

Substitutionsreaktionen mit Phosphoramiden

Substitution Reactions with Phosphorus Amides

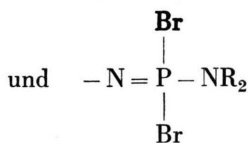
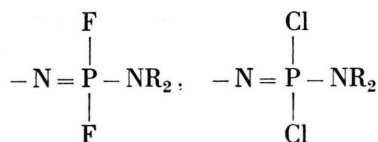
HERBERT W. ROESKY und WOLFGANG SCHAPER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 27 b, 1137—1140 [1972]; eingegangen am 21. April/23. Juni 1972)

By reacting $S=PX_2NHCH_3$ or $O=PX_2NHCH_3$ ($X = F$ and/or Cl) with $S=PF_2Br$ in the presence of triethylamine the following compounds are prepared: $S=PCl_2NCH_3F_2P=S$, $S=PFCINCH_3F_2P=S$, $O=PCl_2NCH_3F_2P=S$ and $O=PFCINCH_3F_2P=S$. Also, the infrared, proton NMR, fluorine NMR, phosphorus NMR, and mass spectral data of these compounds are presented and discussed.

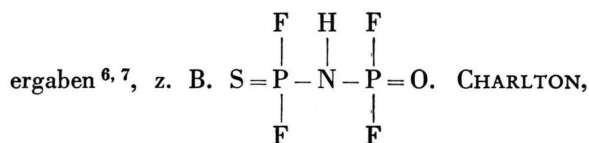
In letzter Zeit haben wir mehrfach über die Darstellung von Verbindungen berichtet, die das Grundgerüst $-N=PF_3$, $-N=PCl_3$ und $-N=PBr_3$ enthalten. Durch Reaktion mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen, Ammoniak oder stöchiometrischen Mengen von Aminen entstehen daraus bevorzugt disubstituierte Derivate der Form



($R = H$ und/oder Alkyl- und/oder $-Si(CH_3)_3$).

Die Koordinationszahl 2 des Phosphazennickstoffs wird dabei nicht geändert. Auch weitere Umsetzungen mit PCl_5 oder PF_3Cl_2 , die zur Verlängerung der Phosphazenkette führen, liefern stets Verbindungen mit Stickstoff der Koordinationszahl 2, $-N=P-N=P-$ ¹⁻⁵.

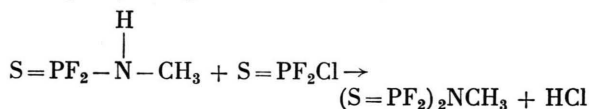
Im Unterschied dazu konnten wir mit Ameisensäure Umlagerungen beobachten, die Reaktionsprodukte der Koordinationszahl 3 am Stickstoffatom



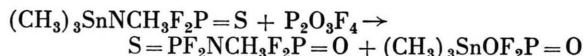
CAVELL⁸ und KEAT⁹ synthetisierten symmetrische

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Chemische Institut der Universität, Anorgan. Chemie I, D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7-9.

N-Alkylverbindungen, indem sie Phosphoramide in Gegenwart eines Amins mit Thiophosphoryl- oder Phosphorylhalogeniden umsetzen, z. B.



N-Alkylderivate mit verschiedenen halogenierten Substituenten entstehen durch Spaltungen mit Difluorphosphorsäureanhydrid an Zinn-Stickstoff-Verbindungen¹⁰.



Auch die oben erwähnten Phosphazene ergaben mit Methanol unterschiedlich substituierte *N*-Alkylver-



Im Anschluß an diese Ergebnisse schien es von Interesse, eine einfache Synthese für *N*-Alkylverbindungen zu finden, die Phosphoryl- oder Thiophosphorylgruppen am Stickstoffatom gebunden enthalten. Diese Verbindungen könnten als Ausgangsmaterialien für diese Synthese linearer Stickstoff-Phosphor-Ketten Bedeutung haben, bei denen der Stickstoff die Koordinationszahl 3 hat. Hierzu haben wir $O=PX_2NHCH_3$ und $S=PX_2NHCH_3$ ($X = F$ und/oder Cl) mit Thiophosphoryldifluoridbromid, $S=PF_2Br$, in Gegenwart von Triäthylamin umgesetzt.

Die isolierten und charakterisierten Verbindungen werden in der Tab. I aufgeführt.

Die Verbindungen 1, 2 und 4 sind ölige farblose Flüssigkeiten. 3 neigt stark zur Unterkühlung. Sie bildet beim Auskristallisieren große, farblose regelmäßige sechseckige Kristalle, die planar erscheinen. Alle Verbindungen sind hydrolyseempfindlich.

Tab. I. Disubstituierte *N*-Methylverbindungen.

Verbindung	Ausbeute [%]	Sdp. °C/Torr	Schmp. [°C]
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	75	30–32/0,01	
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	68	52–54/12	
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	35	32–34/0,01	28–30
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	14	42/3	

KMR-Spektren

Die kernmagnetischen Resonanzspektren der Verbindungen 1–4 zeigen sowohl im ^{31}P - wie auch im ^{19}F - und ^1H -Teil Wechselwirkungen erster Ordnung. Die chemischen Verschiebungen werden in der Tab. II angeführt.

Zum Vergleich wurden die entsprechenden Daten der Verbindung $\text{OPF}_2\text{NCH}_3\text{PSF}_2$ ¹⁰ herangezogen.

Das Protonenresonanzsignal der Methylgruppe verschiebt sich nach niederen Feldstärken, wenn die Zahl der Chloratome im Molekül zunimmt. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Chlorgehalt die Elektronendichte an den Protonen abnimmt, die Protonen polarer werden. Die chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms im B-Teil treten bei den Thiophosphorylverbindungen mit zunehmendem Chlorgehalt nach höheren Feldstärken auf. Sie werden jedoch nach niederen Feldstärken bei den Phos-

phorylverbindungen verschoben. Der A-Teil zeigt erwartungsgemäß geringe Schwankungen, die durch Änderung der Polarität und der sich ändernden π -Bindungsanteile zustande kommen.

Massenspektren

Von allen Verbindungen werden die Moleküllionen beobachtet. Bruchstücke mit der höchsten relativen Intensität treten bei den Schwefelverbindungen bei der Masse 130 NCH_3PSF_2 auf. Dieses Ion wird mit abnehmender Intensität bei den Phosphorylverbindungen beobachtet, hier entsteht bei der Masse 69 PF_2 das intensivste Fragment. Die Ionen SN der Masse 46 und SNCH_3 der Masse 61 müßten durch Rekombination entstanden sein, sie treten bei den vier Verbindungen mit etwa gleicher relativer Intensität auf. Ionen größerer Masse als die Moleküllionen konnten in der Gasphase nicht festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sorgfältig getrocknete Lösungsmittel und heiß zusammengesetzte Glasgeräte fanden für die Versuche Verwendung. Die IR-Spektren vermaßen wir mit dem Infrarot-Spektrophotometer Perkin-Elmer 325. Die Aufnahmen erfolgten in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Platten.

Die KMR-Spektren wurden im Falle der ^1H - und ^{19}F -Spektren mit dem Varian 56/60 Spektrometer, im Falle der ^{31}P -Spektren im Bruker HFX-Gerät vermesen. Für ^{19}F -KMR-Untersuchungen diente CFCl_3 , für ^1H -KMR $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und für ^{31}P -NMR-Spektren 85-proz. H_3PO_4 als äußerer Standard.

Die Massenspektren werden mit einem UFCH4-Atlas-Massenspektrometer aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der in Tab. I aufgeführten Verbindungen.

In einem 500-ml-Zweihalskolben – mit Tropftrichter und Rückflußkühler – werden 0,1 Mol des entsprechenden Phosphoramids und 0,1 Mol SPF_2Br in 250 ml Äther vorgelegt. Es findet noch keine Reaktion statt. Zu dieser Lösung wird 0,1 Mol Triäthylamin gelöst in 50 ml Äther langsam zutropft.

Tab. II. KMR-Daten.

Verbindung	chemische Verschiebung (ppm)			A-Teil ^{19}F	B-Teil ^{19}F
	^1H	$^{31}\text{P}_\text{A}$	$^{31}\text{P}_\text{B}$		
1 $\text{SP}_\text{A}\text{F}_2\text{NCH}_3\text{Cl}_2\text{P}_\text{B}\text{S}$	– 3,82	– 56,9	– 45,5	32,9	–
2 $\text{SP}_\text{A}\text{F}_2\text{NCH}_3\text{ClFP}_\text{B}\text{S}$	– 3,63	– 55,8	– 58,5	37,4	16,4
3 $\text{SP}_\text{A}\text{F}_2\text{NCH}_3\text{Cl}_2\text{P}_\text{B}\text{O}$	– 3,62	– 57,2	– 10,6	36,5	–
4 $\text{SP}_\text{A}\text{F}_2\text{NCH}_3\text{ClFP}_\text{B}\text{O}$	– 3,50	– 56,7	– 1,4	39,6	34,2
5 $\text{SP}_\text{A}\text{F}_2\text{NCH}_3\text{F}_2\text{P}_\text{B}\text{O}$	– 3,48	– 55,0	14,7	42,8	72,4

Bei 3 und 4 war die Reaktion so stark, daß der Äther durch die Reaktionswärme unter Rückfluß kochte. Bei 1 und 2 wurde zur Vervollendung der Reaktion eine Stunde unter Rückfluß gekocht.

Das entstandene Ammoniumsalz wird unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert, der Äther unter reduziertem Druck abgezogen und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen.

1 SPCINPSF₂ (264,02)


Ber. C 4,55 H 1,15 Cl 26,86 S 24,29,
Gef. C 4,7 H 1,2 Cl 27,0 S 24,7.

KMR

¹H-KMR: ³J_{HFA} = 13,9 Hz, δ_H = -3,82 ppm, ³J_{HFB} = 14,3 Hz, ⁴J_{HFA} = 2,0 Hz.

¹⁹F-KMR: ¹J_{FAPA} = 1138 Hz, δ_{FA} = 32,9 ppm, ³J_{FAPB} = 6,4 Hz, ⁴J_{FAH} = 2,0 Hz.

³¹P-KMR: ¹J_{PAFA} = 1139 Hz, δ_{PA} = -56,9 ppm, ²J_{PAPB} = 5,0 Hz, δ_{PB} = -45,5 ppm, ³J_{PAH} = 13,9 Hz.

Massenspektrum

Molekülpeak: *m/e* 263 (80%); 265 (54%); 267 (11%); weitere Bruchstücke: *m/e* 248 SPCL₂NPSF₂ (2%); 228 SPCINCH₃PSF₂ (24%); 196 PCINCH₃PSF₂ (10%); 184 PCL₂NPF₂ (3%); 164 PCINCH₃PF₂ (62%); 146 SPNPF₂ (6%); 130 NCH₃PSF₂ (100%); 114 PNPf₂ (12%); 101 PSF₂/PCL₂ (40%); 98 NCH₃PF₂ (11%); 78 PFNCH₂ (8%); 69 PF₂ (34%); 63 PS (33%); 61 NCH₃S (8%); 60 PNCH₃ (47%); 50 PF (4%); 46 NS (4%); 45 PN (4%); 44 SC (8%); 36 HCl (30%); 35 Cl (5%); 32 S (6%); 28 NCH₂ (21%).

IR: 2958 s, 1454 s, 1428 m, 1195 st, 1345 m, 1059 s, 1044 sst, 937 sst, 888 sst, 774 st, 721 st, 602 s, 583 m, 537 st, 476 m, 413 sst, 397 s (cm⁻¹).
(s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark)

2 SPFCINPSF₂ (247,57)


Ber. C 4,85 H 1,22 Cl 14,32 S 25,90,
Gef. C 5,0 H 1,3 Cl 14,5 S 25,6.

KMR

¹H-KMR: ³J_{HFA} = 13,5 Hz, δ_H = -3,63 ppm, ³J_{HFB} = 13,7 Hz, ⁴J_{HFA} = 1,7 Hz, ⁴J_{HFB} = 1,1 Hz.

¹⁹F-KMR: ¹J_{FBPB} = 1158 Hz, δ_{FA} = 37,4 ppm, ¹J_{FAPA} = 1137 Hz, δ_{FB} = 16,4 ppm, ³J_{FAPB} = 5,2 Hz, ³J_{FBPA} = 4,7 Hz, ³J_{FAPB} = 5,2 Hz, ⁴J_{FAH} = 1,6 Hz, ⁴J_{FAPB} = 11,7 Hz, ⁴J_{FAPB} = 11,7 Hz.

³¹P-KMR: ¹J_{PAFA} = 1134,7 Hz, δ_{PA} = -55,8 ppm, ¹J_{PBFB} = 1152,0 Hz, δ_{PB} = -58,5 ppm, ²J_{PAPB} = 3,0 Hz, ³J_{PAH} = 13,7 Hz, ³J_{PAPB} = 4,7 Hz.

Massenspektrum

Molekülpeak: *m/e* 247 (83%); 249 (33%); weitere Bruchstücke: *m/e* 231 (SPF₂)₂NCH₃ (29%); 212 PSFNCH₃PSF₂ (29%); 180 PFNCH₃PSF₂ (7%); 149 PFNCH₃PF₂ (45%); 130 NCH₃PSF₂ (100%); 117 SPFCl (19%); 101 SPF₂ (41%); 98 NCH₃PF₂ (22%); 85 PFCl (19%); 82 SPF (6%); 78 PFNCH₂ (25%); 69 PF₂ (75%); 63 PS (19%); 60 PNCH₃ (40%); 50 PF (14%); 46 NS (6%); 45 PN (5%); 32 S (9%) 31 P (12%); 29 NCH₃ (9%); 29 NCH₂ (43%).

IR: 2956 s, 1455 s, 1430 s, 1203 st, 1100 s, 1051 sst, 943 sst, 910 sst, 774 st, 708 sst, 700 sst, 650 s, 592 st, 508 st, 435 m, 421 st, 395 m (cm⁻¹).

3 OPCL₂NPSF₂ (247,96)


Ber. C 4,84 H 1,22 Cl 28,60 S 12,93,
Gef. C 5,0 H 1,2 Cl 28,3 S 13,0.

KMR

¹H-KMR: ³J_{HFA} = 14,0 Hz, δ_H = -3,62 ppm, ³J_{HFB} = 14,2 Hz, ⁴J_{HFA} = 1,9 Hz.

¹⁹F-KMR: ¹J_{FAPA} = 1136 Hz, δ_{FA} = 36,5 ppm, ³J_{FAPB} = 5,3 Hz, ⁴J_{FAH} = 1,9 Hz.

³¹P-KMR: ²J_{PAPB} = 2,3 Hz, δ_{PA} = -57,1 ppm, ³J_{PAH} = 14,3 Hz, δ_{PB} = -10,6 ppm, ³J_{PAFA} = 1136 Hz.

Massenspektrum

Molekülpeak: *m/e* 247 (19%); 249 (12%); 251 (2%); weitere Bruchstücke: *m/e* 212 OPCINCH₃PSF₂ (5%); 146 OPCL₂NCH₃ (9%); 130 NCH₃PSF₂ (99%); 117 OPCL₂ (14%); 114 PNPf₂ (10%); 110 OPCINCH₃ (26%); 103 PCL₂ (8%); 101 PSF₂/PCL₂ (59%); 98 NCH₃PF₂ (9%); 85 PFCl (13%); 82 PSF (9%); 69 PF₂ (100%); 63 PS (10%); 61 NCH₃S (7%); 60 PNCH₃ (12%); 50 PF (6%); 46 NS (4%); 47 PO (49%); 45 PN (2%); 32 S (7%); 29 NCH₃ (5%); 28 NCH₂ (45%).

IR: 2958 s, 1460 s, 1432 s, 1382 m, 1305 sst, 1285 s, 1200 st, 1067 st, 1028 m, 943 sst, 904 sst, 810 s, 766 m, 759 m, 748 m, 603 sst, 587 sst, 535 st, 494 s, 421 st, 399 s, 361 m (cm⁻¹).

4 OPFCINPSF₂ (231,50)


Ber. C 5,19 H 1,31 Cl 15,31 S 13,85,
Gef. C 5,4 H 1,3 Cl 15,0 S 14,1.

KMR

¹H-KMR: ³J_{HFA} = 13,5 Hz, δ_H = -3,50 ppm, ³J_{HFB} = 11,5 Hz, ⁴J_{HFA} = 1,7 Hz, ⁴J_{HFB} = 0,9 Hz.

¹⁹F-KMR: ¹J_{FBPB} = 1113 Hz, δ_{FA} = 39,8 ppm, ³J_{FBPA} = 3,1 Hz, δ_{FA} = 38,2 ppm, ³J_{FAPB} = 4,0 Hz, δ_{FB} = 34,2 ppm, ⁴J_{FAPB} = 6,8 Hz, ⁴J_{FBFA} = 4,0 Hz, ⁴J_{FBI} = 0,9 Hz, ⁴J_{FAH} = 1,6 Hz.

³¹P-KMR: ¹J_{PAFA} = 1135,0 Hz, δ_{PA} = -56,7 ppm,
¹J_{PAFA} = 1133,2 Hz, δ_{PB} = -1,4 ppm, ¹J_{PBFB}
 = 1112 Hz, ²J_{PAFB} = 13,5 Hz, ³J_{PAH} = 13,4
 Hz, ³J_{PAFB} = 3,1 Hz.

Massenspektrum

Molekülpeak: *m/e* 231 (11%); 233 (4%); weitere
 Bruchstücke: *m/e* 199 OPFCINCH₃PF₂ (8%);
 130 NCH₃PSF₂ (88%); 114 PFNPF (10%); 110
 OPCINCH₃ (14%); 101 SPF₂ (88%); 98 NCH₃PF₂

(7%); 85 PFCl (14%); 82 SPF (3%); 78 PFNCH₂
 (8%); 69 PF₂ (100%); 66 OPF (5%); 63 PS
 (5%); 61 NCH₃S (5%); 60 PNCH₃ (4%); 50 PF
 (9%); 47 PO (18%); 46 NS (8%); 45 PN (2%);
 36 HCl (7%); 35 Cl (2%); 32 S (5%); 29 NCH₃
 (6%); 28 NCH₂ (89%).

IR: 2962 s, 1461 s, 1436 s, 1330 sst, 1210 st, 1067 st,
 1043 st, 950 sst, 923 sst, 905 sst, 765 st, 751 st,
 621 sst, 575 st, 548 s, 485 s, 461 m, 445 st,
 432 sst, 378 st, 364 m (cm⁻¹).

¹ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Angew. Chem. **82**, 255
 [1970].

² H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Chem. Ber. **103**,
 2281 [1970].

³ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Inorg. nucl. Chem.
 Letters **6**, 781 [1970].

⁴ H. W. ROESKY, W. GROSSE BÖWING u. E. NIECKE, Chem.
 Ber. **104**, 653 [1971].

⁵ H. W. ROESKY u. G. REMMERS, Z. Naturforsch. **26 b**, 75
 [1971].

⁶ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Ber. **103**, 3114
 [1970].

⁷ G. GLEMSE, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, Inorg. nucl.
 Chem. Letters **4**, 179 [1968].

⁸ T. C. CHARLTON u. R. G. CAVELL, J. chem. Soc. (A) 379
 [1970].

⁹ R. KEAT, J. chem. Soc. (A) 2732 [1970].

¹⁰ H. W. ROESKY u. H. WIEZER, Chem. Ber. **104**, 2258
 [1971].

¹¹ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Angew. Chem. **83**,
 365 [1971].

Dipeptidesterkomplexe von Platin(II) durch Peptidsynthese an *N*-koordinierten α -Aminosäuren

Dipeptide Ester Complexes of Platinum(II) from Reaction of *N*-coordinated
 α -Amino Acids with Amino Acid Esters

BERNHARD PURUCKER und WOLFGANG BECK *

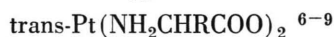
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1140—1145 [1972]; eingegangen am 14. Juni 1972)

Dipeptide Ester Complexes of Platinum(II), Peptide Synthesis from *N*-coordinated Amino Acids

Complexes of the type *trans*-X₂Pt(NH₂CHR(COOH))₂ (X = Cl, Br, J; R = H, CH₃, CH(CH₃)₂,
 CH₂OH) react with amino acid esters (GlyOCH₃, GlyOC₂H₅) and *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide
 as coupling agent to form the corresponding dipeptide ester derivatives *trans*-X₂Pt(NH₂CHRC(O)
 NHCH₂CO₂R')₂. In these reactions the metal ion acts as *N*-terminal protecting group. The infrared
 spectra of the new compounds are reported.

Von Übergangsmetallchelaten trifunktioneller
 Aminosäuren sind einige Reaktionen bekannt¹⁻³,
 die an der peripheren funktionellen Gruppe ablau-
 fen, ohne die Koordination zu verändern. Die Bil-
 dung von Peptidbindungen in der Koordinations-
 sphäre eines komplexen Kobalt(III)-Ions wurde
 1967 berichtet^{4, 5}. Hier wirkt das Zentralion gleich-
 zeitig als *N*-terminale Schutzgruppe und als aktivie-
 rendes Agens. Chelatkomplexe von Platin(II) mit
 α -Aminosäuren vom Typ



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BECK, Institut
 für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000
 München 2, Meiserstraße 1.

reagieren mit Chlorwasserstoff in Alkohol zuden Ami-
 nosäureesterverbindungen Cl₂Pt(NH₂CHR(COOR'))₂
 (R = H, R' = CH₃, C₂H₅)¹⁰. Aus den Chelat-
 komplexen Pt(NH₂CHR(COO))₂ sind durch Ring-
 spaltung mit HX (X = Cl, Br, J) die Verbindun-
 gen X₂Pt(NH₂CHR(COOH))₂ mit Aminosäuren als
 Liganden in wäßrigem Medium zugänglich^{6b-9, 11}.
 Im Rahmen unserer Arbeiten über Reaktionen an
 koordinierten Liganden untersuchen wir Reaktionen,
 die an den freien Carboxylgruppen dieser Verbindun-
 gen ablaufen. Zunächst berichten wir über die
 Darstellung von Dipeptidderivaten.

In den Verbindungen MCl₂(NH₂CH₂COOR)₂ des
 Platins(II) und Palladiums(II) (R = CH₃, C₂H₅)