N-Chloramidophosphate

N-Chlorophosphoramidates

Kurt Drewelies und Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **37b**, 1402–1405 (1982); eingegangen am 19. April/27. Juli 1982

0,0-Diethyl-N-chlorophosphoramidate

The structure of the known compound O,O-Diphenyl-N-chlorophosphoramidate has been determined by X-ray diffraction. It consists of dimers, in which the monomers are connected by N–H...O hydrogen bonds. The O,O-Diethyl-N-chlorophosphoramidate homologue can be synthesized by various methods. At room temperature it is part of an equilibrium mixture with O,O-Diethyl-phosphoramidate and O,O-Diethyl-N,N-dichlorophosphoramidate.

O,O-Diphenyl-N-chloramidophosphat (**1**) entsteht bei der Umsetzung von O,O-Diphenyl-N,N-dichloramidophosphat mit Wasser in Petrolether [1]. Über weitere Untersuchungen an dieser Substanz sowie eine Röntgenstrukturanalyse können wir hier berichten. Beschrieben wird auch die Synthese von O,O-Diethyl-N-chloramidophosphat, der ersten analogen Alkylverbindung.

Kryoskopische Molmassebestimmungen an **1** in Benzol sowie der – im Vergleich zur dichlorierten Verbindung – hohe Schmelzpunkt dieser Substanz deuten auf eine Assoziation hin [1]. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung brachte nun Klarheit über die Art der Assoziation. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Zellparametern $a = 11,033(1)$, $b = 13,674(2)$, $c = 9,912(1)$ Å, $\beta = 120,65(1)^\circ$. $V = 1286,47$ Å³, $d_{\text{exp}} = 1,465$ g · cm⁻³, $d_{\text{calc}} = 1,464$ g · cm⁻³, $Z = 4$.

Abb. 1 zeigt ein Molekül mit der Bezeichnung der Atome, Abb. 2 eine Projektion der Elementarzelle auf die ac -Ebene. Die Moleküle sind über N–H...O-Wasserstoffbrücken zu Dimeren verknüpft. Diese Art von Dimeren tritt auch in Carbonsäureamiden [2], in Phenylphosphorsäurediamid [3] und in Phosphorsäuretriamid [4] auf. Eine weitere Verknüpfung der Dimeren zu Bändern ist bei **1** nicht möglich, da die Substanz nur eine Amidgruppe enthält und das zweite H-Atom durch Chlor ersetzt ist. Der kurze intermolekulare Cl...Cl-Abstand von 3,36 Å liegt um fast 0,2 Å unter dem entsprechenden van der Waals-Abstand.

Die Abstände und Winkel am Phosphoratom liegen in dem Bereich, der auch für andere Phosphorsäureamide gefunden wird. Ein Vergleich der Strukturen von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ [5], $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ [3] und $\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_3$ [4] zeigt eine deutliche Verlängerung des P=O-Abstands bei Einführung von Amidgruppen (1,43 Å für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ bis 1,51 Å für $\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_3$). Die Unterschiede für die P–N- und P–OR-Abstände sind nicht so groß und eine kontinuierliche Änderung dieser Abstände läßt sich nicht feststellen.

In $\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ tritt neben planar konfiguriertem auch tetraedrisch koordinierter Stickstoff auf, der Wasserstoffbrücken bildet. In $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl}$ ist der Stickstoff nur an drei Atome gebunden, die Gruppe ist aber pyrami-

Abb. 1. ORTEP-PLOT des O,O-Diphenyl-N-chloramidophosphats.

* Sonderdruckanforderungen an K. Drewelies.
0340-5087/82/1100-1402/\$ 01.00/0

signifikante Absorptionsbande erscheint bei 2730 cm^{-1} . Diese Bande fehlt in den IR-Spektren von **4** und **5**. Die Absorptionsbande bei 1575 cm^{-1} (δNH in **4**) ist in ihrer Intensität stark vermindert. Sehr auffallend ist die Verbreiterung der starken $\text{P}=\text{O}$ -Bande im Bereich von 1240 bis 1300 cm^{-1} , wobei der Bereich 1290 bis 1300 cm^{-1} als Schulter erscheint.

Absorptionsbanden im Bereich 3100 cm^{-1} werden NH -Schwingungen zugeordnet, wie sie für Verbindungen des Typs $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$), νNH um 3195 [10] und $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{NHR}$ ($\text{R} = \text{Aryl}$), νNH um 3120 cm^{-1} [11] angegeben werden. NH -Absorptionsbanden um 2700 cm^{-1} werden für N-Chlorphosphinsäureamide angegeben [12]. Auch für **1** werden Absorptionsbanden bei 3120 und 2705 cm^{-1} gefunden [1].

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Gemisches (^1H -entkoppelt in CDCl_3 ; H_3PO_4 externer Standard) zeigt Singulets bei $10,75$, $7,96$ und $6,51\text{ ppm}$, von denen das erste **4** und das letzte **5** entspricht.

Das Massenspektrum enthält neben den beiden Molekülpeaks von **4** (m/e 153) und **5** (m/e 221) den Molekülpeak von **6** (m/e 187) und den dazugehörigen ^{37}Cl isotopenpeak (m/e 189) im Intensitätsverhältnis 3:1.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches (in CDCl_3 , TMS Standard) zeigt bei $1,15$ – $1,65\text{ ppm}$ die Signale der CH_3 -Gruppen, bei $3,85$ – $4,65\text{ ppm}$ die Signale der CH_2 -Gruppen, bei $3,2\text{ ppm}$ ein breites Singulett (NH_2 von **4**) und bei $6,4\text{ ppm}$ das Signal des NH -Protons von **6**. Das Verhältnis der relativen Intensitäten der Signale zeigt eine ca. 52-proz. Disproportionierung von **6** an.

Bisher ist es nicht gelungen, die Monochlorverbindung in reiner Form, z.B. durch Salzbildung, abzufangen.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden mit trockenen Lösungsmitteln unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich 4000 bis 300 cm^{-1} zwischen KBr-Platten $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl})$ oder an KBr-Preßlingen $((\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl})$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ mit einem Beckman IR 20A-Spektrometer aufgenommen. Die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgten mit einem Bruker-Spektrometer Typ HFX 90, der ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian anaspect EM 360 NMR-Spektrometer, und der Massenspektren mit dem Gerät CM 7 der Firma Varian-MAT.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl}$ wurden nach bekannten Methoden synthetisiert [1, 13, 14].

Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHCl}$

10 g $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ ($65,3\text{ mmol}$) werden in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst. In die kräftig gerührte, eiskühlte Lösung tropft man innerhalb einer Stunde eine Lösung von $7,1\text{ g}$ ($65,4\text{ mmol}$) $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ in 100 ml CH_2Cl_2 zu und rührt eine Stunde nach. Bei Raumtemperatur zieht man im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel ab und erhält eine leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: $11,88\text{ g}$ (97%).

Analysenwerte: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClNO}_3\text{P}$ ($187,56$)

Ber. C 25,61 H 5,91 Cl 18,90 N 7,47 P 16,51,
Gef. C 26,06 H 6,33 Cl 18,81 N 6,99 P 16,35.

Röntgenstrukturanalyse

Die Zellparameter wurden mit Precessionaufnahmen bestimmt und an Hand einer Guinieraufnahme verfeinert. Die Intensitäten von 3047 Reflexen der Schichten $h0l$ – $h18l$ ($\theta_{\text{max}} = 30^\circ$) wurden

Tab. I. Atomparameter für O,O-Diphenyl-N-chloramidophosphat.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P	0,30647(6)	0,06313(4)	0,29904(7)
Cl	0,42493(9)	0,03458(6)	0,10329(9)
O(1)	0,1900(2)	—0,0125(1)	0,1893(2)
O(2)	0,2246(2)	0,1555(1)	0,2018(2)
O(3)	0,3484(2)	0,0602(1)	0,4641(2)
N	0,4473(2)	0,0549(1)	0,2843(2)
C(1)	0,1926(2)	—0,1134(1)	0,2195(2)
C(2)	0,3148(2)	—0,1650(2)	0,3070(3)
C(3)	0,3065(3)	—0,2649(2)	0,3251(3)
C(4)	0,1788(3)	—0,3109(2)	0,2545(3)
C(5)	0,0580(3)	—0,2577(2)	0,1670(3)
C(6)	0,0640(2)	—0,1579(2)	0,1494(3)
C(7)	0,2828(3)	0,2507(1)	0,2435(2)
C(8)	0,3477(3)	0,2892(2)	0,1693(3)
C(9)	0,3972(3)	0,3843(2)	0,2045(3)
C(10)	0,3796(3)	0,4378(2)	0,3096(3)
C(11)	0,3150(3)	0,3978(2)	0,3830(3)
C(12)	0,2645(3)	0,3030(2)	0,3494(3)
H(1)	0,5108(7)	0,0205(6)	0,3519(7)
H(2)	0,3968(6)	—0,1379(6)	0,3462(7)
H(3)	0,3924(7)	—0,2998(6)	0,3850(7)
H(4)	0,1738(7)	—0,3756(6)	0,2673(7)
H(5)	—0,0282(7)	—0,2886(6)	0,1258(7)
H(6)	—0,0104(7)	—0,1232(6)	0,0971(7)
H(8)	0,3594(7)	0,2544(6)	0,0965(7)
H(9)	0,4409(7)	0,4097(6)	0,1536(7)
H(10)	0,4157(7)	0,5035(6)	0,3276(7)
H(11)	0,3021(7)	0,4367(6)	0,4489(7)
H(12)	0,2193(7)	0,2750(6)	0,3911(7)

mit einem Zweikreisdiffraktometer (Fa. Stoe, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan) gemessen. 508 Reflexe mit $\sigma_I > I$ wurden als nicht beobachtet eingestuft. Eine Lösung der Struktur mit direkten Methoden ergab alle Nichtwasserstoffatome. Nach Verfeinerung dieses Modells ließen sich auch alle Wasserstoffatome lokalisieren. Die endgültige Verfeinerung der Struktur mit allen Atomen (P, Cl, O, N, C anisotrop, H isotrop) ergab folgende R -Werte (für 2539 beobachtete Reflexe): $R = 0,055$ $R_w = 0,047$.

Atomformfaktoren wurden der Arbeit von Cromer und Mann [15] entnommen. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 [16] durchgeführt. Die Tab. I enthält endgültige Atomparameter, Tab. II die wichtigsten Abstände und Winkel.

Tab. II. Abstände und Winkel (in Å bzw. Grad).

P-O(1)	1,574(1)	O(1)-P-O(2)	95,3(1)
P-O(2)	1,566(1)	O(1)-P-O(3)	116,0(1)
P-O(3)	1,456(2)	O(1)-P-N	111,8(1)
P-N	1,637(2)	O(2)-P-O(3)	117,8(1)
N-Cl	1,705(2)	O(2)-P-N	106,1(1)
N-H(1)	0,83 (1)	O(3)-P-N	109,0(1)
O(1)-C(1)	1,409(2)	Cl-N-P	118,0(1)
O(2)-C(7)	1,418(2)	Cl-N-H(1)	111,6(6)
		P-N-H(1)	114,7(6)
O(3)-H(1)	2,02 (1)	N-H(1)-O(3)'	171,4(7)
		H(1)-O(3)-P'	133,5(7)
		C(1)-O(1)-P	125,1(1)
		C(7)-O(2)-P	121,8(1)
C-C	1,365- 1,387	Mittelwert	1,373
C-H	0,86 - 0,96	Mittelwert	0,91
C-C-C	118,3 -121,6		
H-C-C	116 -123		

- [1] K. Drewelies, V. Münch, J. Jander u. H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1389 (1980); s. auch A. V. Kharchenko, I. V. Koval' und M. M. Kremlev, *J. Org. Chem. (USSR)* **16**, 662 (1980).
- [2] T. Ottersen, *Acta Chem. Scand.* **A 29**, 939 (1975).
- [3] G. J. Bullen u. P. E. Dann, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 331 (1973).
- [4] G. J. Bullen, F. S. Stephens u. R. J. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1804.
- [5] G. W. Svetich u. C. N. Caughlan, *Acta Crystallogr.* **19**, 645 (1965).
- [6] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander u. H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 61 (1975).
- [7] D. Saika u. D. Swern, *J. Org. Chem.* **33**, 4548 (1968).
- [8] S. C. Czopf, H. Gottlieb, G. F. Whitfield u. D. Swern, *J. Org. Chem.* **38**, 2555 (1973).
- [9] C. Bachand, H. Driguez, J. M. Paton, D. Touchard u. J. Lessard, *J. Org. Chem.* **39**, 3136 (1974).
- [10] A. Zwierzak u. J. Brylikowska, *Synthesis* **1975**, 712.
- [11] A. Zwierzak u. S. Zawadzki, *Tetrahedron* **29**, 3899 (1973).
- [12] M. J. P. Harger u. M. A. Stephen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **3**, 705 (1980).
- [13] F. R. Atherton, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1945**, 660.
- [14] A. Zwierzak u. A. Koziara, *Tetrahedron* **26**, 3521 (1970).
- [15] D. T. Cromer u. J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX 76 Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.