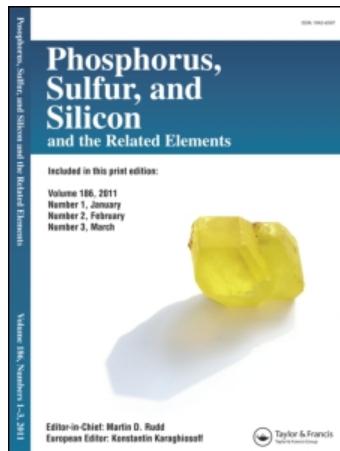


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXII.¹ SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON N-PHOSPHOR(III)- UND N-PHOSPHOR(V)-DERIVATEN DBS DIMESYLAmins: MOLEküLE MIT SEHR LANGENPHOSPHOR-STICKSTOFF-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN 1,4-WECHSELWIRKUNGEN DES TYPS P ... O

A. Blaschette^a; M. Näveke^a; P. G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Blaschette, A. , Näveke, M. and Jones, P. G.(1992) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXII.¹ SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON N-PHOSPHOR(III)- UND N-PHOSPHOR(V)-DERIVATEN DBS DIMESYLAmins: MOLEküLE MIT SEHR LANGENPHOSPHOR-STICKSTOFF-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN 1,4-WECHSELWIRKUNGEN DES TYPS P ... O', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 139 – 152

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038341

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038341>

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.

POLYSULFONYLAMINE: TEIL XXXII.¹ SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON N- PHOSPHOR(III)- UND N-PHOSPHOR(V)-DERIVATEN DES DIMESYLAMINS: MOLEKÜLE MIT SEHR LANGEN PHOSPHOR-STICKSTOFF-BINDUNGEN UND INTRAMOLEKULAREN 1,4- WECHSELWIRKUNGEN DES Typs P···O

A. BLASCHETTE,* M. NÄVEKE und P. G. JONES*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Hagenring 30, 3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland*

(Received September 26, 1991)

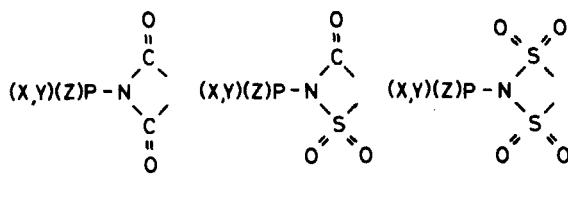
We report the first examples of phosphorus-containing derivatives of a disulphonylamine in which the phosphorus atom is bound directly to the amine nitrogen. $\text{Ph}_2\text{P}-\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**1**), 2-dimesylamino-1,3,2-benzodioxaphosphole (**2a**) and $\text{P}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]_3$ (**3**) are obtained by elimination of Me_3SiCl from the corresponding phosphorus chlorides and stoichiometric amounts of $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$. **2a** is also formed by silver salt metathesis between the 2-chlorophosphole and $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$. Cleavage of $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ with $\text{CIN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ affords $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ with $\text{R} = \text{Me}$ (**4a**) and Et (**4b**), the co-product being $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$. **2a** reacts with oxygen to form 2-dimesylamino-2-oxo-1,3,2-benzodioxaphosphole (**2b**). **1** crystallizes in the monoclinic space group $\text{P}2_1/n$ with $a = 1461.8(5)$, $b = 732.2(3)$, $c = 1511.0(4)$ pm, $\beta = 97.59(3)^\circ$, $V = 1.6030$ nm³, $Z = 4$. The crystallographic data for **2a** are: Triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 561.5(2)$, $b = 886.8(2)$, $c = 1272.9(4)$ pm, $\alpha = 73.99(3)$, $\beta = 83.56(3)$, $\gamma = 81.54(3)^\circ$, $V = 0.6009$ nm³, $Z = 2$. Compound **4a** crystallizes in the orthorhombic space group $\text{Pbc}\bar{a}$ with $a = 772.6(2)$, $b = 1103.8(3)$, $c = 2610.9(9)$ pm, $V = 2.2267$ nm³, $Z = 8$. The most important features of the molecular structures are: (i) The remarkably long P—N bonds, indicative of bond order ≤ 1.0 (**1**: 177.1, **2a**: 184.2, **4a**: 177.7 pm); (ii) intramolecular attractive 1,4-interactions between phosphorus and a sulphonyl oxygen atom (P···O 269 pm in **2a**, 299 pm in **1** and **4a**); (iii) the near planarity of the three bonds around the nitrogen atoms (sum of bond angles 360.0° for **1** and **2a**, 359.1 for **4a**). The angles at the $\lambda^3\text{P}$ atoms are 102.6–105.6° in **1** and 94.0–100.0° in **2a**. The $\lambda^4\text{P}$ atom in **4a** displays bond angles in the range 102.8–115.9°. The S—N bond lengths are 168.0–171.7 pm (Pauling bond orders 1.2–1.1), the S—N—S angles 115.4–118.3°. The intramolecular 1,4-interactions induce strong distortions for the P—N—S angles (117.0/125.5° for **1**, 117.1/126.6° for **4a**, 110.7/131.0° for **2a**).

Key words: Dimesylamine; N-phosphorus derivatives of dimesylamine; phosphorus-nitrogen compounds; phosphorus-nitrogen single bonds; phosphorus-oxygen 1,4-interactions; X-ray structures.

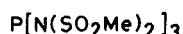
EINLEITUNG

N-Phosphorsubstituierte Carbonsäure- und Sulfonsäureimide (Schema I, Teilstrukturen A bis C) sind weitgehend unbekannte Substanzklassen, obwohl sie Aufmerksamkeit unter strukturgeometrischen Gesichtspunkten (P—N-Bindungslängen, Koordinationsgeometrie der Stickstoff- und Phosphoratome) und hinsichtlich ihres zu erwartenden Potentials als (X,Y)(Z)P⁺-Transferreagenzien verdienen. Mit Aus-

*Korrespondenzautoren.



SCHEMA I

12a: Z = Elektronenpaar2b: Z = O34a: R = Me4b: R = Et

SCHEMA II

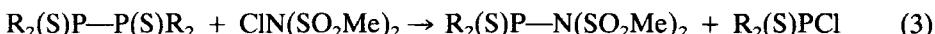
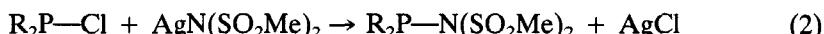
nahme der kürzlich beschriebenen N-Phthalimidophosphite (Teilstruktur A mit Z = Elektronenpaar und X = Y = Cl, OH, OR)² finden sich unseres Wissens keine weiteren Literaturangaben über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit den Teilstrukturen A, B oder C.³

Im Rahmen von synthetischen und strukturellen Untersuchungen an kovalenten N-Substitutionsprodukten von Disulfonylaminen H—N(SO₂R)₂ haben wir erstmalig Moleküle mit der Teilstruktur C hergestellt. Im folgenden berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von sechs N-phosphorsubstituierten Dimesylaminen (Schema II) sowie über die Kristall- und Molekülstrukturen von **1**, **2a**, und **4a**. Hervorgehobenes Interesse bestand naturgemäß an der Molekülstruktur des symmetrischen Phosphorigsäure-tris(dimesylamids) (**3**). Trotz vielfältig varierter Versuche gelang es leider nicht, geeignete Einkristalle von **3** zu erhalten; die Substanz fiel stets als amorphes oder mikrokristallines Pulver an.

SYNTHESEN

Zur Darstellung der N-phosphorsubstituierten Dimesylamine bedienten wir uns der folgenden Reaktionsprinzipien, die sich bereits—in sinngemäßer Abwandlung

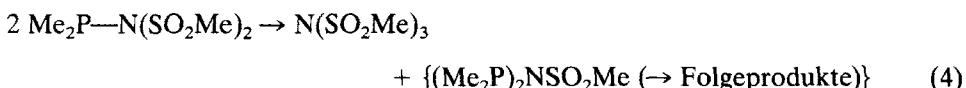
— bei der Synthese von N,N-Dimesylsulfensäureamiden,⁴ -sulfinsäureamiden⁵ und -selenensäureamiden⁶ bewährt hatten:



Nach Reaktion (1) wurden die Verbindungen **1**, **2a** sowie **3** (Eduktverhältnis PCl_3 :Trimethylsilyldimesylamin = 1:3), nach (2) die Verbindung **2a**, nach (3) die Verbindungen **4a** und **4b** erhalten. **2b** entstand durch Oxidation von **2a** mit Luftsauerstoff. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Chloroform, Dichlormethan oder Acetonitril durchgeführt.

Bei Versuchen, **1** nach Gleichung (2) aus Chlordiphenylphosphin und Silberdimesylamid bzw. **4a/b** nach Gleichung (1) oder (2) aus den entsprechenden Di-alkylthiophosphinsäurechloriden und Trimethylsilyldimesylamin oder Silberdimesylamid zu erhalten, wurde auch nach längerer Reaktionszeit kein oder nur geringfügiger Umsatz erzielt.

Bemühungen, das zu **1** analoge Dimethylphosphinigsäuredimesylamid $\text{Me}_2\text{P}-\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ (**5**) herzustellen, blieben erfolglos. Bei den Umsetzungen von Me_2PCl mit $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ bzw. $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ und bei der Spaltung von $\text{Me}_2\text{P}-\text{PM}_2$ mit N-Chlordimesylamin, die sowohl bei 20 wie auch bei -50°C durchgeführt wurden, erhielten wir als isolierbare Verbindung stets das früher in unserem Laboratorium charakterisierte Trimesylamin $\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_3$ ⁷ neben einem komplexen phosphorhaltigen Produktgemisch (^{31}P -NMR), welches nicht näher untersucht wurde. Diese Befunde lassen vermuten, daß **5** instabil ist und sich der Isolierung über eine Dismutation der folgenden Art entzieht:



Ebensowenig ließ sich **5** durch Entschwefelung von **4a** mit $^n\text{Bu}_3\text{P}$, Ph_3P bzw. Kupferpulver erhalten.

FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Von den Verbindungen **1**, **2a** und **4a** wurden Röntgenstrukturanalysen bei -95°C durchgeführt (Tabelle I). Die endgültigen Atomkoordinaten sind in den Tabellen II–IV, die Bindungslängen und -winkel in den Tabellen V–VII aufgeführt (Abbildungen 1–3). In den Kristallpackungen von **1** und **4a** treten keine auffallend kurzen intermolekularen Kontakte auf; zur Packung von **2a** siehe weiter unten.

Bindungsgeometrie der Phosphoratome

Als besonders interessante Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind ungewöhnlich große P–N-Bindungsabstände sowie intramolekulare 1,4-Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen und jeweils einem Sulfonylsauerstoffatom (Abstände $\text{P} \cdots \text{O} < 300 \text{ pm}$) zu verzeichnen.

TABELLE I
Zusammenfassung der röntgenographischen Daten von **1**, **2a**, und **4a**

Verbindung	1	2a	4a
Formel	$C_{14}H_{16}NO_4PS_2$	$C_8H_{10}NO_6PS_2$	$C_4H_{12}NO_4PS_3$
M_r	357.4	311.3	265.3
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.95 x 0.6 x 0.4	0.8 x 0.4 x 0.4	0.7 x 0.65 x 0.55
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$Pbca$
Gitterkonstanten :			
a (pm)	1461.8(5)	561.5(2)	772.6(2)
b (pm)	732.2(3)	886.8(2)	1103.8(3)
c (pm)	1511.0(4)	1272.9(4)	2610.9(9)
α (°)		73.99(3)	
β (°)	97.59(3)	83.56(3)	
γ (°)		81.54(3)	
V (nm ³)	1.6030	0.6009	2.2267
Z	4	2	8
D_x (Mg m ⁻³)	1.481	1.720	1.583
$F(000)$	744	320	1104
μ (mm ⁻¹)	0.43	0.57	0.77
Absorptionskorrektur	nein	nein	ja
Durchlässigkeiten			0.72-0.95
$2\theta_{\max}$ (°)	50	55	50
Anzahl der Reflexe :			
gemessen	3229	2982	3100
unabhängig	2816	2763	1995
R_{int}	0.010	0.014	0.015
beobachtet [$>4 \sigma(F)$]	2536	2443	1778
R	0.030	0.027	0.024
wR	0.045	0.038	0.031
g	0.0002	0.0002	0.0001
Anzahl der Parameter	205	169	131
S	2.3	1.9	2.2
Max. Δ/σ	0.002	0.001	0.003
Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ x10 ⁶)	0.3	0.4	0.3

TABELLE II

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2) von 1

	x	y	z	$U(\text{eq})^*$
S(1)	1797.8(3)	5282.0(7)	4462.3(3)	207(2)
S(2)	874.1(3)	2507.6(7)	3284.7(3)	258(2)
O(1)	2371(1)	5315(2)	5305.2(9)	269(4)
O(2)	904(1)	6097(2)	4388(1)	326(5)
O(3)	834(1)	4033(2)	2692(1)	430(6)
O(4)	1123(1)	763(2)	2974(1)	417(6)
N	1653(1)	3029(2)	4185(1)	212(5)
C(1)	2430(2)	6199(3)	3654(2)	369(8)
C(2)	-181(2)	2347(3)	3713(2)	387(8)
P	2222.9(3)	1176.7(7)	4776.7(3)	207(2)
C(3)	1917(1)	1422(3)	5905(1)	205(6)
C(4)	2442(1)	436(3)	6589(1)	246(6)
C(5)	2188(1)	399(3)	7442(1)	266(6)
C(6)	1393(1)	1283(3)	7616(1)	255(6)
C(7)	855(1)	2214(3)	6938(1)	249(6)
C(8)	1118(1)	2290(3)	6087(1)	230(6)
C(9)	3436(1)	1838(3)	4855(1)	215(6)
C(10)	3959(1)	2638(3)	5593(1)	239(6)
C(11)	4892(1)	2967(3)	5580(1)	277(6)
C(12)	5306(1)	2514(3)	4834(2)	295(7)
C(13)	4793(2)	1733(3)	4104(1)	299(7)
C(14)	3863(1)	1372(3)	4115(1)	248(6)

*Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

TABELLE III

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2) von 2a

	x	y	z	$U(\text{eq})^*$
P	148.5(8)	3045.5(5)	1714.9(3)	201(1)
N	1742(2)	2581(2)	2975(1)	190(4)
S(1)	3983.4(7)	1095.9(5)	2989.2(3)	208(1)
S(2)	1355.6(7)	3423.6(5)	4030.5(3)	191(1)
O(1)	4120(2)	912(1)	1897(1)	286(4)
O(2)	6083(2)	1441(1)	3374(1)	267(4)
O(3)	2135(2)	2225(2)	4977(1)	287(4)
O(4)	-1082(2)	4161(2)	4062(1)	262(4)
O(5)	2017(2)	4196(1)	887(1)	222(4)
O(6)	-1815(2)	4524(1)	1904(1)	215(4)
C(1)	2898(3)	-577(2)	3909(2)	299(6)
C(2)	3322(3)	4874(2)	3678(1)	229(5)
C(3)	1478(3)	5726(2)	1010(1)	205(5)
C(4)	-727(3)	5915(2)	1595(1)	207(5)
C(5)	-1646(3)	7330(2)	1817(2)	271(6)
C(6)	-222(4)	8562(2)	1436(2)	317(6)
C(7)	1990(3)	8372(2)	854(2)	307(6)
C(8)	2892(3)	6934(2)	620(1)	260(5)

*Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm 2) von **4a**

	x	y	z	U(eq)*
C(1)	7932(3)	2939(2)	4400(1)	334(7)
C(2)	2871(3)	507(2)	4197(1)	328(7)
C(3)	6364(3)	1900(2)	2793(1)	320(7)
C(4)	8819(3)	391(2)	3258(1)	340(7)
N	5971(2)	1376(1)	3842.4(6)	185(5)
O(1)	8662(2)	663(1)	4298.1(6)	290(5)
O(2)	6122(2)	1196(1)	4803.8(5)	283(4)
O(3)	3168(2)	1959(1)	3423.4(6)	347(5)
O(4)	3839(2)	2778(1)	4272.7(6)	365(5)
P	6539.0(7)	695.6(5)	3248.8(2)	210(2)
S(1)	7221.4(6)	1441.4(4)	4379.4(2)	182(1)
S(2)	3843.3(6)	1780.6(5)	3924.2(2)	246(2)
S(3)	5139.8(7)	-730.9(5)	3112.0(2)	301(2)

*Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

TABELLE V

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) von **1** (für Phenylgruppen nur Bereiche angegeben)

P—N	177,1(2)	S(1)—O(1)	142,9(1)
P—C(3)	182,8(2)	S(1)—O(2)	142,8(2)
P—C(9)	182,6(2)	S(2)—O(3)	142,8(2)
C—C	137,5(3)-140,3(3)	S(2)—O(4)	142,5(2)
S(1)—N	170,8(2)	S(1)—C(1)	175,9(3)
S(2)—N	169,8(2)	S(2)—C(2)	175,3(3)
N—P—C(3)	103,8(1)	N—S(1)—O(1)	105,9(1)
N—P—C(9)	102,6(1)	N—S(1)—O(2)	107,6(1)
C(3)—P—C(9)	105,6(1)	N—S(2)—O(3)	107,1(1)
P—C(3)—C(4)	117,3(2)	N—S(2)—O(4)	107,0(1)
P—C(3)—C(8)	123,0(1)	N—S(1)—C(1)	104,9(1)
P—C(9)—C(10)	126,1(2)	N—S(2)—C(2)	104,4(1)
P—C(9)—C(14)	114,7(1)	O(1)—S(1)—O(2)	119,1(1)
C—C—C	118,9(2)-120,5(2)	O(3)—S(2)—O(4)	119,1(1)
P—N—S(1)	125,5(1)	O(1)—S(1)—C(1)	108,2(1)
P—N—S(2)	117,0(1)	O(2)—S(1)—C(1)	110,2(1)
S(1)—N—S(2)	117,5(1)	O(3)—S(2)—C(2)	108,6(1)
		O(4)—S(2)—C(2)	109,7(1)

TABELLE VI
Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **2a**

P—N	184,2(2)	S(1)—N	168,0(1)
P—O(5)	165,1(1)	S(2)—N	168,9(2)
P—O(6)	163,8(1)	S(1)—O(1)	143,7(1)
O(5)—C(3)	139,4(2)	S(1)—O(2)	142,9(2)
O(6)—C(4)	139,6(2)	S(2)—O(3)	143,2(1)
C(3)—C(4)	138,4(2)	S(2)—O(4)	142,9(1)
C(4)—C(5)	137,6(3)	S(1)—C(1)	175,8(2)
C(5)—C(6)	139,5(3)	S(2)—C(2)	175,0(2)
C(6)—C(7)	138,7(3)		
C(7)—C(8)	139,8(3)		
C(8)—C(3)	137,6(3)		
N—P—O(5)	98,4(1)	P—N—S(1)	110,7(1)
N—P—O(6)	100,0(1)	P—N—S(2)	131,0(1)
O(5)—P—O(6)	94,0(1)	S(1)—N—S(2)	118,3(1)
P—O(5)—C(3)	109,5(1)	N—S(1)—O(1)	103,1(1)
P—O(6)—C(4)	109,7(1)	N—S(1)—O(2)	109,8(1)
O(5)—C(3)—C(4)	111,4(1)	N—S(2)—O(3)	106,9(1)
O(6)—C(4)—C(3)	111,6(1)	N—S(2)—O(4)	107,1(1)
O(5)—C(3)—C(8)	126,4(1)	N—S(1)—C(1)	105,4(1)
O(6)—C(4)—C(5)	126,5(1)	N—S(2)—C(2)	104,9(1)
C(3)—C(4)—C(5)	121,9(2)	O(1)—S(1)—O(2)	118,7(1)
C(4)—C(5)—C(6)	116,5(2)	O(3)—S(2)—O(4)	118,2(1)
C(5)—C(6)—C(7)	121,6(2)	O(1)—S(1)—C(1)	108,8(1)
C(6)—C(7)—C(8)	121,4(2)	O(2)—S(1)—C(1)	110,1(1)
C(7)—C(8)—C(3)	116,4(2)	O(3)—S(2)—C(2)	109,3(1)
C(8)—C(3)—C(4)	122,3(2)	O(4)—S(2)—C(2)	109,5(1)

TABELLE VII
Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **4a**

P—N	177,7(2)	S(1)—O(1)	142,2(2)
P—C(3)	178,9(2)	S(1)—O(2)	142,2(1)
P—C(4)	179,4(2)	S(2)—O(3)	142,2(2)
P—S(3)	194,3(1)	S(2)—O(4)	142,9(2)
S(1)—N	170,4(2)	S(1)—C(1)	174,3(2)
S(2)—N	171,7(2)	S(2)—C(2)	174,7(2)
N—P—C(3)	104,3(1)	N—S(1)—O(1)	107,2(1)
N—P—C(4)	108,0(1)	N—S(1)—O(2)	107,1(1)
N—P—S(3)	111,4(1)	N—S(2)—O(3)	105,9(1)
C(3)—P—C(4)	102,8(1)	N—S(2)—O(4)	106,4(1)
C(3)—P—S(3)	115,9(1)	N—S(1)—C(1)	104,2(1)
C(4)—P—S(3)	113,4(1)	N—S(2)—C(2)	104,7(1)
P—N—S(1)	126,6(1)	O(1)—S(1)—O(2)	118,0(1)
P—N—S(2)	117,1(1)	O(3)—S(2)—O(4)	118,6(1)
S(1)—N—S(2)	115,4(1)	O(1)—S(1)—C(1)	109,3(1)
		O(2)—S(1)—C(1)	110,1(1)
		O(3)—S(2)—C(2)	109,2(1)
		O(4)—S(2)—C(2)	111,1(1)

Legt man den im zwitterionischen Amidophosphat-Anion $[H_3\overset{+}{N}—PO_3]^-$ gefundenen P—N-Abstand von 177 pm⁸ als Standardlänge der Phosphor-Stickstoff-Einfachbindung zugrunde, so sind die P—N-Bindungen in **1** (177.1 pm) und **4a** (177.7 pm) als reine Einfachbindungen aufzufassen. Der entsprechende Bindungsabstand im Aminophosphol **2a** ist mit 184.2 pm noch 7 pm länger und korreliert mit einem nach Pauling abgeschätzten Bindungsgrad von 0.8–0.9. Im Gegensatz zu N-phosphorsubstituierten organischen Aminen und Amiden, die häufig kurze, durch (p-d) π -Wechselwirkungen des Typs (X,Y)(Z) $\bar{P}=\overset{+}{N}R^1R^2$ erklärbare P—N-Abstände im Bereich 160–170 pm aufweisen (z.B. Ref. 9–14), ist ein bindungsverkürzender Effekt dieser Art bei den hier beschriebenen N,N-disulfonylierten Phosphor-Stickstoff-Verbindungen offenbar nicht wirksam.

Das Phosphoratom in **1** ist trigonal-pyramidal (pseudotetraedrisch) mit Bindungswinkeln von 103–106° koordiniert. Neben zwei P—C-Bindungen normaler Länge und dem überdurchschnittlich großen P—N-Abstand wird ein kurzer intra-

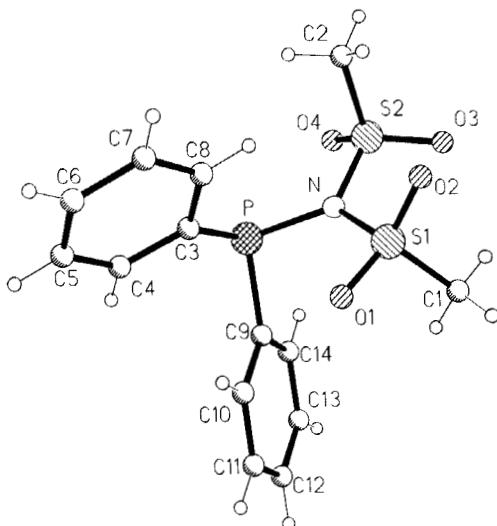


ABBILDUNG 1 Das Moleköl von 1 im Kristall. Radien sind willkürlich.

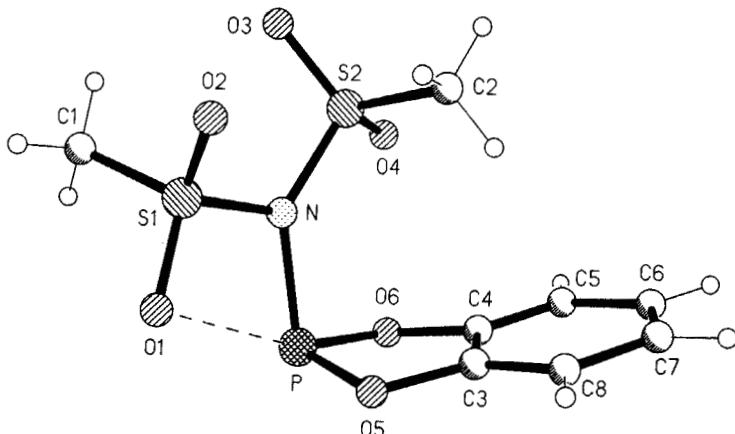


ABBILDUNG 2 Das Moleköl von 2a im Kristall. Der kurze 1,4-Kontakt ist als gestrichelte Linie dargestellt. Radien sind willkürlich.

molekularer $P \cdots O(4)$ -Abstand von 299 pm beobachtet. Der Abstand $P \cdots O(1)$ ist mit 313 pm deutlich größer (Abbildung 1).

Im Moleköl von 2a ist das Phosphoratom als Glied des Fünfringes mit einem kleinen $O-P-O$ -Winkel von 94.0° fixiert. Die $N-P-O$ -Winkel betragen 98.4 und 100.0° . Demnach ist dem freien Elektronenpaar des P-Atoms überwiegender s-Charakter zuzuschreiben. Die $P-N$ -Bindung ist hier extrem lang; die $P-O$ -Abstände entsprechen mit einem Mittelwert von 164.5 pm denen im P_4O_6 -Käfig ($P-O$ 163.8 pm, $O-P-O$ 100°).¹⁵ Die O_2C_6 -Teilstruktur des bicyclischen Systems ist planar. Die mittlere Abweichung aus der Ebene beläuft sich auf <0.5 pm, der Abstand des Phosphoratoms von der O_2C_6 -Ebene auf 35 pm. Bemerkenswert ist

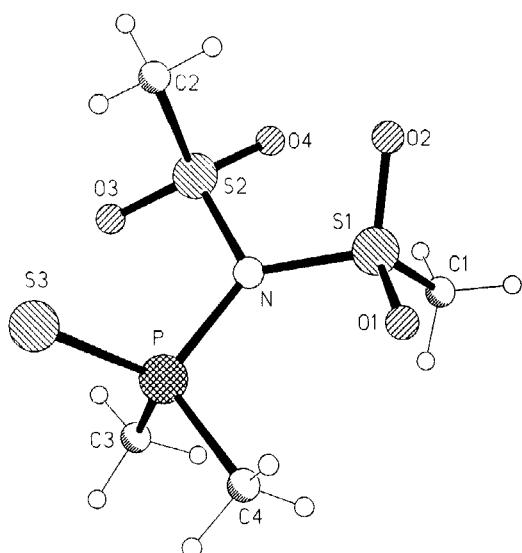


ABBILDUNG 3 Das Moleköl von **4a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

der sehr kurze intramolekulare $P \cdots O(1)$ -Abstand von 269 pm, der die Summe der van der Waals-Radien von Phosphor und Sauerstoff¹⁶ um ca. 20% unterschreitet (Abbildung 2). In der Kristallpackung sind die Moleküle über zusätzliche $P \cdots O(2)$ -Abstände von 315 pm [$O(2)$ bei $-1 + x, y, z$] zu Strängen parallel zur x -Achse verknüpft (Abbildung 4).

Das ungefähr sp^3 -hybridisierte Phosphoratom in **4a** ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln im Bereich 102.8–115.9° (Mittelwert 109.3°) koordiniert. Die

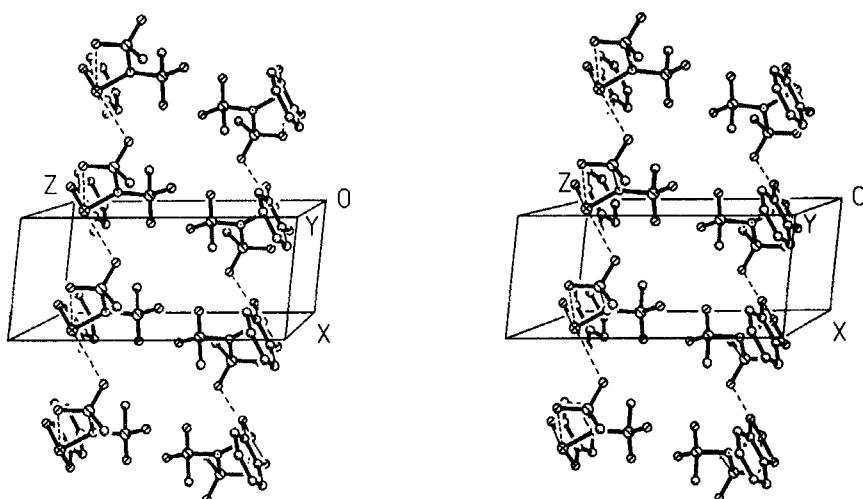


ABBILDUNG 4 Stereographisches Packungsdiagramm von **2a** (ohne H-Atome) mit Blickrichtung etwa senkrecht zur xz -Ebene.

beiden P—C-Abstände und der P—S-Doppelbindungsabstand liegen innerhalb der normalen Bereiche. Wie in **1** ist eine intramolekulare 1,4-Wechselwirkung P···O(3) mit dem gleichen Abstand von 299 pm zu erkennen (Abbildung 3).

Bindungsgeometrie der Stickstoffatome

Die relevanten Molekülparameter sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Die Stickstoffatome der drei Moleküle sind annähernd trigonal-planar koordiniert; die größte Abweichung von der idealen Planarität findet sich beim Thiophosphinsäureamid **4a**.

Die Schwefel-Stickstoff-Abstände sind um 2–6 pm kürzer als die akzeptierte N—S-Einfachbindungslänge von 174 pm. Nach Pauling ergibt sich der S—N-Bindungsgrad für **1** und **4a** zu etwa 1.1, für **2a** zu etwa 1.2. Zum Vergleich sei auf die S—N-Abstände von 164.5 und 165.1 pm (Mittelwert 164.8 pm, Bindungsgrad nach Pauling 1.4) im unsubstituierten Dimesylamin $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ hingewiesen.⁵

Im Hinblick auf die Planarität des PNS_2 -Gerüsts erscheint es plausibel, die Stickstoffatome in den phosphorsubstituierten Dimesylaminen als sp^2 -hybridisiert anzusehen. Ihr jeweils viertes Elektronenpaar ist aber offensichtlich nicht oder nur geringfügig in die Bindungen der PNS_2 -Gruppe delokalisiert und besetzt überwiegend ein reines, senkrecht zur Gerüstebene orientiertes p-Orbital. Die Planarität des Gerüsts scheint also an erster Stelle durch die Sperrigkeit der Substituenten an den N-Atomen und nicht so sehr durch das π -Akzeptorvermögen der Phosphor- und Schwefelatome hervorgerufen zu werden.

Die Valenzwinkel an den Stickstoffatomen weichen zum Teil erheblich (bis $\pm 10^\circ$) vom idealen 120° -Wert ab. So sind wegen der großen Phosphorsubstituenten die S—N—S-Winkel mit 115 – 118° deutlich kleiner als der entsprechende Winkel von 126.6° im unsubstituierten Dimesylamin⁵; sie liegen zwischen dem Wert von N-Methyldimesylamin (120.3°)¹⁷ und dem des besonders sperrig substituierten N-(1-Adamantyl)-dimesylamins (114.8°).¹⁸ Die auffällige Diskrepanz zwischen den-

TABELLE VIII
Bindungsgeometrie der Stickstoffatome von **1**, **2a** und **4a**

Verbindung	1	2a	4a
P—N (pm)	177,1	184,2	177,7
Mittelwert S—N (pm)	170,3	168,5	171,1
S—N—S ($^\circ$)	117,5	118,3	115,4
P—N—S ($^\circ$)	125,5	131,0	126,6
	117,0	110,7	117,1
Winkelsumme an N ($^\circ$)	360,0	360,0	359,1
Abstand des N-Atoms von der PS_2 -Ebene (pm)	1,6	1,9	9,9

chemisch äquivalenten P—N—S-Winkeln, die in jedem der drei Moleküle auftritt, hängt ganz offensichtlich mit den oben beschriebenen 1,4-Wechselwirkungen des Typs P···O zusammen. Der jeweils kleinere P—N—S-Winkel findet sich innerhalb des [O···P—N—S]-Vierrings. In **1** und **4a** sind sowohl die P···O-Abstände wie die P—N—S-Winkelpaare in etwa gleich groß (299 pm und ca. 117/126°). Mit dem kürzeren intramolekularen P···O-Abstand in **2a** (269 pm) korreliert ein größerer Unterschied zwischen den beiden P—N—S-Winkel (111/131°).

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff (Ausnahme: Darstellung von **2b**) in konventionellen Glasapparaturen durchgeführt. Die Umsetzungen mit $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ und $\text{CIN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ erfolgten außerdem unter Ausschluß von Licht. Die Lösemittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) oder Calciumchlorid aufbewahrt.

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$,¹⁹ $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$,²⁰ $\text{CIN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$,²¹ $\text{Me}_2(\text{S})\text{PP}(\text{S})\text{Me}_2$,²² $\text{Et}_2(\text{S})\text{PP}(\text{S})\text{Et}_2$,²³ $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ mit R = Me, Et,²⁴ Me_2PCl ,²⁴ Me_2PPMe_2 .²⁵ Käuflich erworben wurden Ph_2PCl (Fluka) und 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaphosphol (Aldrich).

NMR-Spektren: Bruker AC 200 (^1H : 200 MHz, TMS als interner Standard; ^{31}P : 81.0 MHz, 85%ig. H_3PO_4 als externer Standard). Schmelzpunkte (nicht korrig.): Büchi B 530. Elementaranalysen: C, H, N, S mit einem analytischen Gaschromatographen der Firma Carlo Erba; P gravimetrisch als Quadroliniummolybdatophosphat nach Aufschluß mit Natriumperoxid.

Darstellung der Verbindungen

Diphenylphosphinigsäuredimesylamid (1). Man tropft eine Lösung von 7.25 g (32.9 mmol) Ph_2PCl in 50 ml CHCl_3 zu einer Lösung von 8.07 g (32.9 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 150 ml CHCl_3 , röhrt 18 h bei 20°C, zieht das Lösemittel und das Koprodukt Me_3SiCl ab und kristallisiert den Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ um. Farblose Kristalle, Fp. 136°C (Zers.); Ausbeute 10.55 g (90%). Gut löslich in Solventien hoher und mittlerer Polarität, weniger löslich in unpolaren Lösemitteln (z.B. Petrolether).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{PS}_2$ (357.39 g mol⁻¹); C 46.85 (47.05); H 4.57 (4.51); N 3.97 (3.92); P 8.60 (8.67). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 3.09 (s; 6 H, CH_3); 7.30–7.80 (10 H, $\text{C}_{\alpha}\text{H}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): δ = 67.95 (s).

2-Dimesylamino-1,3,2-benzodioxaphosphol (2a).

a) Zu einer Lösung von 8.80 g (35.9 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 130 ml CHCl_3 tropft man 6.26 g (35.9 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol in 30 ml CHCl_3 , röhrt 2 d bei 20°C, zieht die flüchtigen Komponenten ab, nimmt den festen Rückstand in siedendem MeCN auf und läßt bei 20°C auskristallisieren. Farbloser Feststoff, Fp. 115°C; Ausbeute 10.92 g (98%). In polaren Lösemitteln mäßig, in weniger polaren kaum löslich.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{PS}_2$ (311.28 g mol⁻¹); C 30.78 (30.87); H 3.27 (3.24); N 4.49 (4.50); P 9.89 (9.95). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 3.32 (s; 6H, CH_3); 7.10–7.25 (4H, $\text{C}_{\alpha}\text{H}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2): δ = 124.76 (s).

b) 3.49 g (20.0 mmol) 2-Chlor-1,3,2-benzodioxaphosphol in 50 ml MeCN werden zu einer Lösung von 5.60 g (20.0 mmol) $\text{AgN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 100 ml MeCN getropft. Die Mischung wird 2 d bei 20°C gerührt, das AgCl abfiltriert (Ausbeute quantitativ) und das Filtrat wie unter a) aufgearbeitet. Als Nebenprodukt entstandenes Dimesylamin wird durch mehrfache Umlösung aus MeCN entfernt. Ausbeute 3.82 g (61%).

2-Dimesylamino-2-oxo-1,3,2-benzodioxaphosphol (2b). Eine Lösung von 2.75 g (8.83 mmol) **2a** in 100 ml MeCN wurde 5 d unter trockener Luft intensiv gerührt, dann das Lösemittel abgezogen, der feste Rückstand mit wenig kaltem MeCN gewaschen und getrocknet. Farbloser Feststoff, Fp. 193°C; Ausbeute quantitativ.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{PS}_2$ (327.28 g mol⁻¹); C 29.46 (29.36); H 3.03 (3.08); N 4.34 (4.28); P 9.45 (9.46); S 19.87 (19.59). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-d₆): δ = 3.30 (s; 6H, CH_3); 7.03–7.24 (4H, $\text{C}_{\alpha}\text{H}$). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton-d₆): δ = 70.33 (s).

Phosphorigsäure-tris(dimesylamid) (3). Eine Lösung von 9.94 g (40.5 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$ in 150 ml CHCl_3 wird mit 1.85 g (13.5 mmol) PCl_3 in 30 ml CHCl_3 versetzt. Nach 2 d werden die flüchtigen Komponenten abgezogen. Umlösen des Rückstandes aus CCl_4 (76°C → 20°C) ergab analysenreines **3** als farbloses amorphes Pulver, Fp. 81°C (Zers.); Ausbeute 5.28 g (71%). Die Verbindung konnte auch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$, CHCl_3 oder MeCN nicht kristallin erhalten werden.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $C_6H_{18}N_3O_2PS_6$ (547.59 g mol^{-1}); C 13.01 (13.16); H 3.35 (3.31); N 7.62 (7.67); P 5.63 (5.66); S 35.22 (35.14). 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 3.50$ (s; CH_3). ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 156.90$ (s).

Dimethylthiophosphinsäuredimesylamid (4a). Zu einer Lösung von 9.31 g (50.0 mmol) $Me_2(S)PP(S)Me_2$ in 125 ml CH_2Cl_2 tropft man eine Lösung von 10.38 g (50.0 mmol) $CIN(SO_2Me)_2$ in 75 ml CH_2Cl_2 . Nach 20 h werden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in heißem CH_2Cl_2 /Petrolether aufgenommen und das Produkt bei $-20^\circ C$ auskristallisiert. Farblose Kristalle, Fp. $109^\circ C$; Ausbeute 10.52 g (79%). Gut löslich in Solventien hoher und mittlerer Polarität, nahezu unlöslich in unpolaren Flüssigkeiten.

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $C_4H_{12}NO_4PS_3$ (265.32 g mol^{-1}); C 17.81 (18.11); H 4.62 (4.56); N 5.12 (5.28); P 11.63 (11.67); S 36.57 (36.26). 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.28$ (d; 6 H, P— CH_3); 3.43 (s; 6 H, S— CH_3). ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 76.76$ (s).

Diethylthiophosphinsäuredimesylamid (4b). Analog **4a** aus 7.27 g (30.0 mmol) $Et_2(S)PP(S)Et_2$ in 75 ml CH_2Cl_2 und 6.23 g (30.0 mmol) $CIN(SO_2Me)_2$ in 75 ml CH_2Cl_2 . Farblose Kristalle, Fp. $89^\circ C$; Ausbeute 7.44 g (85%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): $C_6H_{16}NO_4PS_3$ (293.38 g mol^{-1}); C 24.40 (24.57); H 5.61 (5.50); N 4.74 (4.78); P 10.86 (10.56); S 32.60 (32.79). 1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 1.25$ (dt; 6 H, C— CH_3); 2.50 (dq; 4 H, CH_2); 3.48 (s; 6 H, S— CH_3). ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = 98.80$ (s).

Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle von **1** und **4a** wurden durch Lösen der Substanzen in CH_2Cl_2 , Zugabe von Petrolether bis zur beginnenden Trübung und Kristallisation bei $-20^\circ C$ erhalten. Die Einkristalle von **2a** entstanden aus einer gesättigten Lösung in siedendem MeCN durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Kristalle wurden unter Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit LT-2-Tiefen temperaturzusatz). Intensitäten wurden mit Mo-K α -Strahlung gemessen. Die Orientierungsmatrizes wurden aus Diffraktometerwinkel von etwa 50 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–24° verfeinert. Nach Mittelung äquivalenter Reflexe wurden die Strukturen mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert (Programmsystem "Siemens SHELLXTL PLUS"). H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt (Methylgruppen als starre Gruppen). Es wurden Gewichtsschemata der Form $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ verwendet.

Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungs-längen und -winkel von **1**, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 55481 angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

1. Teil XXXI: P. G. Jones, M. Näveke und A. Blaschette, *Z. Naturforsch.*, Teil **b**, im Druck.
2. S. A. Mamedov, F. Yu. Aliev und O. V. Karaeva, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1183 (1990); *J. Gen. Chem. USSR*, **60**, 1055 (1990).
3. Ergebnis einer CAS Online-Recherche am 15.2.1991.
4. A. Blaschette und M. Näveke, a) *Chemiker-Ztg.*, **112**, 351 (1988); b) *Chemiker-Ztg.*, **115**, 61 (1991).
5. M. Näveke, Dissertation, TU Braunschweig (1991).
6. A. Blaschette, M. Näveke und P. G. Jones, *Chemiker-Ztg.*, **114**, 384 (1990).
7. A. Blaschette und E. Wieland, *Chemiker-Ztg.*, **107**, 208 (1983).
8. E. Hobbs, D. E. C. Corbridge und B. Raistrick, *Acta Crystallogr.*, **6**, 621 (1953); D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 5486 (1961).
9. D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, (Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam 1974) Tabellen 36 (p. 289), 37 (p. 290).
10. T. S. Cameron, Z. Galdecki und J. Karolak-Wojciechowska, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 492 (1976).

11. R. G. Baughman, D. A. Eckey und R. A. Jacobson, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 398 (1978).
12. M. P. duPlessis, T. A. Modro und L. R. Nassimbeni, *J. Org. Chem.*, **47**, 2313 (1982).
13. Y.-W. Yin, B.-M. Chen, C.-B. Xue und Y.-F. Zhao, *Phosphorus and Sulfur*, **39**, 131 (1988).
14. C.-B. Xue, Y.-W. Yin, Y.-M. Liu, N.-J. Zhu und Y.-F. Zhao, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **42**, 149 (1989).
15. Referenz 9, p. 65 ff.
16. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
17. A. Blaschette, M. Näveke und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **46b**, 5 (1991).
18. A. Blaschette, P. G. Jones, H.-H. Pröhl und M. Näveke, Veröffentlichung in Vorbereitung.
19. E. Wieland, Dissertation, TU Braunschweig (1986).
20. H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171 (1989).
21. D. Koch und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **454**, 5 (1979).
22. A. Reinhardt, D. Bianchi und D. Mölle, *Chem. Ber.*, **90**, 1656 (1957).
23. K. Issleib u. A. Tzschach, *Chem. Ber.*, **92**, 704 (1959).
24. G. W. Parshall, *Inorg. Synth.*, **15**, 191 (1974).
25. G. W. Parshall, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 291 (1960).