

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>

2-(2-AMINOALKENYL)-4,5-DIHYDRO-4-THIOXO-1,3,4-THIAZAPHOSPHOLE

Rustem M. Kamalov^a; Alfred Schmidpeter^a; Kurt Polborn^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München, Meiserstr. 1

To cite this Article Kamalov, Rustem M. , Schmidpeter, Alfred and Polborn, Kurt(1993) '2-(2-AMINOALKENYL)-4,5-DIHYDRO-4-THIOXO-1,3,4-THIAZAPHOSPHOLE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 111 — 118

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034353

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034353>

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.

2-(2-AMINOALKENYL)-4,5-DIHYDRO-4-THIOXO-1,3,4-THIAZAPHOSPHOLE

RUSTEM M. KAMALOV,^{*,1} ALFRED SCHMIDPETER
 und KURT POLBORN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
 D-80333 München, Meiserstr. 1*

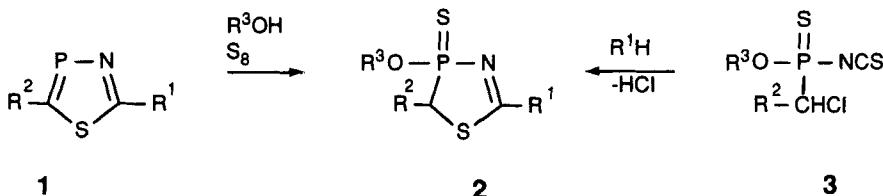
(Received July 24, 1993)

Phenyl isothiocyanato-chlormethylthiophosphonate and enamines in the presence of triethylamine condense to give the title compounds **6** and **8**. An X-ray crystal structure investigation of **6a** shows a strong influence of the 2-(2-aminoalkenyl) substituent which results in an alternating shortening and elongation of both single and double bonds throughout the system. The effect is definitely more pronounced than that of an NH₂ or SR substituent.

Key words: 2-Carbosubstituted 1,3,4-thiazaphospholines; isothiocyanato-chlormethylthiophosphonates; cyclization.

1,3,4-Thiazaphosphole² **1** können ausgehend von Thiocarbonsäureamiden R¹—C(NH₂)=S über die Schritte der S-Alkylierung und der Kondensation mit PCl₃³ oder durch unmittelbare Kondensation mit Chlormethyldichlorphosphan⁴ dargestellt werden. Im ersten Fall muß R² ein elektronenziehender Substituent sein, im zweiten Fall werden Verbindungen **1** mit R² = H zugänglich. Typische Reaktion von **1** sind Additionen und Cycloadditionen an die P=C-Bindung. Die Addition von Alkoholen oder Phenolen und nachfolgende Oxidation mit Schwefel führt zu den 4-Thioxo-4,5-dihydro-1,3,4-thiazaphospholen **2**.²

Ein weiterer, präparativ vorteilhafter Weg zu Verbindungen dieses Typs, jedoch mit anderen Substituenten, geht von einem Chlormethyl- bzw. Dichlormethyl-isothiocyanatothiophosphonat **3** (R² = H, Cl) aus.⁵ Die Umsetzung von **3** mit Aminen⁶ und Merkaptanen⁷ liefert **2** mit R¹ = NR₂ bzw. SR. Es sollte nun gezeigt werden, daß auch auf diesem Weg Vertreter mit C-gebundenen Substituenten R¹ zugänglich sind. Als Beispiel untersuchten wir dazu die Umsetzung von **3**, R² = H, R³ = Ph (**3a**) mit Enaminen **4** und **7**.

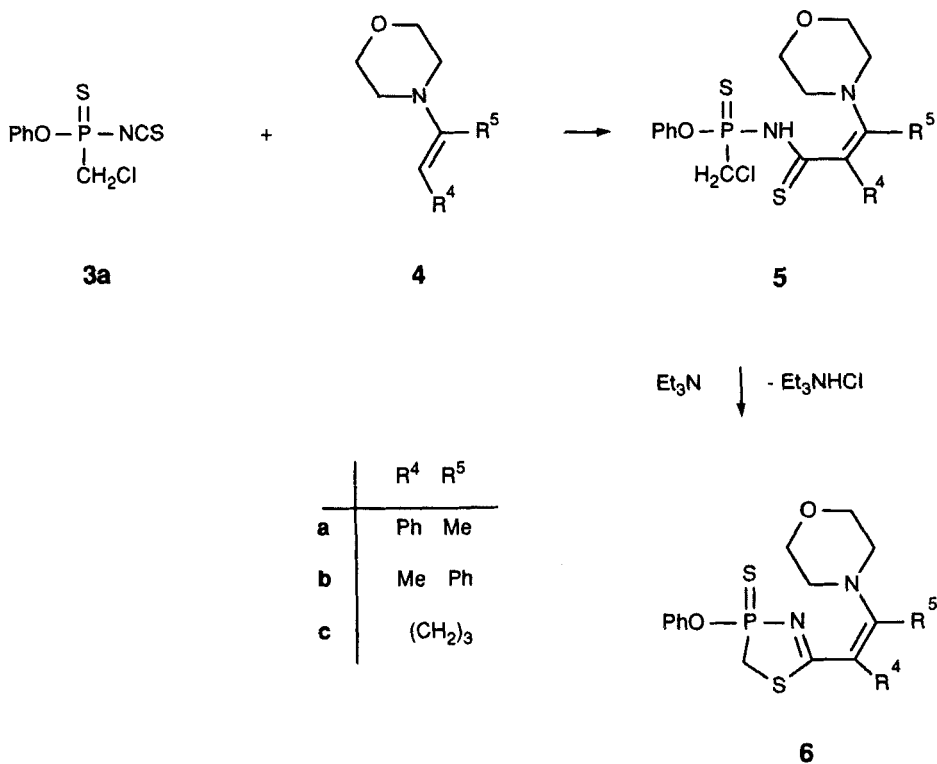


SCHEME I

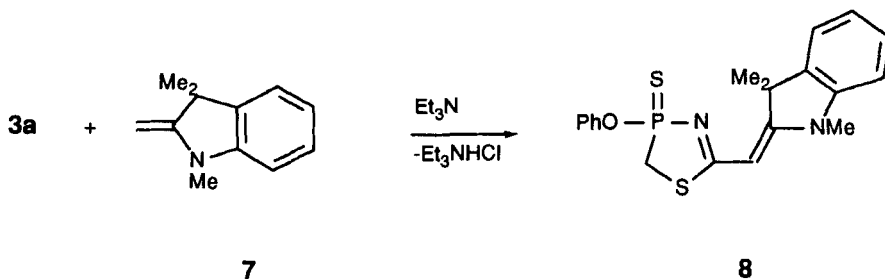
DARSTELLUNG

In Gegenwart von Triethylamin setzen sich die 4-Vinylmorpholine **4** glatt mit **3a** zu den 2-(2-Morpholinovinyl)-1,3,4-thiazaphospholinen **6** um. Wir nehmen an, daß dem Ringschluß eine Addition von **4** zum Thiophosphonoyl-thioamid **5** vorausgeht. Eine solche Addition eines Enamins mit einem β -Wasserstoff an ein Isothiocyanat ist an anderen Beispielen bekannt.⁸

Die Enamine **4a, b** wurden nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren als *E/Z*-Gemische mit einem Anteil von jeweils 8–10% des *Z*-Isomeren eingesetzt. Auch die



SCHEME II



SCHEME III

Produkte **6a**, **b** fielen als Gemische zweier Isomere an und zwar ungefähr im gleichen Verhältnis. Das legt nahe, daß bei der Addition die Konfiguration erhalten bleibt und daß es sich beim hauptsächlich gebildeten Isomer um das (angeschriebene) *Z*-Isomer handelt. Für **6a** wird diese Annahme durch die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur (s.u.) bestätigt.

In gleicher Weise setzt sich das 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin (Fischer-Base) **7** mit **3a** zu **8** um. Im entstehenden Gemisch überwiegt eines der beiden Isomeren zu 92–95%. Wahrscheinlich handelt es sich um das (angeschriebene) *E*-Isomer.

SPEKTREN UND STRUKTUR

Die Konstitution der Produkte **6** und **8** wird durch ihre Spektren belegt. Die beiden Protonen in 5-Stellung des Thiazaphospholinrings geben Signale bei $\delta \approx 3.3$ und 3.6 (AB-Teil eines ABX-Spinsystems) mit sehr unterschiedlicher Kopplung $^2J_{\text{PH}} = 3.2\text{--}3.9$ bzw. $11.8\text{--}12.5$ Hz. Das weniger abgeschirmte Proton ist aufgrund der größeren Kopplung als das zum Schwefel an P-4 *cis*-ständige anzusehen.⁹ Die ^{13}C -NMR-Signale des Thiazaphospholinrings für C-5, $\delta \approx 33$, $^1J(\text{P},\text{C}) \approx 54$ Hz und C-2, $\delta \approx 175$, $^2J(\text{P},\text{H}) \approx 5$ Hz entsprechen nach Verschiebung und Kopplung weitgehend den Daten der aus **1** erhaltenen Thioxo-thiazaphospholine **2**.³ Für den α -Kohlenstoff der 2-Ethenylgruppe beobachtet man ein Dublett bei $\delta = 108\text{--}89$, $^3J(\text{P},\text{C}) \approx 28$ Hz, für den β -Kohlenstoff ein Singulett bei $\delta = 163\text{--}171$; die beiden Verschiebungen variieren gegenläufig in der Reihenfolge **6a**, **b**, **c**, **8**. Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von **6** und **8** ($\delta = 124\text{--}131$) schließen sich denen der sonst gleichen Verbindungen **2** mit Amino- und Thiosubstituenten R^1 ($\delta = 117\text{--}124$) zu tieferem Feld hin an.

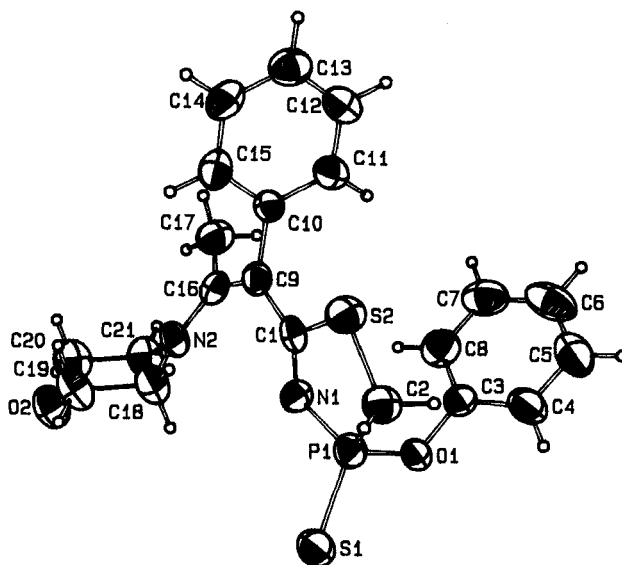


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **6a** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

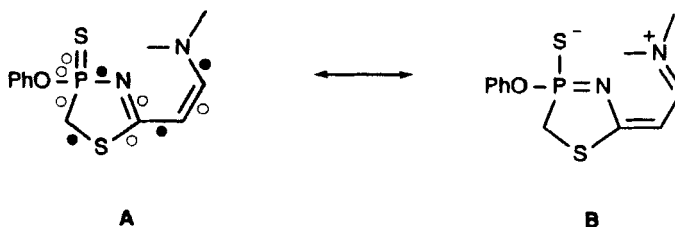
Wie die Molekülstruktur von **6a** (s.u.) zeigt, bildet das Fragment $\text{P}=\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ein konjugiertes Bindungssystem. Das äußert sich in den IR-Spektren von **6** und **8**: Man beobachtet praktisch keine Banden in dem für Valenzschwingungen isolierter $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen gängigen Bereich $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$. Stattdessen findet man eine Reihe intensiver Banden im Bereich $1560\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$, die dem konjugierten System sowie den Phenylresten zuzuordnen sind.

Die Molekülstruktur von **6a** wurde röntgenographisch bestimmt (Abbildung 1, Tabelle I). Sie bestätigt, daß es sich um das *Z*-Isomer handelt. Die formalen Doppelbindungen des Rings und des Substituenten bilden ein planares *cis*-Dien mit einem Torsionswinkel N1-C1-C9-C16 8.4° . Der Morpholinstickstoff N2 ist planar umgeben und seine Koordinationsebene ist nur wenig aus der Dien-Ebene herausgedreht (Torsionswinkel C18-N2-C16-C9 17.6°). Der 1,3,4-Thiazaphospholring hat Umschlagkonformation mit dem C-5-Atom (C2) um 0.152 \AA aus der Ebene S2-C1-N1-P1 . Die Phenoxygruppe am Phosphor ist axial, der Thioxoschwefel äquatorial gestellt.

Die Bindungslängen von **6a** weichen durchweg erheblich und zwar alternierend von den Erwartungswerten ab, die sich am Formelbild A orientieren (Punkt und

TABELLE I
Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und Bindungswinkel [$^\circ$] in **6a**

P1-S1	1.9331(9)	S1-P1-O1	106.74(8)	N1-C1-O9	126.4(2)
P1-O1	1.617(2)	O1-P1-C2	105.7(1)	S2-C1-C9	115.7(2)
O1-C4	1.411(3)	O1-P1-N1	107.93(9)	C1-C9-C10	119.1(2)
P1-C2	1.828(3)	S1-P1-N1	117.26(9)	C1-C9-C16	122.3(2)
P1-N1	1.624(2)	N1-P1-C2	101.8(1)	C10-C9-C16	118.5(2)
N1-C1	1.314(3)	S1-P1-C2	116.62(8)	C9-C16-C17	118.9(2)
S2-C1	1.808(2)	P1-N1-C1	116.9(2)	N2-C16-C19	122.9(2)
S2-C2	1.783(3)	N1-C1-S2	117.8(2)	N2-C16-C17	118.2(2)
C1-C9	1.395(3)	C1-S2-C2	96.1(1)	C16-N2-C18	123.5(2)
C9-C16	1.415(3)	P1-C2-S2	106.7(1)	C16-N2-C21	125.2(2)
N2-C16	1.324(3)	P1-O1-C3	122.7(2)	C18-N2-C21	111.3(2)



SCHEME IV

TABELLE II

Längen der PN- und der daran anliegenden Bindungen [Å] in drei 1,3,4-Thiazaphospholinen **2**, $R^2 = H$, $R^3 = Ph$

	$R^1 = SCH_2Ph^7$	$R^1 = NH_2^6$	6a
dPN	1.671(4)	1.646(2)	1.624(2)
dCN	1.274(7)	1.305(4)	1.314(3)
dPC	1.803(6)	1.812(3)	1.828(3)
dPS	1.924(1)	1.920(1)	1.933(1)
dPO	1.610(4)	1.612(2)	1.617(2)

Kreis bedeuten, daß die jeweilige Bindung kürzer bzw. länger gefunden wird als erwartet). Die Abweichungen lassen sich auf den starken Einfluß des 2-ständigen Aminoethenyl-Substituenten zurückführen. Unmittelbar davon betroffen ist das Kohlenstoffatom C1, das diesen Substituenten trägt. Beide Ringbindungen, die von C1 ausgehen, sind erheblich verlängert. Seine Bindung zum Ringschwefel S2 ist damit länger als die des tetraedrischen C2, während im allgemeinen natürlich umgekehrt der S-C(sp²)-Abstand mit etwa 1.75 Å kleiner ist als der S-C(sp³)-Abstand mit etwa 1.82 Å.¹⁰

Hinsichtlich des Effekts des 2-Substituenten auf den Ringphosphor ist der Vergleich von **6a** mit zwei früher strukturell untersuchten 1,3,4-Thiazaphospholinen **2**, $R^2 = H$, $R^3 = Ph$ aufschlußreich (Tabelle II). Die drei Verbindungen unterscheiden sich nur im Substituenten $R^1 = SCH_2Ph$,⁷ NH_2 ⁶ und 2-Morpholino-2-methyl-1-phenylethenyl (**6a**) voneinander. In dieser Reihenfolge verkürzt sich die P—N-Bindung sehr deutlich um insgesamt 0.05 Å. Gleichzeitig werden alle an dieser Bindung anliegenden Abstände größer. So ist die C=N-Bindung in **6a** im Vergleich am längsten und, wie schon erwähnt, wesentlich länger als eine isolierte C=N-Doppelbindung (etwa 1.26 Å¹¹). Ebenso sind alle vom Phosphor P1 ausgehenden Bindungen in **6a** länger als in den beiden anderen Verbindungen **2** und länger als typische Bindungen gleicher Art in vergleichbarer Koordination (P=S: 1.922 Å, P—O: 1.59 Å¹¹). Der Einfluß des 2-ständigen Substituenten macht sich mithin in allen Bindungen des Thiazaphospholins bemerkbar und nimmt einheitlich in der genannten Reihenfolge zu, ist also beim 2-Aminoethenylrest in **6a** am größten. Zum Teil läßt sich die Einflußnahme durch die Grenzformel **B** ausdrücken. Ihrem hohen Anteil entspricht dann auch, daß die Bindung C1-C9 kürzer ist als die Bindung C9-C16 und daß die Bindung C16-N2 gegenüber einer C—N-Einfachbindung (1.45 Å¹²) wesentlich verkürzt ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR (Nujol): Nicolet FT-520. ³¹P-NMR: JEOL GSX-270 (109.4 MHz), ¹H und ¹³C NMR: JEOL EX-400 (399.8 bzw. 100.5 MHz). Die angegebenen ¹H- und ¹³C-NMR-Daten beziehen sich auf das jeweilige Hauptisomer.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 20 mmol **3a** in 100 ml trockenem Dichlormethan gibt man 42 mmol Triethylamin und dann unter Kühlen auf 0°C und kräftigem Rühren während 0.5 h tropfenweise eine Lösung von 20 mmol des Enamins in 25 ml Dichlormethan zu. Nach Entfernen der Kühlung wird 24 h weitergerührt, das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat dreimal mit Wasser gewaschen und über geglühtem MgSO₄ getrocknet. Das nach dem Eindampfen i.V. zurückbleibende kristalline Produkt wird aus Acetonitril umkristallisiert.

2-(2-Methyl-2-morpholino-1-phenylethenyl)-4,5-dihydro-4-thioxo-4-phenoxy-1,3,4-thiazaphosphol (6a): Ausb. 89%, Schmp. 162–163.5°C. - IR: $\nu = 1589\text{ cm}^{-1}$ m (Ph), 1552 s, 1482 s, 1461 vs (C=C—C=N, Ph), 1423 vs (C=N Morph.), 1189 vs (Ph—OP), 1117 s (NC—C), 928 vs, 914 vs (P—NC, P—OPh), 653 s (P=S). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 3 H, CH_3), 3.22 und 3.45 (zwei dd, 2 H, PCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.4$ bzw. 12.5 Hz), 3.37 (m, 4 H, NCH_2), 3.66 (m, 4 H, OCH_2), 7.15–7.37 (m, 10 H, H arom.). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.7$ (CH_3), 33.4 (C-5, $^1J_{\text{PC}} = 53.1$ Hz), 51.7 (NCH_2), 66.6 (OCH_2), 107.7 (C—Ph, $^3J_{\text{PC}} = 27.5$ Hz), 121.3 (C-*o* in O—Ph, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz), 124.6 (C-*m* in O—Ph, $^3J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz), 127.7, 128.4, 129.3, 133.1 (C-*o,m,p* in C—Ph und C-*p* in O—Ph), 140.0 (C-*i* in C—Ph), 151.0 (C-*i* in O—Ph, $^2J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz), 163.3 (C—Me), 177.8 (C-2). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 126.8$ (vorherrschendes Z-Isomer), 129.5 (E-Isomer).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2$ (430.5) Ber. C 58.59 H 5.38 N 6.51 S 14.90%
Gef. C 58.27 H 5.35 N 6.45 S 15.28%

2-(1-Methyl-2-morpholino-2-phenylethenyl)-4,5-dihydro-4-thioxo-4-phenoxy-1,3,4-thiazaphosphol (6b): Ausb. 94%, Schmp. 137.5–139°C. - IR: $\nu = 1591\text{ cm}^{-1}$ m (Ph), 1580 w, 1532 vs, 1490 s, 1472 s (C=C—C=N, Ph), 1421 vs (C=N Morph.), 1199 s (Ph—OP), 1112 vs (NC—C), 924 s, 911 s (P—NC, P—OPh), 656 m (P=S). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$ (s, 3 H, CH_3), 3.21 (m, 4 H, NCH_2), 3.40 und 3.63 (zwei dd, 2 H, PCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.4$ bzw. 11.8 Hz), 3.72 (m, 4 H, OCH_2), 7.15–7.47 (m, 10 H, H arom.). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.1$ (CH_3), 33.0 (C-5, $^1J_{\text{PC}} = 55.9$ Hz), 52.7 (NCH_2), 67.1 (OCH_2), 101.2 (C—Me, $^3J_{\text{PC}} = 28.4$ Hz), 121.4 (C-*o* in O—Ph, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz), 124.7, 128.7, 129.2, 129.9, 129.9 (C-*m,p* in O—Ph und C-*o,m,p* in C—Ph), 136.4 (C-*i* in C—Ph), 150.9 (C-*i* in O—Ph, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz), 164.4 (C—Ph), 177.0 (C-2, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 126.9$ (Hauptisomer), 124.3 (Nebenisomer).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2$ (430.5) Ber. C 58.59 H 5.38 N 6.51 S 14.90%
Gef. C 58.83 H 4.91 N 6.52 S 14.34%

2-(2-Morpholinocyclopenten-1-yl)-4,5-dihydro-4-thioxo-4-phenoxy-1,3,4-thiazaphosphol (6c): Ausb. 74%, Schmp. 135.5–137°C. - IR: $\nu = 1581\text{ cm}^{-1}$ m, 1492 vs, 1481 vs (Ph, C=C—C=N), 1441 s (C=N Morph.), 1198 s (Ph—OP), 1114 m (NC—C), 917 s, 901 s (P—NC, P—OPh), 651 m (P=S). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.81$ –1.88 (m, 2 H, 4- CH_2 Cyclopentenyl), 2.51–2.63 und 2.63–2.76 (zwei m, 4 H, 3,5- CH_2 Cyclopentenyl), 3.36–3.50 (m, 4 H, NCH_2), 3.31 und 3.60 (zwei dd, 2 H, PCH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.2$ bzw. 12.5 Hz), 3.59–3.70 (m, 4 H, OCH_2), 7.09–7.29 (m, 5 H, H arom.). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.3$ (C-4 Cyclopentenyl), 32.5 (C-5 Cyclopentenyl), 33.1 (C-5 Thiazaphospholin, $^1J_{\text{PC}} = 53.8$ Hz), 35.5 (C-3 Cyclopentenyl), 52.0 (NCH_2), 66.8 (OCH_2), 100.9 (C-1 Cyclopentenyl, $^3J_{\text{PC}} = 28.2$ Hz), 121.3 (C-*o*, $^3J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz), 124.7 (C-*p*), 129.3 (C-*m*), 151.1 (C-*i*, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz), 165.0 (C-2 Cyclopentenyl), 172.5 (C-2 Thiazaphospholin, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 126.4$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2$ (380.5) Ber. C 53.67 H 5.56 N 7.36 S 16.86%
Gef. C 53.41 H 5.56 N 7.40 S 16.65%

2-(1,3,3-Trimethylindolin-2-idenmethyl)-4,5-dihydro-4-thioxo-4-phenoxy-1,3,4-thiazaphosphol (4d): Ausb. 77%, Schmp. 182.5–184°C. - IR: $\nu = 1616\text{ cm}^{-1}$ w, 1591 m, 1560 vs, 1525 vs, 1488 vs (Ph, C=C—C=N), 1204 vs (Ph—OP), 1139 s (NC—C), 920 vs, 912 vs (P—NC, P—OPh), 648 m (P=S). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$ und 1.87 (zwei s, 6 H, C— CH_3), 3.24 (3 H, N— CH_3), 3.46 und 3.66 (zwei dd, 2 H, CH_2 , $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.9$ bzw. 12.0 Hz), 5.10 (d, 1 H, CH, $^4J_{\text{PH}} = 3.4$ Hz), 6.80–7.35 (m, 9 H, H arom.). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.3$, 23.4 (3- CH_3), 29.9 (C-3 Indolin), 33.9 (C-5 Thiazaphospholin, $^1J_{\text{PC}} = 54.5$ Hz), 49.0 (1- CH_3), 89.2 (C—H, $^3J_{\text{PC}} = 29.3$ Hz), 121.5 (C-*o* in O—Ph, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz), 108.1, 121.9, 123.0, 124.8, 127.6, 129.4, 140.3, 142.8 (C₆H₄ und C-*m,p* in O—Ph), 150.9 (C-*i*, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz), 171.1 (C-2 Indolin), 173.7 (C-2 Thiazaphospholin, $^2J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz). - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 131.2$ (Hauptisomer), 129.3 (Nebenisomer).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPS}_2$ (400.5) Ber. C 59.98 H 5.28 N 6.99 S 16.01%
Gef. C 59.52 H 5.20 N 7.36 S 15.21%

Röntgenstrukturanalyse von 6a: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2$, $M = 430.53$; Kristallgröße $0.17 \times 0.47 \times 0.53$ mm; triklin, $\text{P}1$ (Nr. 2); $a = 946.7(2)$, $b = 1011.1(3)$, $c = 1203.2(5)$ pm; $\alpha = 102.28(2)$, $\beta = 105.27(2)$, $\gamma = 92.02(2)^\circ$; $V = 1.0805\text{ nm}^3$; $Z = 2$; $\mu(\text{Mo—K}_\alpha) = 3.269\text{ cm}^{-1}$; $d_{\text{ber.}} = 1.323\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Datensammlung: Diffraktometer Enraf Nonius CAD4; $2\theta \pm 1^\circ\text{C}$; ω -Scan; 2θ -Bereich 4 – 46° ; max. Meßzeit 90 s; Scanbreite $0.80^\circ + 0.35 \tan \theta$; 2957 Reflexe gemessen, 2846 unabhängig, davon 2591 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]; Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Es wurden die Reflexe $-h$ h, $-k$ k, 0 l gemessen. Lösung: MULTAN, Verfeinerung: SHELXTL-PLUS; 253 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, alle Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert; max./min. Restelektronendichte $0.304/-0.459 \cdot 10^6\text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$; $R = 0.052$, $R_w = 0.034$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Atomkoordinaten siehe Tabelle III.

TABELLE III

Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 6a. Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle

	x	y	z	$B_{eq}^O(\text{\AA})$
S(1)	0.05519(8)	-0.01619(6)	0.73412(6)	3.99(1)
S(2)	0.31494(7)	0.22584(6)	0.56477(5)	3.82(1)
P(1)	0.17347(6)	0.14019(6)	0.72747(5)	3.01(1)
O(1)	0.1359(2)	0.2698(2)	0.8159(1)	3.51(3)
O(2)	0.6798(2)	-0.2405(2)	0.8531(2)	5.08(5)
N(1)	0.3507(2)	0.1357(2)	0.7640(2)	3.46(4)
N(2)	0.6461(2)	0.0349(2)	0.8389(2)	3.43(4)
C(1)	0.4219(3)	0.1775(2)	0.6957(2)	3.00(5)
C(2)	0.1394(3)	0.1849(3)	0.5839(2)	3.63(5)
C(3)	0.1787(3)	0.4051(2)	0.8165(2)	3.47(5)
C(4)	0.0693(3)	0.4812(3)	0.7725(2)	4.49(6)
C(5)	0.1059(4)	0.6156(3)	0.7742(3)	5.50(8)
C(6)	0.2467(4)	0.6711(3)	0.8182(2)	5.73(8)
C(7)	0.3561(4)	0.5945(3)	0.8622(3)	5.94(8)
C(8)	0.3215(3)	0.4585(3)	0.8627(2)	4.71(7)
C(9)	0.5743(3)	0.1943(2)	0.7165(2)	3.16(5)
C(10)	0.6373(3)	0.2674(2)	0.6418(2)	3.13(5)
C(11)	0.6283(3)	0.4054(3)	0.6477(2)	4.18(6)
C(12)	0.6840(3)	0.4688(3)	0.5751(2)	4.73(6)
C(13)	0.7488(3)	0.3968(3)	0.4957(2)	4.36(6)
C(14)	0.7607(3)	0.2603(3)	0.4892(2)	4.27(6)
C(15)	0.7061(3)	0.1960(3)	0.5618(2)	3.74(6)
C(16)	0.6723(3)	0.1504(2)	0.8095(2)	3.16(5)
C(17)	0.8141(3)	0.2364(3)	0.8761(2)	4.26(6)
C(18)	0.5379(3)	-0.0767(3)	0.7609(2)	4.06(6)
C(19)	0.6111(3)	-0.2070(3)	0.7446(2)	4.62(7)
C(20)	0.7892(3)	-0.1346(3)	0.9239(2)	4.83(7)
C(21)	0.7252(3)	-0.0021(3)	0.9496(2)	4.18(6)

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung, Herrn G. Jochem für die Überlassung von Enaminen und Herrn Dr. K. Karaghiosoff für Hinweise zur Spektreninterpretation.

LITERATUR

1. Jetzige Adresse: Institut für Organische und Physikalische Chemie der Russischen Akademie der Wissenschaften, Arbusov-Str. 8, Kasan 420083, Rußland.
2. A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, Kap. 6.
3. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve und D. Schomburg, *Angew. Chem.*, **97**, 125 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 123 (1985); K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, unveröffentlicht.
4. K. Karaghiosoff, C. Cleve und A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur*, **28**, 289 (1986).
5. R. M. Kamalov, G. S. Stepanov, N. A. Khailova, M. A. Pudovik und A. Schmidpeter, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **75**, 237 (1993).
6. R. M. Kamalov, N. A. Khailova, A. A. Gazikasheva, L. F. Chertanova, M. A. Pudovik und A. N. Pudovik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **316**, 1406 (1991); *Chem. Abstr.*, **115**, 159276j (1991).
7. R. M. Kamalov, G. S. Stepanov, L. F. Chertanova, A. A. Gazikasheva, M. A. Pudovik und A. N. Pudovik, *Heteroatom Chem.*, **3**, 115 (1992).

8. A. G. Cook, *Enamines*, Marcel Dekker, New York, 1988. Kap. 7C.
9. I. A. Litvinov, K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, E. Y. Zabolina und E. N. Dianova, *Heteroatom Chem.*, **2**, 369 (1991).
10. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S1–S19 (1987).
11. E. Bayer und G. Häfelinger, *Chem. Ber.*, **99**, 1689 (1985); D. Lentz und H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **24**, 4665 (1985).
12. H. L. Ammon, P. H. Mazzocchi, M. C. Regan und E. Colicelli, *Acta Crystallogr. B*, **35**, 1722 (1979).