

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>

[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE III

Ekkehard Fluck^a; Peter Kuhm^b; E. O. Fischer

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt/M. 90 ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Kuhm, Peter and Fischer, E. O.(1989) '[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE III', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 42: 3, 123 – 134

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908054886

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908054886>

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.

[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE III

EKKEHARD FLUCK

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstr. 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

PETER KUHM

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

Prof. E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

(Received June 6, 1988; in final form August 2nd, 1988)

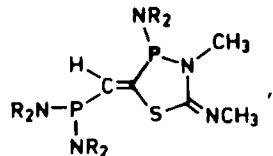
Bis(diethylamino)phosphanylacetylene and *N,N'*-dimethyl thiourea react to give the [1,3,4]thiazaphospholidine **3**. Chemical reactions of **3** with various reagents lead to six other members of the title compound class. With LiAlH₄ **3** forms the primary phosphine **12**. By heating **3** is transformed into the [1,4,2]diazaphospholidine **4**. All new compounds are characterized by their nmr, ir, and mass spectra.

Key words: Bis(diethylamino)phosphanylacetylene; [1,3,4]thiazaphospholidine; ligand exchange by fluorine (AsF₃, SF₄); interaction with S₈, O₃, tetrachloro-*o*-quinone.

Bis(diethylamino)phosphanylacetylen und *N,N'*-Dimethylthioharnstoff reagieren zum [1,3,4]-Thiazaphospholidin **3**. Reaktionen von **3** mit verschiedenen Reagentien führen zu sechs weiteren Vertretern der Klasse der Titelverbindungen. Mit LiAlH₄ bildet **3** das primäre Phosphin **12**. Beim Erhitzen lagert **3** in das [1,4,2]Diazaphospholidin **4** um. Alle neuen Verbindungen sind durch ihre NMR-IR- und Massenspektren charakterisiert.

EINLEITUNG

In einer vorhergehenden Mitteilung hatten wir beschrieben, daß die Ozonolyse von [1,3,4]Thiazaphospholidinen des Typs



wie sie aus Bis(diaminophosphanyl)acetylenen und *N,N'*-Dimethylthioharnstoff gebildet werden, nicht zur Spaltung der C=C-Doppelbindung benutzt werden kann.¹

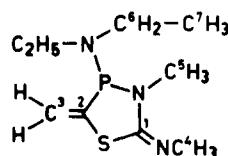
DARSTELLUNG DES [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINS 3

Um dennoch das von der Phosphonigsäurediamidgruppe befreite [1,3,4]Thiazaphospholidin zu erhalten, gingen wir bei der Synthese von Bis(diethylamino)phosphanylacetylen, **1**, und *N,N'*-Dimethylthioharnstoff, **2**,

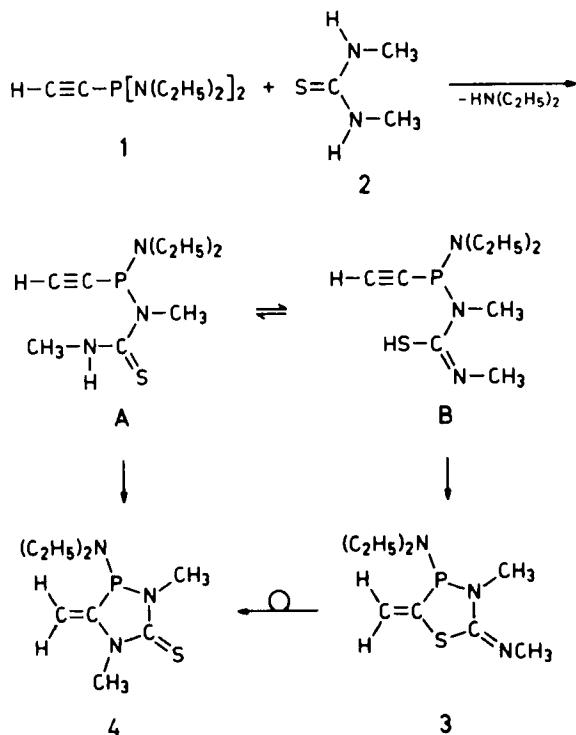
aus. Die erstere Verbindung war bislang nicht in der Literatur bekannt. Sie lässt sich jedoch aus $\text{BrMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ und $\text{Cl}-\text{P}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ in Analogie zu literaturbekannten Methoden² herstellen. Werden **1** und **2** bei 40–10 mbar Druck auf 77–87°C erhitzt und das Reaktionsgemisch laufend ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt, so findet man nach 10 min neben dem Signal des Edukts **1** [δ_1 (³¹P) = 60.5 ppm] ein schwaches Signal bei δ_2 = 67.0 ppm und zwei weitere, etwa gleich intensive Signale bei δ_3 = 74.1 ppm und δ_4 = 88.7 ppm. Während der gesamten, etwa 4 h andauernden Reaktion nimmt das Signal des Edukts **1** bis auf ca. 20% der Anfangsintensität ab. Die Resonanzlinien δ_3 und δ_4 wachsen stark an, wobei ihr Intensitätsverhältnis in hohem Maße temperaturabhängig ist. Während es bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in erster Näherung 1:1 beträgt, stellt es sich bei 100°C auf etwa δ_3/δ_4 = 2:1 ein. Nach wiederholter Destillation des Reaktionsproduktes werden im wesentlichen 3 Fraktionen erhalten: 1) etwa 20% des Edukts **1**, 2) 25–35% **3** und 3) 40–50% **4**³ (bezogen auf P). Weitere Reinigung erfolgt durch wiederholte Destillation, wobei der Anteil an **4** auf Kosten von **3** zunimmt, d.h. das [1,3,4]Thiazaphospholidin **3** lagert sich bei höheren Temperaturen in das [1,4,2]Diazaphospholidin-5-thion **4** um.

Die Struktur von **3** geht aus den NMR-Spektren hervor. Im ¹H-NMR-Spektrum liegen die Signale des AB-Teils eines ABX-Systems zwischen 6.0 und 5.5 ppm. Sie werden durch die Methylengruppe in 5-Stellung des Rings hervorgerufen. Zwei Signale bei δ_1 = 6.04 ppm und δ_2 = 5.77 ppm sind mit jeweils 0.77 Hz in Dubletts aufgespalten. Gleiches gilt für zwei weitere Signale bei δ_3 = 5.58 ppm und δ_4 = 5.52 ppm. Neben den Resonanzsignalen der Diethylamino-Gruppe treten bei δ_5 = 3.10 ppm ein Singulett und bei δ_6 = 2.95 ppm ein Dublett [³J(PH) = 9.7 Hz] auf, die der Iminomethylgruppe in 2-Stellung des Rings und der Methylgruppe in 3-Stellung zugeordnet werden. Im Bereich von –63° bis 27°C ist das Spektrum temperaturunabhängig. Auch das ¹³C-NMR-Spektrum ist im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Die wesentlichen Daten sind in Tabelle I zusammengefaßt. Das Auftreten von Stereoisomeren wurde nicht beobachtet.

TABELLE I
¹³C-NMR-Spektrum des [1,3,4]Thiazadiphospholidins **3**



Atom Nr.	[ppm]	Kopplungskonstanten <i>J</i> [Hz]	
C ¹	143.7	² J(PC) = 10.1	³ J(HC) = 3.1
C ²	146.7	¹ J(PC) = 9.2	² J(HC) = 2.8
C ³	96.0	² J(PC) = 33.1	¹ J(HC) = 160.5
C ⁴	16.5	⁴ J(PC) = 2.7	¹ J(HC) = 125.8
C ⁵	32.9	² J(PC) = 19.2	¹ J(HC) = 139.8
C ⁶	41.0	² J(PC) = 4.3	¹ J(HC) = 142.6
C ⁷	15.2		¹ J(HC) = 124.8



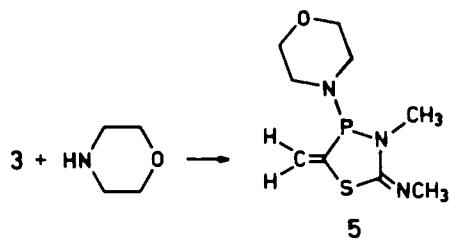
Schema 1.

Der von uns angenommene Reaktionsverlauf ist in Schema 1 dargestellt. Ungeklärt ist im Augenblick, ob **4** auf beiden vorgeschlagenen Wegen gebildet werden kann oder ob es ausschließlich durch thermische Umlagerung aus **3** entsteht.

REAKTIONEN DES [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINS 3

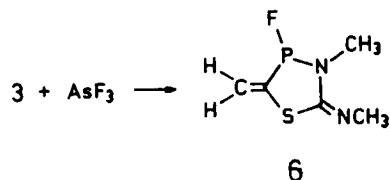
Mit Morpholin

Mit dem 5fachen Überschuß an Morpholin kann **3** bei etwa 75°C umamidiert werden. Es entsteht (4-Morpholino-3-methyl-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin **5**, das durch Destillation gereinigt werden kann, wenn dabei auch ein Substanzverlust durch Zersetzung in Kauf genommen werden muß. Zu einem kleinen Teil tritt auch Umlagerung zum entsprechenden [1,4,2]Diazaphospholidin-5-thion ein (s. unten). Die NMR-Spektren von **5** unterscheiden sich nur wenig von denen des [1,3,4]Thiazaphospholidins **3**, insbesondere sind die ABX-Teile der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nahezu kongruent. **5** ist eine farblose, bei $96\text{--}97^\circ\text{C}$ (0.001 mbar) siedende Flüssigkeit, die bei ca. -18°C erstarrt.



Mit Arsentrifluorid

Mit Arsentrifluorid kann in **3** die Diethylaminogruppe bei Zimmertemperatur gegen Fluor ausgetauscht werden. Das gebildete (4-Fluor-3-methyl-5-methylene- $[1,3,4]$ thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin, **6**, ist eine destillierbare, bei



44–45°C (0.001 mbar) siedende, farblose Flüssigkeit. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt ein Dublett mit der Verschiebung $\delta = 133.2$ ppm auf [$^1\text{J}(\text{PF}) = 1034.5$ Hz]. Das Dublett im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = -100.2$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle 16 Linien, die für den AB-Teil des ABMX-Systems zu erwarten sind, sichtbar. Das Spektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben.

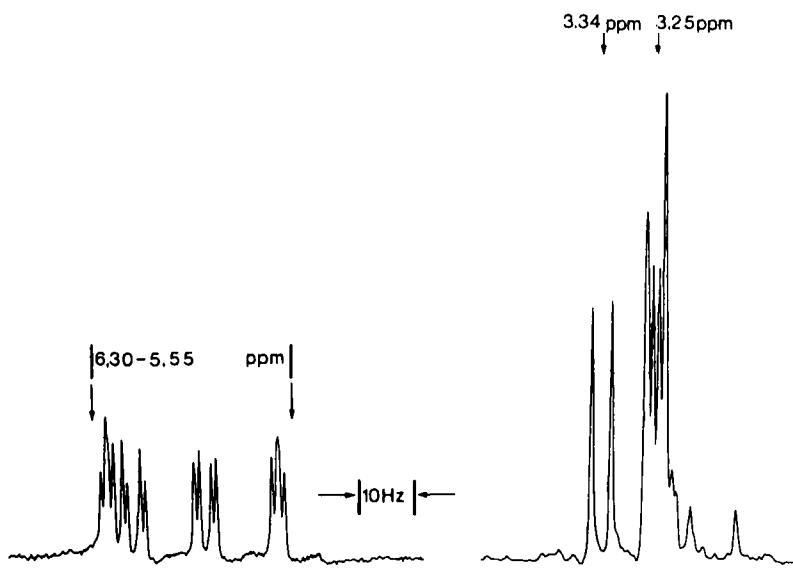
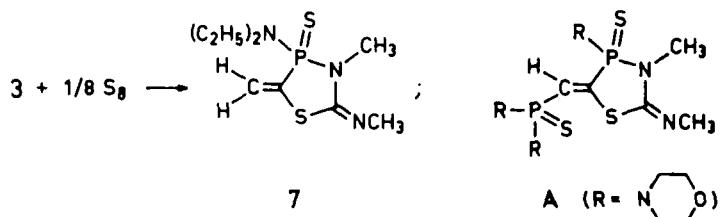


Abbildung 1 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **6** (60 MHz).

Mit Schwefel

Mit elementarem Schwefel wird **3** in exothermer Reaktion in das entsprechende Sulfid **7**, einen bei 80–81°C schmelzenden farblosen Festkörper, umgewandelt. Die NMR-Daten von **7** stimmen mit denen der Verbindung **A** weitgehend überein.¹ Während die chemische Verschiebung von **7** $\delta^{(31)\text{P}} = 70.0$ ppm beträgt, ist die von **A** $\delta^{(31)\text{P}} = 70.3$ ppm. Auch die ¹³C-NMR-Daten der beiden Verbindungen sind, wie Tabelle II zeigt, sehr ähnlich.



Mit Ozon

Mit Ozon kann **3** bei -33°C nahezu quantitativ in das entsprechende Oxid **8** übergeführt werden. Bei höheren Temperaturen wird das Molekül dagegen weitgehend oxidativ abgebaut. **8** ist eine bei 121°C (0.001 mbar) siedende Flüssigkeit, die bei etwa 0°C fest wird. Die Reinigung erfolgt zweckmäßigerweise durch Chromatographie und nicht durch Destillation, da im letzteren Fall großenteils eine Umlagerung in das entsprechende 2-Oxo-[1,4,2]diaza-phospholidin-5-thion eintritt. **8** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung $\delta(^{31}\text{P}) = 24.9$ ppm. Sein ^1H -NMR-Spektrum, das im Experimentellen Teil wiedergegeben ist, bestätigt die angenommene Struktur.

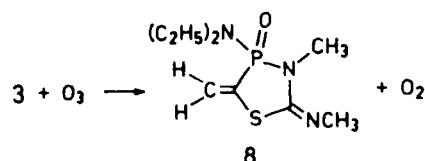
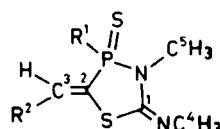


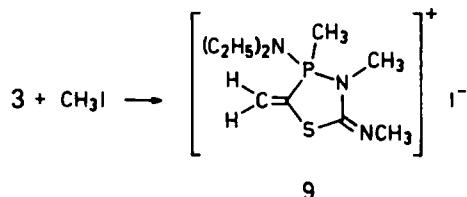
TABELLE II



Atom	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]
C ¹	146.5	$^2J(\text{PC}) =$ 19.3	148.1	$^2J(\text{PC}) =$ 23.0
C ²	136.0	$^1J(\text{PC}) =$ 107.1	146.3	$^1J(\text{PC}) =$ 95.0
C ³	118.4	$^2J(\text{PC}) =$ 9.2	121.2	$^2J(\text{PC}) =$ 8.1
C ⁴	37.6	—	39.5	—
C ⁵	30.6	$^2J(\text{PC}) =$ 6.4	28.9	$^2J(\text{PC}) \approx$ 0.0

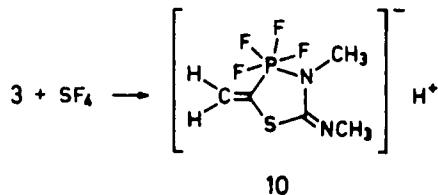
Mit Methyliodid

Mit Methyliodid bildet **3** bei Zimmertemperatur in einer langsam Reaktion das [1,3,4]Thiazaphospholidinium-iodid **9**, das bei 176–178°C schmilzt. Eine Beschleunigung der Reaktion durch Temperaturerhöhung ist nicht zweckmäßig, da sich dabei zahlreiche Nebenprodukte bilden. Durch doppelte Umsetzung von **9** mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril können zentimetergroße Kristalle des entsprechenden Tetraphenylborats **9a** erhalten werden. Die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren von **9** und **9a** sind praktisch identisch. Die chemische Verschiebung von **9** und **9a** beträgt $\delta(^{31}\text{P}) = 55.9$ ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum ist im Experimentellen Teil beschrieben.



Mit Schwefeltetrafluorid

Mit Schwefeltetrafluorid reagiert **3** bei -83°C mit guten Ausbeuten zu dem cyclischen Tetrafluorophosphat **10**, einer farblosen, kristallinen Verbindung, die aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Wird die Umsetzung bei höherer Temperatur durchgeführt, verläuft sie in anderer Weise. Bei -53°C wurden neben wenig Ausgangsprodukt $[\text{PF}_6]^-$ und **7** nachgewiesen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** beobachtet man 3 Multipletts bei $\delta = 6.2$ ppm, 6.0 ppm und 5.2 ppm für die Methylenprotonen. Die Methylgruppe am endocyclischen Stickstoffatom verursacht ein weiteres Multiplett bei $\delta = 3.01$ ppm, die Iminomethylgruppe ein Singulett bei $\delta = 3.18$ ppm. Nicht entdeckt werden konnte das kationische Proton. Der Versuch, das Proton gegen ein größeres Kation auszutauschen, schlug fehl. Vermutlich bildet es Brücken zwischen den Fluorliganden verschiedener Anionen oder es liegt eine exocyclische Immoniumstruktur vor (s. unten). Die ^{31}P - und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren von **10** sind im Einklang mit der angegebenen Struktur der Verbindung. Sie sind in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben, ihre Daten im Experimentellen Teil zusammengefaßt.



Auch aus dem Massenspektrum von **10**, das in Tab. III auszugsweise wiedergegeben ist, konnte kein sicherer Schluß auf die Lage des Protons gezogen werden. Zwar fällt die Abspaltung von $\text{CH}_3\text{NH}=\text{C}$ aus dem Ring auf ($m/e = 194$), die wir sonst nie beobachteten, doch scheint es fragwürdig, daraus mit Sicherheit auf die vorhergehende Existenz einer exocyclischen Immoniumstruktur

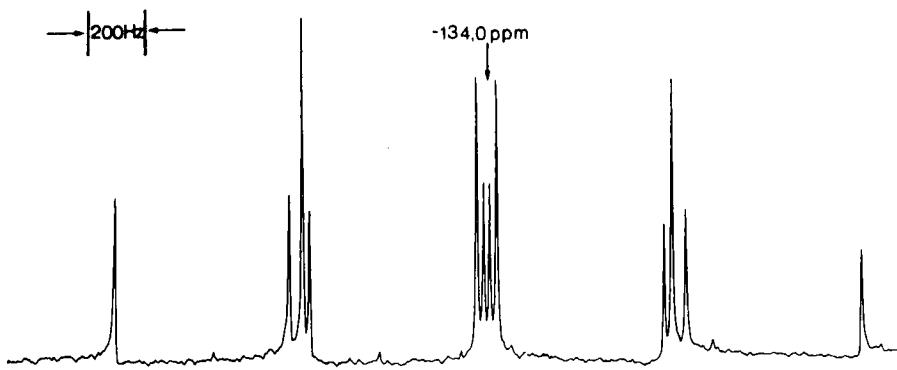
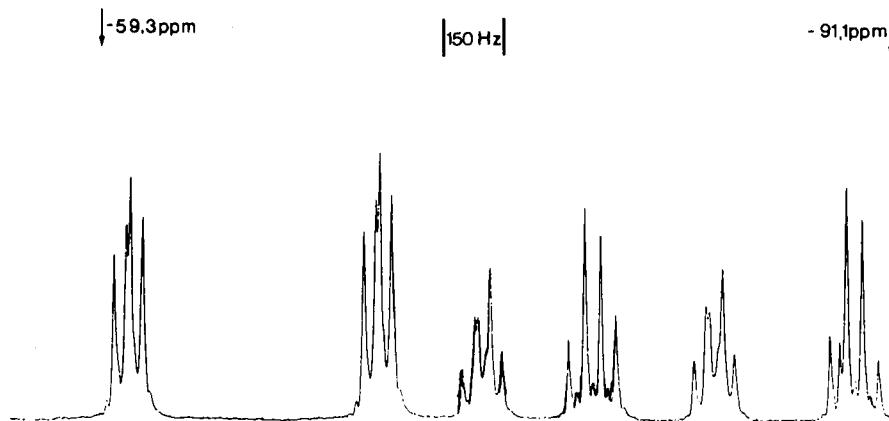
Abbildung 2 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 10 (24.3 MHz).Abbildung 3 ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung 10 (75.262 MHz).

TABELLE III
Auszug aus dem EI-Massenspektrum der Verbindung 10

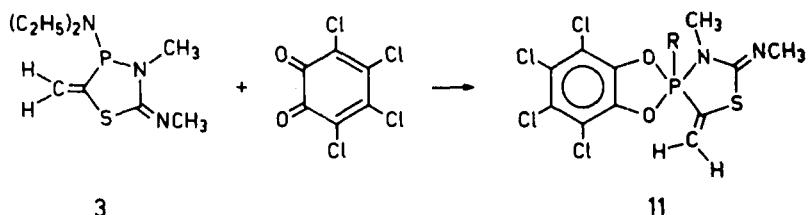
m/e	$I_{\text{rel}} [\%]$	$I_{\text{rel}} [\%]$	Fragment
	20 eV	70 eV	
236	100.0	30.1	M^+
217	7.8	9.7	$(\text{M}-\text{F})^+$
216	15.7	5.9	$(\text{M}-\text{HF})^+$
194	14.5	4.5	$(\text{M}-\text{C}=\text{NH}-\text{CH}_3)^+$
146	7.4	4.0	$(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{S})-\text{PF}_3)^+$
128	9.2	3.8	$(\text{M}-\text{PF}_4-\text{H})^+$
107	—	23.5	$(\text{PF}_4)^+$
71	94.6	100.0	$(\text{dmcd}+\text{H})^+$
69	2.5	14.2	$(\text{PF}_2)^+$
55	4.4	7.7	$(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N})^+$
42	—	18.0	$(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}+\text{H})^+$

dmcd = Carbodiimid

zu schließen. Bemerkenswert sind noch die Bildung des Fragments $[\text{PF}_4]^+$ ($m/e = 107$) und das Auftreten des Ions $(\text{M}-\text{PF}_4-\text{H})^+$ ($m/e = 128$).

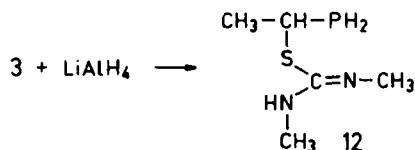
Mit Tetrachlor-o-benzochinon

Mit Tetrachlor-*o*-benzochinon bildet **3** bei -33°C die thermisch und auch an der Luft stabile Verbindung **11** in nahezu quantitativer Ausbeute. **11** ist fast farblos und schmilzt bei $163\text{--}164^{\circ}\text{C}$. Vergleichbare spirocyclische Verbindungen wurden u.a. von Roesky und Mitarbeitern beschrieben.⁴⁻⁶



Mit Lithiumalanat

Während Natriumboranat nicht mit **3** reagiert, erfolgt mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran bei 0°C rasch ein reduktiver Abbau des Rings zum Phosphan **12**. Als Nebenprodukt tritt u.a. PH_3 auf. Das primäre Phosphan **12** bildet ein farbloses, bei 103–104°C (0.01 mbar) siedendes Öl.



12 hat eine chemische Verschiebung $\delta(^3\text{P}) = -128.3$ ppm. Das Signal ist im PH-gekoppelten NMR-Spektrum in ein Triplet aufgespalten [$^1\text{J}(\text{PH}) = 193.2$ Hz]. Jede der 3 Linien ist weiter in ein Dublett von Quartetts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen $^2\text{J}(\text{PH}) = 5.5$ Hz und $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.9$ Hz.

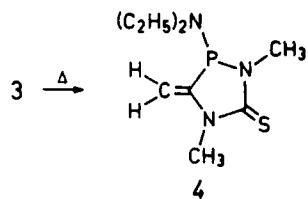
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** erzeugt eine der beiden *N*-gebundenen Methylgruppen ein Dublett bei $\delta_1 = 3.05$ ppm, die zweite ein Singulett bei $\delta_2 = 3.18$ ppm. Die Aufspaltung der ersten Linie wird durch die Kopplung mit dem am gleichen Stickstoffatom gebundenen Proton verursacht [$^3J(\text{HH}) = 6.8$ Hz]. Das *N*-ständige Proton zeigt ein 32 Hz breites Signal bei $\delta_3 = 6.48$ ppm. Die dritte Methylgruppe verursacht schließlich ein Dublett von Dubletts mit einer Verschiebung von $\delta = 2.89$ ppm [$^3J(\text{PH}) = 10.9$ Hz und $^3J(\text{HH}) = 12.8$ Hz].

Das Signal des Protons am α -ständigen Kohlenstoffatom ist in 24 Linien (Quartett von Doublets von Triplets) aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J(\text{HCCH}) = 12.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HPC}) = 18.3 \text{ Hz}$ und $^2J(\text{PH}) = 5.5 \text{ Hz}$.

Thermische Umlagerung

Erhitzt man 3 längere Zeit auf 100°C, so findet eine vollständige Umlagerung in 2-Diethylamino-1,4-dimethyl-3-methylen-[1,4,2]diazaphospholidin-5-thion, 4,

statt, über das an anderer Stelle berichtet wird.³



EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt, wobei eine Feinvakuumapparatur zur Verfügung stand, an der alle Geräte auf 10^{-3} mbar evakuiert und mit getrocknetem Reinstargon belüftet werden konnten. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer WP-60, WP-80 und HFX-90 der Firma Bruker Meßtechnik AG, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen δ (³¹P) beziehen sich auf 85%ige wäbrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen δ (¹⁹F), δ (¹³C) und δ (¹H) auf CFCl_3 bzw. Tetramethylsilan (TMS) als innere Standards. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und CDS-Datenstation.

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, registriert. Acetylenphosphonigsäurebis(diethylamid) (**1**): 12.15 g (0.5 mol) Magnesiumspäne werden mit 100 ml Tetrahydrofuran übergossen und tropfenweise mit 59.9 g (0.55 mol) Ethylbromid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene Lösung von Ethylmagnesiumbromid wird während 3 h bei Zimmertemperatur zu 150 ml Tetrahydrofuran getropft, in das dauernd ein Strom von absolut trockenem, acetonfreiem Acetylen eingeleitet wird. Anschließend wird im Verlauf von etwa 2 h in die entstandene Lösung von Acetylenmagnesiumbromid im Eisbad eine Lösung von 85.3 g (0.405 mol) Bis(diethylamino)chlorphosphan in 100 ml Tetrahydrofuran eingetropft. Danach wird die Lösung bei Zimmertemperatur etwa 15 h gerührt, von ausgefallenem Magnesiumbromid mittels einer Glasfritte abgetrennt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende, hellbraune Öl wird mit 100 ml n-Pentan versetzt. Bei -23°C scheiden sich harzige Reaktionsprodukte ab, die abgetrennt werden. Die klare, fast farblose Lösung wird erneut vom Lösungsmittel befreit und im Feinvakuum destilliert. Kp. 51°C (1 mbar). Ausbeute: 58.3 g, d.s. 72% d.Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$ (200.27). Ber.: C, 59.97; H, 10.57; N, 13.99; Gef.: 59.7; H, 10.3; N, 13.9. ¹H-NMR (CDCl_3 /TMS): 1.05 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 7.05$ Hz [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 3.22 ppm (m) [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]. IR, reine Substanz (cm^{-1}): 3309 w; 2972 s; 2936 m; 2868 m; 1463 m; 1377 m; 1292 w; 1199 m; 1187 s; 1058 w; 1013 s; 921 s; 788 m; 663 m; 637 w; 512 vw; 387 vw. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit).

(4-Diethylamino-3-methyl-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin (**3**). 22.44 g (0.112 mol) Acetylenphosphonigsäurebis(diethylamid), **1**, wird zusammen mit 11.66 g (0.112 mol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff auf 70°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur und einem Druck von 2–10 mbar gehalten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Ölumpenvakuum destilliert. Dabei ist bei der ersten Destillation weniger auf eine gute Fraktionierung als auf eine rasche Abrennung der flüchtigen Produkte zu achten, da sonst in verstärktem Maße Zersetzungsreaktionen auftreten. Anschließend wird das Destillat erneut fraktioniert destilliert, wobei Zersetzungsreaktionen nur noch in geringem Umfang eintreten. Die erste Fraktion enthält unumgesetztes **1**, die zweite besteht aus **3**, die letzte ausschließlich aus **4**. Sdp. 89°C (0.001 mbar). Ausbeute: 9.57 g, d.s. 37.2% d.Th. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_3\text{PS}$ (231.30). Ber.: C, 46.74; H, 7.84; N, 18.16; Gef.: C, 46.8; H, 7.9; N, 18.1. ¹H-NMR (CDCl_3 /TMS): 1.02 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 3.01 ppm (m) [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 2.95 (d), $^3J(\text{PH}) = 9.7$ Hz [$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$]; 3.10 ppm (d), $^3J(\text{PH}) = 0.7$ Hz [$\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$]; 5.77 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems, 8 Linien in vier Zweiergruppen: 6.04 ppm, 5.77 ppm, 5.54 ppm, 5.51 ppm) [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{P}$]. IR, reine Substanz (in cm^{-1}): 2976 s; 2939 s; 2901 m; 2874 m; 1636 vs; 1591 m; 1466 m; 1402 s; 1377 m; 1344 w; 1272 m; 1201 s; 1182 m; 1121 m; 1051 m; 1022 s; 992 m; 923 s; 872 w; 831 s; 782 s; 651 m; 599 w; 556 s; 496 w; 411 w.

(4-Morpholino-3-methyl-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin (**5**). 1.80 g (7.7 mmol) **3** werden zusammen mit 5 ml Morpholin 1 h auf 100°C erhitzt. Dabei wird der Druck über der Reaktionslösung so eingestellt, daß neben dem entstehenden Diethylamin nur wenig Morpholin

entweicht. Am Ende der Umsetzung wird **5** durch Destillation abgetrennt. Sdp. 96–97°C (0.001 mbar), Schmp. –18°C. Ausbeute: 1.89 g, d.s. 98.3% d.Th. $C_9H_{16}N_3OPS$ (245.28). Ber.: C, 44.07; H, 6.57; N, 17.13. Gef.: C, 44.0; H, 6.8; N, 17.0. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): 2.46 ppm (m) [$N-CH_2-CH_2-O-$]; 3.55 ppm (m) [$N-CH_2-CH_2-O-$]; 2.71 ppm (d), $^3J(PH) = 6.9$ Hz [$P-N-CH_3$]; 2.89 ppm (s) [$C=N-CH_3$]; 5.76 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems; 8 Linien in vier Gruppen bei 6.04 ppm, 5.76 ppm, 5.55 ppm, 5.50 ppm) [$H_2C=C-P$]. IR, reine Substanz (cm^{-1}): 2962 s; 2903 m; 2852 s; 1612 s; 1533 w; 1471 m; 1437 s; 1362 m; 1337 s; 1401 s; 1361 s; 1302 m; 1261 w; 1111 s; 1076 m; 1018 w; 956 s; 915 m; 838 m; 793 s; 718 m; 682 w; 589 w; 541 m; 462 s; 412 vw; 382 w; 312 vw.

(4-Fluor-3-methyl-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin (6). 2.41 g (10.8 mmol) **3** werden mit 0.8 g (6 mmol) Arsentrifluorid in einer Destillationsapparatur vereinigt und 20 min gerührt. (Bei der Verwendung größerer molaren Mengen AsF_3 wird ein schwarzes Harz gebildet). Die anschließende Destillation des Produktes sollte bei bestmöglichem Vakuum so schonend wie möglich durchgeführt werden. Die erste Fraktion enthält **6**. Aus späteren Fraktionen können etwa 35% des Edukts **3** zurückgewonnen werden. Sdp. 44–45°C (0.001 mbar). Ausbeute: 1.24 g, d.s. 58% d.Th. $C_6FH_8N_3PS$ (178.17). Ber.: C, 33.66; H, 4.88; N, 15.70; Gef.: C, 33.6; H, 4.7; N, 15.5. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): 3.16 ppm (dd), $^3J(PH) = 1.2$ Hz, $^6J(FH) = 1.1$ Hz [$C=N-CH_3$]; 3.25 ppm (dd), $^3J(PH) = 11.0$ Hz, $^4J(FH) = 4.2$ Hz [$P-N-CH_3$]; 6.30–5.55 ppm (3 Multiplets mit insgesamt 16 Linien) [$H_2C=C-P$]. ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): –100.2 ppm (d), $^1J(PF) = 1034.5$ Hz. IR, reine Substanz (cm^{-1}): 2986 s; 2911 s; 2857 s; 1651 s; 1469 m; 1403 m; 1241 m; 1214 m; 1131 m; 1050 m; 998 s; 910 s; 854 m; 803 m; 724 m, b; 608 m; 581 w; 557 m; 491 m; 461 m; 421 w; 362 w; 331 w; 297 vw.

(4-Diethylamino-3-methyl-5-methylen-4-thioxo-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin (7). 0.75 g (3.3 mmol) **3** werden mit 0.16 g (3.3 mmol) Schwefelpulver versetzt. Die Reaktion tritt unter Erwärmung sofort ein und ist nach etwa 3 min bereits vollständig. Die Reinigung des Produktes erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit n-Pentan als Laufmittel. Überschüssiger Schwefel verbleibt in der Säule. Schmp. 80–81°C. Sdp. 125–126°C (0.001 mbar). Ausbeute: 0.89 g, d.s. 96.8% d.Th. $C_9H_{18}N_3PS_2$ (263.37). Ber.: C, 41.04; H, 6.89; 15.95; Gef.: C, 40.97; H, 6.90; N, 16.00. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): 1.10 ppm (y), $^3J(HH) = 7.0$ Hz [$N-CH_2-CH_3$]; 3.26 ppm (m) [$N-CH_2-CH_3$]; 2.93 ppm (d), $^3J(PH) = 8.3$ Hz [$P-N-CH_3$]; 3.15 ppm (d), $^5J(PH) = 0.5$ Hz [$C=N-CH_3$]; 5.81 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems, 5 Linien in drei Gruppen bei 6.19 ppm ("s", 1H) 5.81 ppm, 5.49 ppm) [$H_2C=C-P$]. IR in $CDCl_3$ (cm^{-1}): 2981 s; 2936 s; 2877 m; 1641 s; 1463 s; 1435 vs; 1361 s; 1339 vs; 1293 s; 1207 s; 1170 s; 1121 m; 1021 m; 949 m; 912 w; 839 s; 787 m; 744 w; 663 s; 551 w; 518 w; 446 m; 389 vw.

(4-Diethylamino-3-methyl-5-methylen-4-oxo-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin (8). In eine Lösung von 1.98 g (8.6 mmol) **3** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei –83°C 0.43 g (9 mmol) Ozon eingeleitet. Danach lässt man auf Zimmertemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel i.Vak. und unterwirft das hellgelbe Öl der chromatographischen Trennung an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II) mit Diethylether als Laufmittel. In den ersten Fraktionen befinden sich Nebenprodukte. **8** wird mit CH_2Cl_2 eluiert, vom Lösungsmittel befreit und anschließend aus CH_2Cl_2 /Diethylether umkristallisiert. Schmp. ≈0°C. Siedep. 121°C (0.001 mbar). Ausbeute: 1.54 g, d.s. 75.2% d.Th. $C_9H_{18}N_3OPS$ (247.32). Ber.: C, 43.71; H, 7.34; N, 16.99; Gef.: C, 43.4; H, 7.4; N, 16.9. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): 1.04 ppm (t), $^3J(HH) = 7.0$ Hz [$N-CH_2-CH_3$]; 2.91 ppm (m) [$N-CH_2-CH_3$]; 2.85 ppm (d), $^3J(PH) = 6.8$ Hz [$P-N-CH_3$]; 3.00 ppm (s) [$C=N-CH_3$]; 5.81 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems, 8 Linien in vier Gruppen bei 6.11 ppm, 6.03 ppm, 5.69 ppm, 5.45 ppm) [$H_2C=C-P$]. IR, reine Substanz (cm^{-1}): 2976 s; 2927 s; 2861 m; 1648 s; 1467 m; 1428 vs; 1371 s; 1319 s; 1287 m; 1213 m, 1178 m; 1137 w; 1017 s; 938 m; 918 w; 857 m; 817 vw; 781 s; 727 w; 648 m; 612 m; 580 s; 541 w; 487 w; 397 vw.

4-Diethylamino-3,4-dimethyl-2-methylenimino-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidinium-iodid (9). Zur Lösung von 1.02 g (4 mmol) **3** in 5 ml Tetrahydrofuran werden bei –23°C 0.55 g (4 mmol) Methyliodid tropfenweise zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei –23 bis –13°C 8 h lang gerührt, danach auf Zimmertemperatur erwärmt und vom ausgefallenen hellbraunen Festkörper durch Filtration getrennt. Der Festkörper wird dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und anschließend i.Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus Acetonitril oder $CHCl_3$ erhöhte weder die Reinheit der Verbindung, noch konnten größere Kristalle erhalten werden. Schmp. 176–178°C. Ausbeute: 1.46 g, d.s. 93.2% d.Th. $C_{10}H_{21}IN_3PS$ (373.24). Ber.: C, 32.18; H, 5.67; N, 11.26; Gef.: C, 31.8; H, 5.8; N, 11.4. 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): 1.09 ppm (t), $^3J(HH) = 7.2$ Hz [$N-CH_2-CH_3$]; 3.54 ppm (m) [$N-CH_2-CH_3$]; 2.69 ppm (d), $^2J(PH) = 14.2$ Hz [$P-CH_3$]; 3.16 ppm (s) [$C=N-CH_3$]; 3.18 ppm (d), $^3J(PH) = 9.6$ Hz [$P-N-CH_3$]; 6.74 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems, 8 Linien in vier

Zweiergruppen bei 7.28 ppm, 6.91 ppm, 6.81 ppm, 6.12 ppm) [H₂C=C—P]. IR, Verreibung in Nujol/Hostaflon (cm⁻¹): 2976 s; 2918 s; 2856 m; 1618 s; 1463 s; 1378 m; 1303 vw; 1265 w; 1208 w; 1155 m; 1137 w; 1061 m; 1017 w; 968 s; 947 m; 911 w; 898 w; 851 m; 841 w; 796 m; 741 w; 722 m; 670 m; 629 m; 529 m; 504 w; 448 m; 412 w; 328 vw.

4-Diethylamino-3,4-dimethyl-2-methylimino-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidinium-tetrafluoroborat (9a). Die Lösung von 1.32 g (3.4 mmol) **9** in 10 ml Acetonitril wird bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1.92 g (5.6 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 ml Acetonitril versetzt. Nach der Zugabe von Diethylether bis zur Ausbildung der ersten Trübung kristallisiert **9a** bei -23°C in Form großer Quadere aus. Schmp. 185–186°C. Ausbeute: 1.53 g, d.s. 91.2% d.Th. C₃₄H₄₁N₃PSB (565.57). Ber.: C, 72.20; H, 7.31; N, 7.43. Gef.: 72.06; H, 7.16; N, 7.37. ¹H-NMR-Spektrum s. **9**. IR, Verreibung mit Nujol/Hostaflon (cm⁻¹): 2978 s; 2921 s; 2867 m; 1617 m; 1580 w; 1464 s; 1379 m; 1305 w; 1259 m; 1211 w; 1154 w; 1126 w; 1069 w; 1032 m; 971 w; 921 m; 894 m; 857 m; 792 s; 746 m; 738 s; 716 m; 671 w; 619 m; 608 s; 521 m; 507 w; 479 w; 418 vw.

Hydrogen-(4,4,4,4-tetrafluor-3-methyl-5-methylen-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methylamin-4-id (10). Auf eine Lösung von 4.26 g (18.5 mmol) **3** in 20 ml n-Pentan werden bei -73°C Badtemperatur mittels eines auf -63°C gekühlten Rückflußkühlers 1.33 g (12.3 mmol) Schwefeltetrafluorid kondensiert. Die Lösung färbt sich sofort hellgelb. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich nach 4 h beim Erwärmen der Lösung braun färbt. Zusammen mit überschüssigem SF₄ und flüchtigen Reaktionsprodukten wird etwa die Hälfte des Lösungsmittels im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt, bevor der Feststoff abgetrennt wird. Letzterer wird mit 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Bei -83°C fallen kleine, fast farblose Kristalle aus, die bei -23°C aus Acetonitril umkristallisiert werden. Allerdings lässt sich auf diese Weise nur ein Teil von **10** gewinnen. Der größere Teil wird durch Chromatographie an Al₂O₃ (70–200 mesh, scharf getrocknet) mit CH₂Cl₂ als Laufmittel in Argonatmosphäre von Verunreinigungen befreit. Die ersten Fraktionen enthalten Verunreinigungen, die mittleren Fraktionen die Verbindung **10**, die letzten Fraktionen [PF₆]⁻. Gegebenfalls ist die Wiederholung der chromatographischen Reinigung erforderlich. Schmp. 134–136°C (Zers. ab 173°C). Ausbeute: 2.33 g, d.s. 46.3% d.Th. C₅F₄H₉N₂PS (236.17). Ber.: C, 25.44; H, 3.85; N, 11.87. Gef.: C, 25.59; H, 3.88; N, 11.97. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): 3.08 ppm (m) 3H [vermutl. P—N—CH₃]; 3.18 ppm (m) 3H [vermutl. C=N—CH₃]; 5.66 ppm (s) 3 m bei 6.15 ppm, 5.99 ppm, 5.16 ppm) [H₂C=C—PF₄]. IR, Verreibung mit Nujol/Hostaflon (cm⁻¹): 2996 w; 2978 m; 2918 m; 2836 m; 1623 s; 1446 m; 1379 m; 1281 m; 1216 s; 1151 m; 1121 w; 1034 m; 923 m; 839 m; 809 w; 761 m; 719 w; 645 m; 603 s; 561 w; 532 m; 449 m; 369 w.

4, 5, 6, 7-Tetrachlor-3'-methyl-5'-methylen-4'-λ⁵-spiro-[benzo[1,3]dioxol-2,4'-[1,3,4]thiazaphospholidin] (11). Die Lösung von 1.30 g (5.6 mmol) **3** in 10 ml CH₂Cl₂ wird bei -33°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.38 g (5.6 mmol) Tetrachlor-o-benzochinon in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Lösung färbt sich rosa und schließlich dunkelrot. Nach 2 h bei -33°C lässt man auf Zimmertemperatur erwärmen, entfernt das Lösungsmittel i.Vak., nimmt mit 20 ml Tetrahydrofuran auf und kühlte die Lösung auf -23°C ab. Im Laufe mehrerer Tage kristallisiert **11** nadelförmig aus. Es wird aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Schmp. 134–135°C. Ausbeute: 2.57 g, d.s. 96.1% d.Th. C₁₅Cl₄H₁₈N₂O₂PS (477.18). Ber.: C, 37.75; H, 3.80; N, 8.80. Gef.: C, 37.5; H, 3.8; N, 8.6. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): 1.01 ppm (t), ³J(HH) = 7.0 Hz [N—CH₂—CH₃]; 3.08 ppm (m) [N—CH₂—CH₃]; 3.16 ppm (d), ³J(PH) = 5.0 Hz [P—N—CH₃]; 3.47 ppm (s) [C=N—CH₃]; 6.1 ppm (AB-Teil eines ABX-Systems; 8 Linien in drei Gruppen bei 5.83 ppm ('q'), 5.55 ppm, 6.29 ppm) [H₂C=C—P]. IR, Verreibung in Nujol/Hostaflon (cm⁻¹): 2987 s; 2941 s; 2866 m; 1603 s; 1461 m; 1367 w; 1349 m; 1311 w; 1239 w; 1235 w; 1196 m; 1162 m; 1118 m; 1036 w; 1009 w; 950 m; 834 m; 803 w; 722 m; 683 m; 638 m; 581 m; 532 w; 471 m; 425 m; 361 w; 287 vw.

1,3-Dimethyl-2-(1-phosphanyl-ethyl)-isothioharnstoff (12). Die Lösung von 2.16 g (9.2 mmol) **3** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C mit einer Suspension von 9.36 g (9.2 mmol) Lithiummalat in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktion setzt unter Grünfärbung der Reaktionsmischung sofort ein. Die Reaktionsmischung erwärmt sich im Verlauf von 2 h auf Zimmertemperatur. Danach wird sie mit 0.3 ml Wasser versetzt. Die flüssige Phase wird vom Festkörper abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende farblose Öl wird fraktioniert destilliert. Bei 103–104°C (0.01 mbar) geht **12** über. Ausbeute: 0.59 g, d.s. 33.3% d.Th. C₅H₁₃N₂PS (161.27) Ber.: C, 37.24; H, 8.12; N, 17.37. Gef.: C, 37.0; H, 7.9; N, 17.1. IR, reine Substanz (cm⁻¹): 2967 m; 2929 m; 2856 m; 1537 m; 1427 w; 1386 m; 1372 w; 1318 m; 1268 m; 1087 w; 1018 m; 1042 w; 903 vw; 876 w; 821 vw; 789 m; 708 vw; 647 w; 581 vw; 453 m; 412 vw; 322 vw.

LITERATUR

1. E. Fluck and P. Kuhm, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
2. *Organic Syntheses*, **39**, 56 (1964).
3. E. Fluck, P. Kuhm und H. Riffel, *Z. Naturforschg.*, im Druck.
4. H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112**, 1365 (1979).
5. H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **113**, 1847 (1980).
6. H. W. Roesky und H. Djarrah, *Inorg. Chem.* **21**, 844 (1982).