHARD SCHMUTZLER<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen  
Universität, Pockelsstrasse 4, D-3300 Braunschweig*

<sup>b</sup>*Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m.b.H., Mascheroder Weg 1,  
D-3300 Braunschweig-Stöckheim*

(Received December 6, 1985)

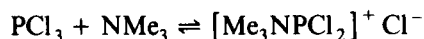
The reaction of  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ , and  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  with  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PhPCl}_2$ , and  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  was found to proceed with cleavage of the N—Si or O—Si bond and formation of the phosphorus(III) compounds, 3 to 8. In this series of, in part, novel phosphorus(III) compounds an intramolecular donor-acceptor interaction between  $\text{NMe}_2$  substituents and phosphorus has been observed which in the case of the product of the reaction of  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  with  $\text{PCl}_3$ , led to a stable intramolecular complex,  $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}]^+\text{Cl}^-$ , 3a. The reversible formation of an intramolecular complex, as a function of temperature, has been observed for  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Ph})\text{Cl}$ , 4 while no evidence for an intramolecular interaction was noted for compounds 5, 6 and 8. For compound 7 which is obtained as a solid an intramolecular interaction between phosphorus and nitrogen seems likely in the solid state but cannot be observed by n.m.r. spectroscopy in solution in  $\text{CDCl}_3$ . A single crystal X-ray structure determination for 3a has established its identity as an intramolecular complex.

The X-ray structure determination proved the existence of a tricoordinate phosphorus atom with a rather short covalent P—N bond with a bond-distance of 162 pm and a short coordinative P—N bond of 184.2 pm. No interaction of the second chlorine with phosphorus was observed.

## EINLEITUNG

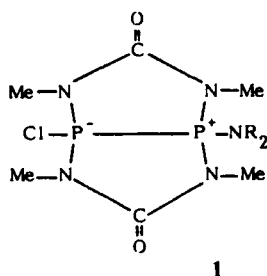
Es ist bekannt, daß Phosphor(III)-Verbindungen nicht nur Donator- sondern, in gewissen Fällen, auch Akzeptor-Eigenschaften zeigen.<sup>1</sup> So wurde im System Phosphortrichlorid/Trimethylamin durch vor längerer Zeit durchgeführte Dampfdruckmessungen die Bildung eines 1:1-Adduktes nachgewiesen, über dessen Struktur allerdings keine näheren Angaben gemacht wurden.<sup>2</sup> Vielleicht liegt in dem ther-

misch wenig stabilen System ein Gleichgewicht der Art,

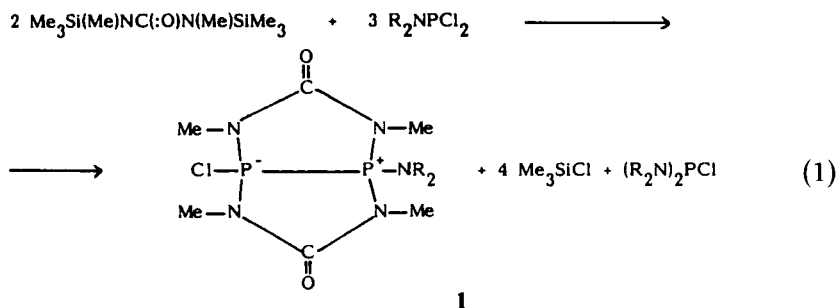


vor. Ebenso wurden Untersuchungen über die nucleophile Substitution an P(III) durch anionische Nucleophile durchgeführt, die den Akzeptorcharakter von dreiwertigem Phosphor illustrieren. In einigen Fällen gelang es, beständige Addukte darzustellen und durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.<sup>3</sup>

Unser Interesse an intramolekularen Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen P(III) und geeigneten Donatoratomen wurde durch Untersuchungen an P—P-gebundenen Diphosphorverbindungen ausgelöst, in denen die P—P-Bindung durch eine zweifache Überbrückung mit der *N,N'*-Dimethylharnstoff-Gruppierung,  $\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})$  verstärkt ist. Solche Verbindungen, die das Bindungssystem **1** enthalten, bilden sich in einfacher Weise durch Umsetzung von Diorganosaminodichlorphosphinen mit *N,N'*-Dimethylbis(trimethylsilyl)harnstoff,  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me})\text{NC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ .<sup>4</sup>



Dabei bestand Interesse daran, neben literaturbekannten Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{NPCl}_2$  auch einige neuartige Verbindungen aus dieser Stoffklasse einzusetzen und sie gegebenenfalls mit  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me})\text{NC}(\text{:O})\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  umzusetzen. Für den Fall, daß die Reaktion im Sinne der Erwartung abläuft, war es von Interesse festzustellen, inwieweit zu Donatorleistungen befähigte Gruppen innerhalb der Reste R (z. B. —OR— oder —NR<sub>2</sub>-Gruppierungen) den Produkten mit dem Strukturelement **1** auf Grund von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen besondere Eigenschaften verleihen.



Die vorliegende Veröffentlichung beschreibt Versuche, die zur Darstellung der Verbindungen, **3–8** unternommen wurden. Dabei hat es sich gezeigt, daß in einigen dieser Verbindungen interessante Effekte auf Grund intramolekularer Donator-Akzeptor-Phänomene zu beobachten sind.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Bildung von P—O- und insbesondere von P—N-Bindungssystemen durch Umsetzung entsprechender Sauerstoff-Trimethylsilyl- bzw. Stickstoff-Trimethylsilyl-Verbindungen mit Phosphorhalogeniden<sup>5</sup> ist bekannt. Die beim Einsatz von  $\text{PCl}_3$  resultierenden Verbindungen mit der  $-\text{OPCl}_2$  bzw.  $\text{N}-\text{PCl}_2$ -Gruppierung sind bis zu einem Molekulargewicht von ca. 200 destillierbare Flüssigkeiten.<sup>6</sup>

Die Bildung eines Feststoffes in der Reaktion des Silylamins,  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ ,<sup>7</sup> **2** mit  $\text{PCl}_3$  im Molverhältnis 1 : 1 war daher unerwartet: die Si—N-Bindung in **2** wurde zwar in der üblichen Weise unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  gespalten und das entstandene Produkt, **3** entsprach der Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}_2$ . Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum befand sich jedoch nicht im Einklang mit dieser Formulierung. Für die Protonen der NMe- wie auch der  $\text{NMe}_2$ -Gruppierung wurde je ein Dublett beobachtet. Durch Entkopplung vom  $^{31}\text{P}$ -Kern wurde gezeigt, daß es sich dabei jeweils um  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung handelt. Im vom  $^{31}\text{P}$  entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurden beide Resonanzen jeweils als Singulett beobachtet.

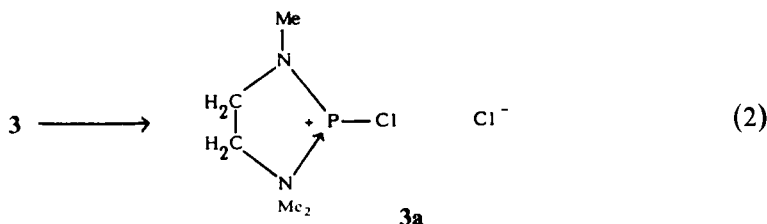
Der für **3** gemessene  $\delta_{\text{P}}$ -Wert (160.3) befindet sich merkwürdigerweise in dem für Verbindungen mit der Gruppierung  $>\text{N}-\text{PCl}_2$  typischen Bereich.<sup>8</sup>

Im Massenspektrum wurde ein Molekülion ( $\text{M}^+$ , 202/204/206) mit der für Dichlorverbindungen charakteristischen Isotopenverteilung gefunden.

Durch Sublimation bei 0.05 Torr (85°C Badtemperatur) konnten für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle gewonnen werden, aus denen die Identität von **3** im festen Zustand (als **3a**) hervorgeht (Gleichung (2)),



3



Alle erhaltenen Daten (vgl. Experimentaltail) befinden sich mit der Annahme des Vorliegens von **3** als intramolekularer Komplex, **3a** in Übereinstimmung. Es ist anzunehmen, daß der molekulare Charakter, im Sinne einer Umwandlung, **3a** → **3**, bei der Sublimation oder auch unter den Bedingungen der Aufnahme des Massenspektrums (in dem ein Molekülpeak entsprechend **3** beobachtet wird) wieder zunimmt.

Es war nun weiterhin von Interesse zu ermitteln, inwieweit sich Donator- und Akzeptor-Eigenschaften in Abhängigkeit von der Substitution am Phosphor- und am Donatorzentrum ändern. Daher wurden die Phosphor(III)-Verbindungen **4–8** synthetisiert.

$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})$ ,	<b>4</b>	
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PPh}_2$ ,	<b>5</b>	
$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}_2$ ,	<b>6</b>	
$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ ,	<b>7</b>	und
$\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ ,	<b>8</b>	

All diese Verbindungen konnten durch Umsetzung der entsprechenden  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}$ - bzw.  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}$ -Verbindungen mit den entsprechenden P(III)-Chlorverbindungen dargestellt werden. Die Verbindung **8** ist auf anderem Weg bereits dargestellt und in der Literatur beschrieben worden.<sup>9</sup> Eventuelle Wechselwirkungen des Donatorzentrums (N, O), in 4-Position, relativ zum Phosphoratom in den Verbindungen **4–8** wurden durch Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren untersucht. Dabei wurden sowohl eventuelle Änderungen des  $\delta_{\text{H}}$ -Wertes für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ - bzw.  $-\text{OMe}$ -Gruppen in 5-Position wie die Werte der  $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ -Kopplung als Kriterien herangezogen.

So erwiesen sich z. B. die Verbindungen **6** und **8** als normale, flüssige und destillierbare Dichlorphosphite, die bei Raumtemperatur keine Besonderheiten zeigen. Insbesondere entsprechen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur vollkommen den Erwartungen.

Auch bei der Abkühlung einer Lösung von **8** in  $\text{CDCl}_3$  waren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Anzeichen für eine intramolekulare Wechselwirkung, wie im Falle **3**  $\rightarrow$  **3a** zu erkennen. Wurde hingegen eine Lösung von **6** in  $\text{CDCl}_3$  auf  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt, so zeigte sich eine geringfügige Verbreiterung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals für die Protonen der  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppierung, stärker als für die anderen Signale des Spektrums. Signifikante Änderungen der chemischen Verschiebungen wurden dagegen nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu **6** und **8** zeigte **7** (ähnlich wie **3**  $\rightarrow$  **3a**) schon bei Raumtemperatur auffällige Eigenschaften: die Verbindung wurde als bei 0.2 Torr ( $60^\circ\text{C}$  Badtemperatur) sublimierbarer Feststoff erhalten, dessen Lösung z. B. in Dichlormethan sich bereits etwa 5 Minuten nach ihrer Bereitung unter Entwicklung rötlich-brauner Produkte zu zersetzen begann. Ein nach 3 Tagen aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte ausschließlich ein Signal für  $\text{PCl}_3$  ( $\delta + 217^{10}$ ).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **8** in  $\text{CDCl}_3$  ließ bei Raumtemperatur weder eine Aufspaltung noch eine Verbreiterung des Signals für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe erkennen. Auch beim Abkühlen der Lösung von **7** auf  $-60^\circ\text{C}$  ergaben sich keine Hinweise auf eine intramolekulare Wechselwirkung. Allein die Tatsache der Sublimierbarkeit der Verbindung (und der Existenz im festen Zustand bei Raumtemperatur) und ihre Instabilität in Lösungen deuten auf das Vorliegen von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in **7** hin.

Die Instabilität von **7** könnte erklärt werden zum einen durch Arbuzov-ähnliche Umwandlungen, zum anderen wäre eine P(III)-P(III)-Wechselwirkung im Falle der Bildung eines intramolekularen Komplexes vermutlich erleichtert.

Die Verbindungen **4** und **5** leiten sich von **3** durch sukzessiven Austausch von Cl gegen Phenylgruppen ab und existieren als destillierbare Flüssigkeiten. Bei Raumtemperatur konnten intramolekulare N—P-Wechselwirkungen nicht beobachtet werden, und der Austausch, Cl gegen Ph, verringert offenbar die Akzeptorstärke von P(III).

Eine Lösung von **5** in  $\text{CDCl}_3$  wurde bis kurz oberhalb des Erstarrungspunktes (ca.  $-65^\circ\text{C}$ ) abgekühlt (Fp.  $\text{CHCl}_3$   $-64^\circ\text{C}^{11}$ ). Dabei waren weder eine ungewöhnliche Verbreiterung noch eine nennenswerte Änderung von  $\delta_{\text{H}}$  für die Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe erkennbar.

Im Gegensatz dazu steht der Fall der Verbindung **4**: für eine auf  $-35^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung von **4** in  $\text{CDCl}_3$  wurde sowohl eine deutliche Verbreiterung der Signale der  $\text{NMe}_2$ -Gruppierung wie auch eine Aufspaltung von ca. 1.5 Hz beobachtet. Begleitet wurden diese Änderungen von einer Entschirmung der Protonen der  $\text{NMe}_2$ -Gruppierung bei Temperaturniedrigung, die sich in einem Unterschied,  $\Delta\delta_{\text{H}}$  von insgesamt 0.3 ppm bei  $-35^\circ\text{C}$  niederschlug.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, daß aus der Lösung von **4** in  $\text{CDCl}_3$  bereits ab  $-35^\circ\text{C}$  das Ausfallen eines festen Produktes beobachtet wurde, wie dies für eine komplexe (intramolekular komplexierte) Spezies nahelegt. Durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur wurde anschließend gezeigt, daß die intramolekulare Komplexbildung ein reversibler Prozeß ist.

Vergleicht man die Verbindungen **3** sowie **6–8**, so zeigt sich, daß Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen für **6** und **8** nicht eindeutig nachweisbar sind, daß **7** zumindest als Feststoff in Form eines ionischen, intramolekularen Komplexes vorliegt, und daß **3** auch in Lösung im Sinne der Formulierung **3a** ionisch vorliegt (vgl. (2)).

Für **7** wird die Stabilisierung der ionischen Form auf Grund der Gitterenergie angenommen, während in Lösung die Solvationsenergie vermutlich nicht ausreicht, um eine Ionisierung ähnlich wie für **3** (bzw. **3a**) herbeizuführen.

Im Falle von **3** (bzw. **3a**) besteht die Möglichkeit der zusätzlichen Delokalisierung der positiven Ladung über die N-Methylgruppen. Dadurch wird eine Energieabsenkung bewirkt, die zur Erhaltung der intramolekularen Wechselwirkung und Bildung von Ionen auch im Lösungszustand führen kann. Eine Delokalisierung dieser Art über das Sauerstoffatom z. B. in **7** er scheint nicht so ausgeprägt.

Beim Vergleich der Verbindungen **8**, **6**, **7** und **3** ergibt sich, daß die Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen O bzw. N und dem Phosphoratom in dieser Reihenfolge stärker wird.

Das Beispiel der Verbindung  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ , **8** zeigt, daß in Abwesenheit von Stickstoff im Molekül eine Stabilisierung von positiver Ladung nicht stattfindet. Der Vergleich der Verbindungen **6** und **7** zeigt, daß die Wechselwirkung für **7**, mit einer  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppierung, sehr viel stärker ist, während der dem Phosphoratom benachbarte Stickstoff in **6** zur Delokalisierung offenbar nicht wesentlich beiträgt. Die stärkste P—N-Wechselwirkung liegt in **3** (bzw. **3a**) vor; die hier vorliegenden zwei Stickstoffatome sind offenbar in der Lage, zur sehr effektiven Delokalisierung der positiven Ladung beizutragen.

In der Reihe **3** (bzw. **3a**), **4** und **5** ist wiederum **3** die Verbindung, in der die offenbar stärkste P—N-Wechselwirkung stattfindet. Für **5** ist anzunehmen, daß die Phenylgruppe als Abgangsgruppe nicht in Betracht zu ziehen ist, so daß eine ähnliche intramolekulare Wechselwirkung wie in **3** (als **3a**) nicht möglich ist. In der Verbindung **4** befinden sich je ein Cl und eine Phenylgruppe am Phosphor, der damit noch immer wenig ausgeprägte Akzeptoreigenschaften erhält und nur bei tiefen Temperaturen ist eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen P und dem

Stickstoff der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppierung erkennbar. Das Beispiel der Verbindung **4** zeigt, daß die beschriebene Wechselwirkung entsprechend **3**  $\rightarrow$  **3a** durch das Zusammenwirken verschiedener Einflüsse bestimmt wird.

Die Natur der Substituenten am Phosphoratom beeinflusst die Bildung des Komplexes und die anschließende Stabilisierung der positiven Ladung, wie sie auf Grund eines intramolekularen Koordinationsprozesses wie im Falle **3** bzw. **3a** verursacht wird. Dies wird beim Vergleich der zunehmend P-Phenyl-substituierten Verbindungen **3**, **4** und **5** deutlich. So ist durch Cl offenbar eine größere Stabilisierung gegeben als durch Phenyl. Dies könnte zurückgeführt werden auf den +M-Effekt des Chlors, im Gegensatz zur Phenylgruppe als -M-Substituent. Beide Substituenten sind als -I zu klassifizieren.<sup>12</sup>

### Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **3a**

Die Geometrie am pyramidalen Phosphoratom zeigt keine wesentliche Abweichung von der für Verbindungen des dreiwertigen Phosphors normalerweise beobachteten.

TABELLE I

Bindungslängen (pm)

Cl(1)—P	212.0 (1)	N(1)—P	162.0 (3)
N(4)—P	184.2 (3)	C(11)—N(1)	146.0 (6)
C(2)—N(1)	145.6 (5)	C(3)—C(2)	148.4 (6)
N(4)—C(3)	150.4 (5)	C(41)—N(4)	150.7 (5)
C(42)—N(4)	149.4 (5)		

TABELLE II

Bindungswinkel (°)

N(1)—P—Cl(1)	107.3 (1)	N(4)—P—Cl(1)	95.9 (1)
N(4)—P—N(1)	89.2 (2)	C(11)—N(1)—P	123.0 (4)
C(2)—N(1)—P	119.1 (3)	C(2)—N(1)—C(11)	117.8 (4)
C(3)—C(2)—N(1)	105.9 (3)	N(4)—C(3)—C(2)	107.4 (3)
C(3)—N(4)—P	104.4 (3)	C(41)—N(4)—P	105.5 (5)
C(41)—N(4)—C(3)	110.7 (3)	C(42)—N(4)—P	117.3 (3)
C(42)—N(4)—C(3)	111.2 (4)	C(42)—N(4)—C(41)	107.5 (3)

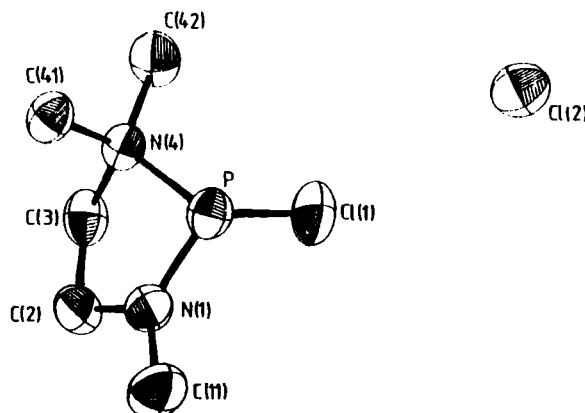


ABBILDUNG 1 Struktur der Verbindung **3a** im festen Zustand.

Der mittlere Winkel  $X-P-X$  ( $100.8^\circ$ ) ist sehr ähnlich den Werten für  $PCl_3$  ( $100.1^\circ$ )<sup>13</sup> oder  $P(pip)_3$  ( $101.6^\circ$ ;  $pip = piperidyl$ ).<sup>14</sup>

Die koordinative Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff ist mit 184 pm nur 14 pm länger als die normale, kovalente  $P-N$ -Bindung in  $P(pip)_3$ ,<sup>14</sup> während die Bindung zwischen Phosphor und dem planaren, dreifach koordinierten Stickstoffatom mit 162 pm ziemlich kurz ist. Dieser Befund legt nahe, daß sich die positive Ladung zum Teil am Phosphor und zum Teil am Stickstoff befindet. Während der Bindungsabstand  $P-Cl(1)$  obwohl mit 212.0 pm 8.1 pm länger als in  $PCl_3$ , das Vorliegen einer kovalenten Bindung anzeigt, schließt der Abstand  $P-Cl(2)$  mit 367.4 pm die Möglichkeit einer denkbaren kovalenten Bindung aus und stützt die ionische Formulierung.

Die  $C-N$ -Bindungen, die das Donatoratom,  $N(4)$  betreffen (durchschnittliche Bindungslänge 150.2 pm) sind signifikant länger als normale  $C-N$ -Bindungen (vgl. z. B. die mittlere Bindungslänge,  $C-N(1)$  mit 145.8 pm). Diese Beobachtung trifft auch für Tetraalkylammoniumderivate zu; vgl. z. B. die mittlere  $C-N$ -Bindungslänge in  $[(Pr^+)_4N]^+[PhSiF_4]^-$  mit 151.5 pm.<sup>15</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>16</sup> getrocknet.

NMR-Spektren: JNMC 60 HL der Firma JEOL. Als Referenz-Substanzen dienten für  $^1H$   $Si(CH_3)_4$  (ext.),  $^{19}F$   $CCl_3F$  (ext.) und  $^{31}P$  85%  $H_3PO_4$  (ext.). Verschiebungswerte zu höherem Feld sind mit negativem Vorzeichen angegeben, solche zu niedrigerem Feld mit positivem Vorzeichen. Massenspektren: Massenspektrometer MS 9 der Firma AEI bei 70 eV. Ausgangsverbindungen: *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin, Fa. Fluka, Neu-Ulm; *N*-Methylethanolamin und *N,N*-Dimethylethanolamin, Fa. EGA, Steinheim.

*Umsetzung des Silylamins 2 mit Phosphortrichlorid: Darstellung von "Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)PCl<sub>2</sub>" 3, bzw. 3a.* Einer Lösung von 13.7 g (0.1 mol)  $PCl_3$  in 50 ml Petrolether (40/60) wurden 5.5 g (0.0315 mol) **2**, gelöst in 20 ml Petrolether (40/60) tropfenweise im Verlauf von 15 min. zugesetzt. Während des Zutropfens wurde die Abscheidung eines weißen Feststoffes beobachtet. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte wurde der verbleibende, oxidations- und hydrolyseempfindliche Feststoff bei  $85^\circ C$  (Badtemperatur)/ 0.05 Torr sublimiert. Es wurden 4.5 g (70%) der Verbindung **3** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

$C_5H_{13}Cl_2N_2P$  (203.07) Anal. Gef. C, 29.64; H, 6.58; Cl, 34.41; P, 15.13. Ber. C, 29.57; H, 6.47; Cl, 34.91; P, 15.25.

NMR-Spektren:  $^1H(CDCl_3)$ :  $NCH_3$ , d, 3.09  $^3J(HP)$  13.1 Hz;  $N(CH_3)_2$ , d, 3.30,  $^3J(HP)$  5.2 Hz;  $CH_2CH_2$ , m, 3.86, (Zentrum eines Multipletts).  $^{31}P(CH_3CN)$ : 160.3, breit. MS: 202/204/206 ( $M^+$ ; 1%); 58 ( $(CH_3)_2NCH_2$ ; 100%).

*Umsetzung des Silylamins 2 mit  $PhPCl_2$ : Darstellung von  $Me_2NCH_2CH_2N(Me)P(Ph)Cl$ , 4.* Zu einer Lösung von 10 g (0.055 mol)  $PhPCl_2$  in 50 ml Dichlormethan wurden 9.5 g (0.054 mol) **2** über einen Zeitraum von 15 min. getropft, wobei eine leichte Erwärmung beobachtet wurde. Nach Entfernung flüchtiger Produkte i. Vak. wurde **4** als ölige Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation gewonnen; Kp.  $109^\circ C$  (0.5 Torr). Ausbeute: 8.7 g (66%).

$C_{11}H_{18}ClN_2P$  (244, 73) Anal. Gef. C, 53.24; H, 6.99; P, 13.04. Ber. C, 53.98; H, 7.43; P, 12.65.

NMR-Spektren:  $^1H(CDCl_3)$ :  $N(CH_3)_2$ , s, 2.14;  $NCH_3$ , d, 2.54,  $^3J(HP)$  9.75 Hz;  $MeNCH_2$ , m, 3.07,  $Me_2NCH_2$ , m, 2.3, wahrscheinliche Zuordnung;  $C_6H_5$ , m, 7.4.  $^{31}P(CDCl_3)$ : 144.5. MS: 244/246 ( $M^+$ ; 2%) 58 ( $(CH_3)_2NCH_2$ ; 100%).

*Umsetzung des Silylamins 2 mit  $Ph_2PCl$ : Darstellung von  $Me_2NCH_2CH_2N(Me)PPh_2$ , 5.* Einer Lösung von 7.2 g (0.033 mol) Diphenylchlorphosphin in 25 ml Dichlormethan wurden über einen Zeitraum von 10 min. 5.7 g (0.033 mol) **2** tropfenweise zugesetzt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile verblieb eine ölige Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert wurde; Kp.  $90^\circ C$  (0.2 Torr). Ausbeute an **5**: 8.0 g (85%).

$C_{17}H_{23}N_2P$  (286.39) Anal. Gef. C, 71.16; H, 8.22; P, 10.53. Ber. C, 71.29; H, 8.11; P, 10.81.

NMR-Spektren:  $^1H(CDCl_3)$ :  $(C_6H_5)$  m, 7.05, (Zentrum eines Multipletts);  $MeNCH_2$ , m, 3.04;  $NCH_3$ , d, 2.35,  $^3J(HP)$  5.19 Hz;  $N(CH_3)_2$ , s, 1.97;  $Me_2NCH_2$ , m, 2.17.  $^{31}P(CDCl_3)$ : 66.9. MS: 286 ( $M^+$ ; 100%).



**Darstellung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{PCl}_2$ , 6.** Die Darstellung erfolgte über die Spaltung der Si—N-Bindung in der erstmals dargestellten Verbindung  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ , die aus dem literaturbekannten Amin,  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{H}$  erhalten wurde:

**a. Darstellung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{H}$ <sup>17</sup>.** Einer Suspension von 45 g (1.12 mol) Natriumhydrid (60% in Hexan) in 2.2 l Diglyme wurden im Verlauf von 2 h 84 g (1.12 mol)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{H}$  tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40°C ca. 6 h gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach dem Zutropfen von 154 g (1.12 mol) Methyljodid bei 0°C wurde die Mischung 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Die leichterflüchtigen Bestandteile wurden abdestilliert, bis ein Siedepunkt von 160°C (Diglyme) erreicht war. Bei der Redestillation über eine Spaltrohrkolonne (20 cm) wurden 45 g des Amins (45%) als reine, farblose Flüssigkeit vom Kp. 95°C (Lit.<sup>17</sup> Kp. 94–98°C) erhalten.

**b. Darstellung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  aus  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{H}$ .** Einer Lösung von 75 g (0.695 mol) Trimethylchlorsilan und 70 g (0.695 mol) Triethylamin wurden im Verlauf einer Stunde 62 g (0.695 mol)  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{H}$  tropfenweise zugesetzt. Fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches nach zweistündigem Rühren unter Rückfluß und Absaugen des Hydrochlorids ergab das N-trimethylsilylierte Amin in einer Ausbeute von 76.2 g (68%); Kp. 143°C.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSi}$  (161.36) Anal. Gef. C, 52.26; H, 12.09. Ber. C, 52.10; H, 11.89.

<sup>1</sup>H-NMR (reine Flüssigkeit):  $\text{CH}_2\text{O}$ , m, 2.97, unter OMe;  $\text{CH}_3\text{O}$ , s, 2.94;  $\text{CH}_2\text{N}$ , t, 2.53, <sup>3</sup>J(HH) 6 Hz;  $\text{CH}_3\text{N}$ , s, 2.17;  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ , s, -0.22; Integration konsistent.

**c. Umsetzung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  mit  $\text{PCl}_3$ : Darstellung von 6.** Zu einer Lösung von 90 g (0.655 mol)  $\text{PCl}_3$  in 100 ml Dichlormethan wurden innerhalb 30 min. 41.6 g (0.258 mol)  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$  getropft. Anschließende fraktionierte Destillation ergab 6 als farblose Flüssigkeit vom Kp. 63°C (4 mm); Ausbeute: 40.6 g (82%).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NOP}$  (190.02) Anal. Gef. C, 25.19; H, 5.24. Ber. C, 25.28; H, 5.32.

NMR-Spektren: <sup>1</sup>H (reine Flüssigkeit):  $\text{CH}_3\text{O}$ , s, 3.32;  $\text{CH}_2\text{N}$ , m, 3.25, Schwerpunkt eines Multipletts;  $\text{CH}_3\text{N}$ , d, 2.88, <sup>3</sup>J(HP) 7.5 Hz; Integration konsistent. <sup>31</sup>P (reine Flüssigkeit): 162.

**Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  mit  $\text{PCl}_3$ : Darstellung von  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ , 7.** Einer Lösung von 13.7 g (0.1 mol) Phosphortrichlorid in 50 ml Dichlormethan wurden 5.7 g (0.035 mol)  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ ,<sup>18</sup> gelöst in 10 ml Dichlormethan über einen Zeitraum von 20 min. tropfenweise zugesetzt. Nach Entfernung der flüchtigen Produkte im Ölpumpenvakuum verblieb ein gelblicher Rückstand, der bei 60°C (Ölbadtemperatur) /0.2 Torr sublimiert wurde. Es wurden 2.8 g (43%) der Verbindung 7 in Form farbloser, Flocken erhalten.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NOP}$  (190.02) Anal. Gef. C, 25.03; H, 5.59; P, 16.09. Ber. C, 25.28; H, 5.32; P, 16.30.

NMR-Spektren: <sup>1</sup>H ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_2\text{O}$ , dt, 4.42, <sup>3</sup>J(HP) 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(HH) 5.6 Hz;  $\text{CH}_2\text{N}$ , t, 2.82, <sup>3</sup>J(HH) 5.6 Hz;  $(\text{CH}_3)_2$ , s, 2.45. <sup>31</sup>P ( $\text{CHCl}_3$ ): 174.5. MS: 189/191 ( $\text{M}^+$ ; 12%); 58 ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ ; 100%).

**Umsetzung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  mit Phosphortrichlorid: Darstellung von  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$ , 8.** Einer Lösung von 55 g (0.4 mol) Phosphortrichlorid in 150 ml Dichlormethan wurden unter Rühren im Verlauf von 15 min. 45 g (0.3 mol) des Silylethers  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$  zugetropft. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß wurde fraktioniert destilliert. 8 wurde als farblose Flüssigkeit vom Kp. 55°C (9 Torr); Lit.<sup>9</sup> 63–65°C (14 mm) erhalten; Ausbeute 48.99 (92%).

NMR-Spektren: <sup>1</sup>H (reine Flüssigkeit):  $\text{CH}_3\text{O}$ , s, 3.23;  $\text{CH}_2\text{OP}$ , m, 3.50;  $\text{CH}_2\text{OP}$ , m, 4.20; Integration konsistent. <sup>31</sup>P (reine Flüssigkeit): 177.9.

Röntgenstrukturanalyse: 3a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc<sub>a</sub> mit den aus 15 Reflexen ( $\pm$  hkl) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a = 1745.36(2)$ ,  $b = 1087.38(1)$ ,  $c = 1029.06(1)$  pm,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.381$  g/cm<sup>3</sup>. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ P<sub>21</sub>) unter Verwendung von monochromatischer Cu—K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 154.178$  pm) im  $\theta$ – $2\theta$  Betrieb ( $3^\circ \leq 2\theta \leq 135^\circ$ ) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 6.826$  mm<sup>-1</sup>) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1132 der gemessenen 1727 Reflexe mit  $F \geq 2.0\sigma(F)$  verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.045$  ( $R_w = 0.039$ ). Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von  $0.28 \times 10^6$  e/pm<sup>3</sup>. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76<sup>19</sup> verwendet. Es wurden komplexe Atomnormfaktoren benutzt.

Die Bindungsparameter sind in den Tabellen I und II, die Atomkoordinaten in Tab. III entsprechend dem in Abb. 1 verwendeten Nummerierungsschema wieder gegeben.

TABELLE III

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ )

	x	y	z
P	3426(1)	4854(1)	1632(1)
CL(1)	3817(1)	3008(1)	1612(1)
N(1)	4176(2)	5732(3)	1611(3)
C(11)	4429(5)	6390(6)	452(6)
C(2)	4593(3)	5946(4)	2815(5)
C(3)	4219(3)	5159(4)	3808(5)
N(4)	3394(2)	5004(2)	3414(3)
C(41)	2947(3)	6164(4)	3674(5)
C(42)	3020(4)	3989(4)	4159(5)
CL(2)	3614(1)	-835(1)	2125(1)
H(111)	4975(32)	6147(43)	262(56)
H(112)	4366(25)	7269(43)	644(40)
H(113)	4118(28)	6159(42)	-321(55)
H(21)	5140(26)	5724(32)	2741(39)
H(22)	4575(23)	6777(33)	2951(37)
H(31)	4240(22)	5458(33)	4677(41)
H(32)	4429(21)	4319(35)	3847(35)
H(411)	2964(21)	6293(29)	4583(40)
H(412)	2449(22)	6046(27)	3377(34)
H(413)	3178(23)	6813(33)	3188(36)
H(421)	3316(21)	3281(35)	4023(36)
H(422)	3050(23)	4199(31)	5070(44)
H(423)	2552(28)	3854(36)	3869(46)

Wir danken der Bayer AG, Leverkusen für die Bereitstellung von Chemikalien, Herrn Dr. H. M. Schiebel (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig) für die Aufnahme der Massenspektren, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für Unterstützung.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Vgl. z. B. a) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley 1980; b) R. Wolf, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1141 (1980).
2. R. R. Holmes, *J. phys. Chem.*, **64**, 1295 (1960).
3. a) W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **91**, 998 (1979); b) W. S. Sheldrick, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.*, **91**, 1000 (1979); c) K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.*, **488**, 7 (1982) und dort zitierte Literatur.
4. G. Bettermann, H. Buhl, D. Schomburg, U. Wermuth und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 77 (1983).
5. Vgl. z. B. a) M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich und Yu. A. Yuzhelevskii, The Siloxane Bond; Consultants Bureau, New York und London, 1978, S. 269; b) H. D. Block in *Methoden der Organischen Chemie*, Band E1 (Organische Phosphorverbindungen, I); Herausg. M. Regitz; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982, S. 364.
6. W. Gerrard und H. R. Hudson in *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 5; G. M. Kosolapoff and L. Maier Herausg.; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1973, S. 222 f.
7. R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 282 (1985).
8. V. Mark, C. H. Dungan und M. M. Crutchfield, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5; Herausg. M. Grayson; E. J. Griffith; Compilation of  $^{31}\text{P}$ -NMR-Data, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney 1967 S. 274 ff.
9. L. V. Nesterov, N. E. Krepysheva und R. I. Mutalapova, *Zhur. Obshch. Khim.*, **35**, 2050 (1963).
10. W. C. Dickinson; *Physic. Rev.*, **81**, 717 (1954).
11. *Chemiker-Kalender*, 2. Aufl. 1974, Herausg. H. V. v. Vogel, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, S. 234.

12. Vgl. z. B. a) H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. erg. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., 1962, S. 529 ff.; b) E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim Bergstr., 1964, S. 240 ff.
13. H. Hartl, M. Rama, A. Simon und H. J. Deiseroth, *Z. Naturf.*, **34b**, 1035 (1979).
14. C. Romming und J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 689 (1978).
15. D. Schomburg, *J. Organometal. Chem.*, **221**, 137 (1981).
16. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press, Oxford, London, New York, 1966.
17. W. R. Boon, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 313.
18. E. Lukevits, *Zh. Obshch. Khim.*, **37**, 1390 (1967).
19. G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
20. D. T. Cromer und J. T. Waber, in *International Tables for Crystallography*, Vol. IV, S. 99 ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham 1974.