

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 IV[†]: [1,3,4]Thiazaphospholidinsulfide und -Oxide, Ethinylaminophosphane

Ekkehard Fluck^a; Klaus Bieger^b; Gernot Heckmann^b; Frank Weller^c; Hartmut Bögge^d

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt am Main,

Deutschland ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland

^c Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Marburg/Lahn, Deutschland ^d Fachbereich Chemie der

Universität Bielefeld, Universitätsstraße, Bielefeld, Deutschland

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Bieger, Klaus , Heckmann, Gernot , Weller, Frank and Bögge, Hartmut(1994) '[1,3,4]Thiazaphospholidine IV[†]: [1,3,4]Thiazaphospholidinsulfide und -Oxide, Ethinylaminophosphane', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 90: 1, 59 — 78

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408016387

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408016387>

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 IV† [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINSULFIDE UND -OXIDE, ETHINYLAMINOPHOSPHANE

EKKEHARD FLUCK‡

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-60486 Frankfurt am Main, Deutschland*

und

KLAUS BIEGER und GERNOT HECKMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-70569 Stuttgart, Deutschland*

und

FRANK WELLER

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
D-35043 Marburg/Lahn, Deutschland*

und

HARTMUT BÖGGE

*Fachbereich Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße,
D-33615 Bielefeld, Deutschland*

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet

(Received March 16, 1994; in final form May 26, 1994)

The synthesis of the ethinylaminophosphanes **1–5** from substituted alkinylmagnesium bromides and halogenoaminophosphanes is described. Reaction of **1** with various derivatives of urea yields the [1,3,4]thiazaphospholidines **6**, **7**, **11–13**. **2** reacts with thiouracil to give compound **15**, with 2-mercaptopbenzimidazole to give compound **16** and **3** reacts with 2-mercaptopbenzimidazole to give compound **17**. The new [1,3,4]thiazaphospholidines can be transferred into the corresponding sulfides by heating with elemental sulfur or into their oxides by treatment with *t*-butyl-hydroperoxide. The spirocyclic compound **31** is the product from the reaction of **13** with *o*-chloranil. All new ethinylaminophosphanes, [1,3,4]thiazaphospholidines and their sulfides and oxides are characterized by nmr, mass and ir spectra. X-ray structure analyses of **15**, **21** and **26** were performed.

Key words: Ethinylaminophosphanes, [1,3,4]thiazaphospholidines, [1,3,4]thiazaphospholidine sulfides, [1,3,4]thiazaphospholidine oxides; nmr; mass spectra. X-ray crystal structures.

†III. Mitteilung:¹

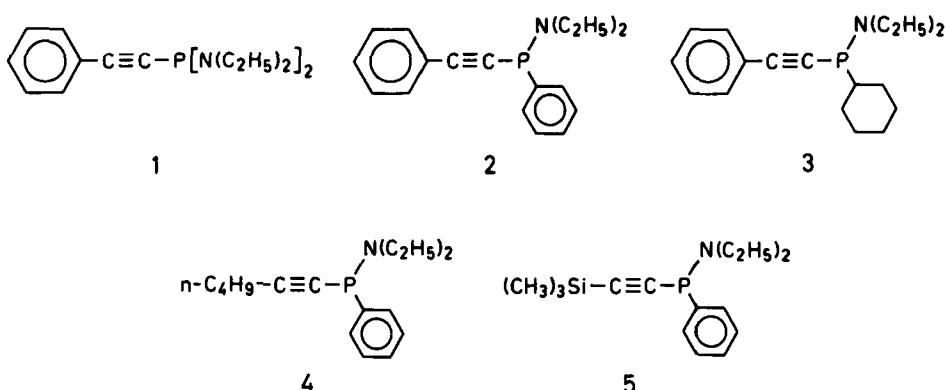
‡Author to whom all correspondence should be addressed.

EINLEITUNG

In früheren Untersuchungen konnten wir durch Umsetzung von Ethinyl-bis(diethylamino)phosphanen (Ethinyl-phosphonigsäureamiden) mit Thioharnstoffderivaten bei Temperaturen um 80°C im Vakuum [1,3,4]Thiazaphospholidine mit guten Ausbeuten gewinnen.¹⁻⁴ Die vorläufige Überprüfung der biologischen Aktivität dieser Verbindungsklasse zeigte, daß einzelne Vertreter einen geringen hemmenden Einfluß auf das Wachstum von *Tetranychus urticae* besitzen. Um die chemischen Eigenschaften der [1,3,4]Thiazaphospholidine näher zu studieren, stellten wir weitere Derivate her, die im folgenden beschrieben sind.

ETHINYLMINOPHOSPHANE

Da die Anzahl der in der Literatur beschriebenen phosphorsubstituierten Acetylene verhältnismäßig klein ist,^{9,10} synthetisierten wir die folgenden, bislang unbekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse, **1–5**, um sie mit Harnstoffderivaten zu den heterocyclischen Titelverbindungen umzusetzen:



In allen Fällen wurde dazu das entsprechend substituierte Alkinylmagnesiumbromid, $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$, mit dem Halogenaminophosphoran zur Reaktion gebracht. Die Verbindungen 1–5 bilden klare Flüssigkeiten, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden können. Sie sind wenig lufempfindlich. Bei längerer Lagerung empfiehlt sich die Aufbewahrung unter Schutzgas. Mit *n*-Pentan, Ether und vielen anderen organischen Lösungsmitteln können 1–5 unbegrenzt gemischt werden.

NMR-SPEKTREN DER ETHINYLAMINOPHOSPHANE 1-5

Die unterschiedlichen Substituenten an C² der Phosphinoacetylene 2–5 beeinflussen $\delta^{31}\text{P}$ nur wenig (siehe Tabelle I). Wird jedoch die Phenylgruppe am λ^3 -Phosphoratom von 2 durch eine N(C₂H₅)₂-Gruppe ersetzt (Verbindung 1), so ist das

TABELLE I

³¹P- und ¹³C-NMR-Parameter der P—C¹≡C²-Triade der Ethinylaminophosphane 1–5 in CDCl₃ bei 300 K (δ in ppm; J in Hz)

Verbindung	δ ³¹ P	δ ¹³ C ¹	δ ¹³ C ² ^a	¹ J(PC ¹) ^b	² J(PC ²)
1	61,0	89,7	108,3	5,4	11,8
2	35,3	88,9	106,5	31,3	<0,5
3	38,3	90,5	104,6	35,8	3,4
4	36,0	79,1	108,7	24,6	<0,5
5	35,8	106,9	114,4	36,0	5,5

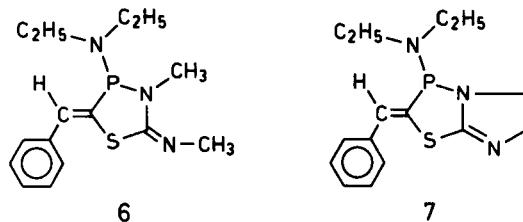
α: δ¹³C, ipso-C von C₆H₅C²/³J(PC): 1 123,4/2,4; 2 123,1/2,0; 3 123,5/1,8.

β: δ¹³C, ipso-C von C₆H₅P/¹J(PC): 2 139,2/<0,5; 4 140,1/<0,5; 5 139,1/<0,5.

³¹P{¹H}-Singulett mit 61,0 ppm bei einem um 27,5 ppm niedrigeren Feld zu finden. Dieser δ³¹P-Wert von 1 weicht von jenem des disubstituierten Acetylen [N(C₂H₅)₂]P—C≡C—P[N(C₂H₅)₂]₂ nur wenig ab (62,3 ppm).¹⁰ Relativ zur ¹³C-chemischen Verschiebung von C¹ zeigt C² (Numerierung der Atome siehe Tabelle I) stets eine charakteristische Tieffeldverschiebung.⁸ Typisch für 1 mit seinem Bis(diethylamino)phosphino-Substituenten ist, daß die geminale Kopplungskonstante ²J(PC²) betragsmäßig größer als ¹J(PC¹) wird.⁸ Der Si(CH₃)₃-Substituent von 5 verschiebt erwartungsgemäß die ¹³C¹- und ¹³C²-Linien nach tieferem Feld.

[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE

Setzt man 1 mit N,N'-Dimethylthioharnstoff um, so findet nach dem früher von uns beschriebenen Reaktionsverlauf¹ die Bildung von (5-(Z)-Benzyliden-4-diethylamino-3-methyl-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methyl-amin 6 statt. Nach Destillation im Vakuum fällt ein viskoses, hellgelbes Öl an, das bei –30°C innerhalb einiger Monate kristallin erstarrt.

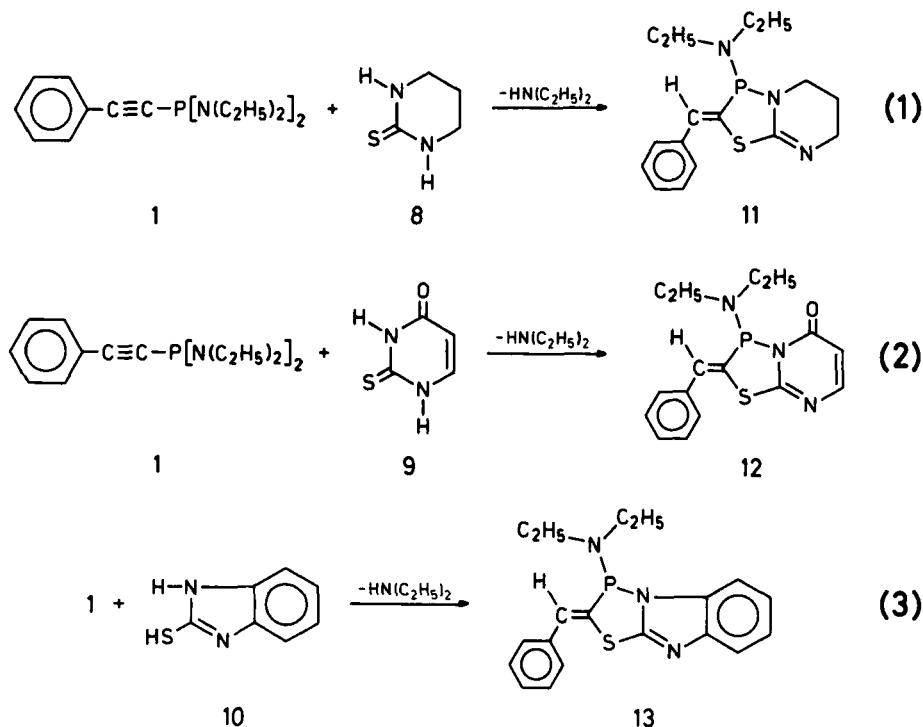


Mit Ethylenthioharnstoff reagiert 1 bei 100–110°C zu einem rotbraunen Reaktionsgemisch, aus dem 7 als viskoses Öl chromatographisch abgetrennt werden kann.

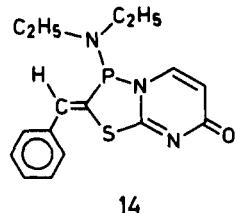
Farblose Festkörper bilden die [1,3,4]Thiazaphospholidine 11–13, die bei der Reaktion von 1 mit 2-Mercapto-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 8, Thiouracil, 9, und

2-Mercaptobenzimidazol, **10**, (siehe Gleichungen (1)–(3)) entstehen. Die Produkte **11** bis **13** sind in Chloroform leicht, in Acetonitril mäßig und in *n*-Pantan oder Diethylether wenig löslich. An der Luft sind die Verbindungen über längere Zeit beständig. Ihre Strukturen wurden durch NMR- und Massen-Spektren gesichert.

In den Verbindungen 11 bis 13 steht, wie auch bei 6 und 7 das Wasserstoffatom der Ethyengruppe in trans-Stellung zum Schwefelatom des Thiazolidinrings, wie es der Mechanismus der nukleophilen Addition erwarten lässt.

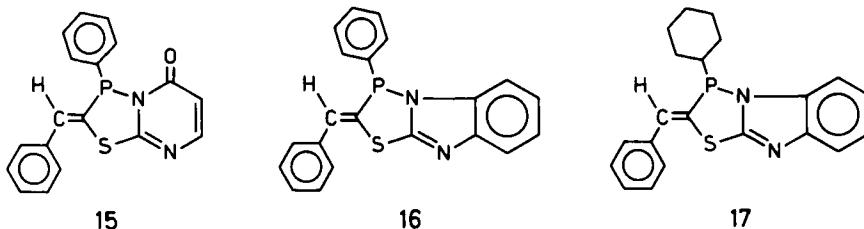


Bemerkenswert ist, daß **12** das einzige, aus Thiouracil, **9**, und **1** gebildete Produkt ist. Die hypothetische isomere Verbindung **14** ließ sich nicht im Reaktionsgemisch nachweisen.



In gleicher Weise wie bisdialkylamino-substituierte Ethinylphosphane lassen sich auch monodiethylamino-substituierte Ethinylphosphane mit Thioharnstoffderivaten umsetzen. Die Reaktionen verlaufen allerdings wesentlich trager. Phenyl-phenylethyl-phosphinigsäure-diethylamid **2** bildet mit Thiouracil, **9**, und 2-Mercap-

tobenzimidazol, **10**, die Verbindungen **15** und **16**. Aus Cyclohexyl-phenylethynyl-phosphinigsäure-diethylamid **3** und 2-Mercaptobenzimidazol entsteht bei über 100°C nach längerer Reaktionsdauer das zu erwartende [1,3,4]Thiazaphospholidin **17**. Alle Reaktionsprodukte konnten aus den Reaktionsgemischen durch Kristallisation erhalten werden. Die farblosen Kristalle sind an der Luft stabil. Die Verbindungen sind in Chloroform löslich, nicht jedoch in Diethylether oder *n*-Pentan.

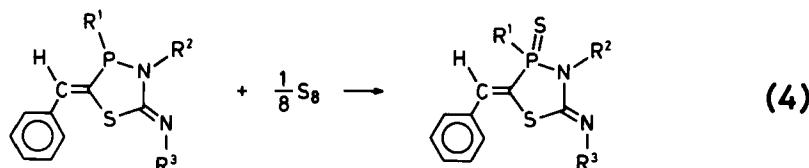


Die Struktur der Verbindung **15** wurde durch Röntgenbeugung im einzelnen aufgeklärt (siehe unten). Der Versuch, die Molekülstruktur der Verbindung **16** zu ermitteln, führte wegen unvollkommen ausgebildeter Kristalle nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Allerdings ließen die Daten erkennen, daß die Ringsysteme alle in einer Ebene liegen, aus der nur die an Phosphor gebundene Phenylgruppe herausragt und in erster Näherung senkrecht zur Molekülebene steht.

Die Diethylaminogruppe in den [1,3,4]Thiazaphospholidinen **6**, **7** und **11–13** kann durch Umaminierung durch andere Aminogruppen substituiert werden. Erhitzt man beispielsweise die Verbindungen **6** und **13** mit Morpholin, so entweicht das entstehende Diethylamin. Die gebildeten morpholinosubstituierten [1,3,4]-Thiazaphospholidine wurden durch Kristallisation aus den Reaktionsgemischen abgetrennt. Die Ausbeuten sind allerdings gering, da unter den Reaktionsbedingungen zahlreiche Nebenprodukte entstehen. Die aus **6** und **13** gebildeten [1,3,4]Thiazaphospholidine **18** und **19** sind farblose luftstabile Festkörper, die in halogenierten Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran leicht, in *n*-Pentan schwer löslich sind. **18** schmilzt oberhalb Zimmertemperatur, **19** bei 129–131°C.

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINSULFIDEN

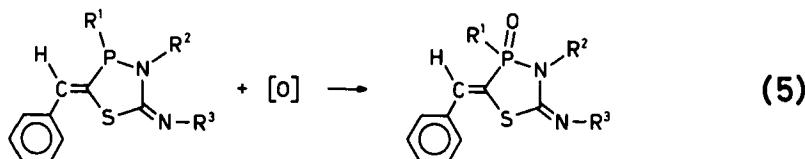
Phosphane können im allgemeinen mit elementarem Schwefel in die Phosphan-sulfide übergeführt werden. In manchen Fällen verläuft die Reaktion zwischen den beiden Komponenten spontan bei Zimmertemperatur, in anderen Fällen ist es notwendig, das Gemisch in einem Reaktionsmedium oder auch ohne Vermittlung eines solchen über längere Zeit zu erhitzen.



Die [1,3,4]Thiazaphospholidine **6** (siehe Gleichung (4)), **11–13** und **15–17** konnten durch Erhitzen der Komponenten bis zur Schmelze mit guten Ausbeuten in die entsprechenden [1,3,4]Thiazaphospholidinsulfide **20–26** übergeführt werden. Alle Verbindungen stellen farblose, luftbeständige Festkörper dar. Ihre Schmelzpunkte sind deutlich höher als die der zugrunde liegenden [1,3,4]Thiazaphospholidine. Sie sind in Chloroform leicht, in Acetonitril mäßig und in *n*-Pentan wenig löslich. Die Kristall- und Molekülstrukturen von **21** und **26** wurden im einzelnen durch Röntgenbeugung aufgeklärt (siehe unten).

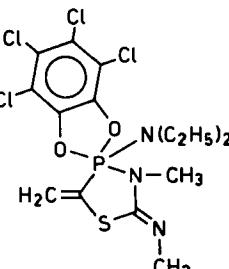
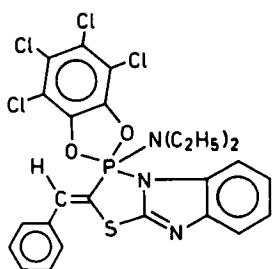
SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINOXIDEN

Phosphane lassen sich mit einer Vielfalt von Oxidationsmitteln in die entsprechenden Phosphinoxide umwandeln. In früheren Versuchen hatte sich Ozon für die Oxidation von [1,3,4]Thiazaphospholidinen bewährt.^{1,2} Einige der erwähnten neuen [1,3,4]Thiazaphospholidine wurden mit *t*-Butylhydroperoxid oxidiert. Aus den Verbindungen **6** (siehe Gleichung (5)), **11**, **13** und **15** entstanden die entsprechenden Oxide **27–30** mit befriedigenden Ausbeuten. **27** und **29** wurden als farblose Festkörper isoliert. **30** ist nur in Lösung längere Zeit haltbar.



REAKTIONSPRODUKT AUS **13** UND *o*-CHLORANIL

[1,3,4]Thiazaphospholidine lassen sich nach früheren Untersuchungen mit *o*-Chloranil in spirocyclische Verbindungen überführen.¹ Bei der Reaktion von **13** mit *o*-Chloranil entsteht z.B. (2'-(Z)-Benzyliden-4,5,6,7-tetrachlor-2*λ*⁵-spiro[benzo[1,3,2]dioxaphosphol-2,3'-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol]-2-yl)-diethyl-amin, **31**, ein luftstabilier Festkörper, der unzersetzt bei 196–200°C schmilzt



31

32

und in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wenn auch wenig, löslich ist. Im Massenspektrum von **31** tritt das dem Molekülion entsprechende Signal mit großer Intensität auf. Das stärkste Signal entspricht dem Fragment ohne die Diethylaminogruppe.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen von **31** ($-39,5$ ppm) und der Spiroverbindung **32** ($-36,6$ ppm)¹ unterscheiden sich nur wenig. Die beiden $\delta^{31}\text{P}$ -Werte liegen im Verschiebungsbereich der Verbindungen des fünffach koordinierten Phosphors mit $(\text{O}_2\text{P}(\text{C})(\text{N})_2$ -Umgebung.⁶

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES λ^3 - [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINS **15** UND DER SULFIDE **21** UND **26**

In den Abbildungen 1, 2 und 3 ist jeweils ein Molekül von **15** bzw. **15'**, **21** und **26** perspektivisch dargestellt. Man sieht, daß alle drei Moleküle chiral sind. Wegen der Zentrosymmetrie der Raumgruppen, in denen die Verbindungen kristallisieren (siehe Tabelle VII), liegen jedoch durchweg Racemate vor. In Verbindung **15** enthält schon die asymmetrische Einheit ein Enantiomerenpaar **15**, **15'**, in dem die entsprechenden Bindungsparameter sich, wie zu erwarten, nur geringfügig unterscheiden (siehe Tabelle II).

Trotz erheblicher Unterschiede in den Delokalisationsmöglichkeiten der an kondensierten Ringsysteme ist die Geometrie der $\text{P}=\text{N}—\text{C}—\text{S}—\text{C}$ -Fünfringe sehr ähnlich. Die Fünfringe sind im wesentlichen planar (größte Differenz bei der Summe der Bindungswinkel zu 540° : $3,1^\circ$); die Bindungslängen unterscheiden sich nur an den zur $\text{C}=\text{N}$ -Bindung im kondensierten Ring konjugierten Stellen nennenswert

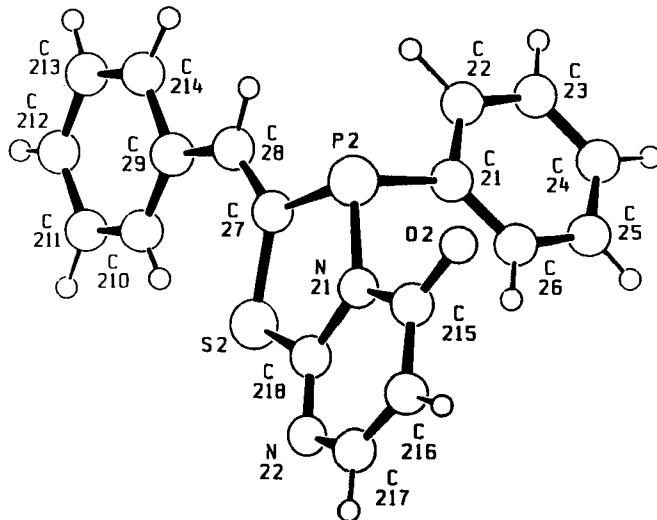


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **15'**.

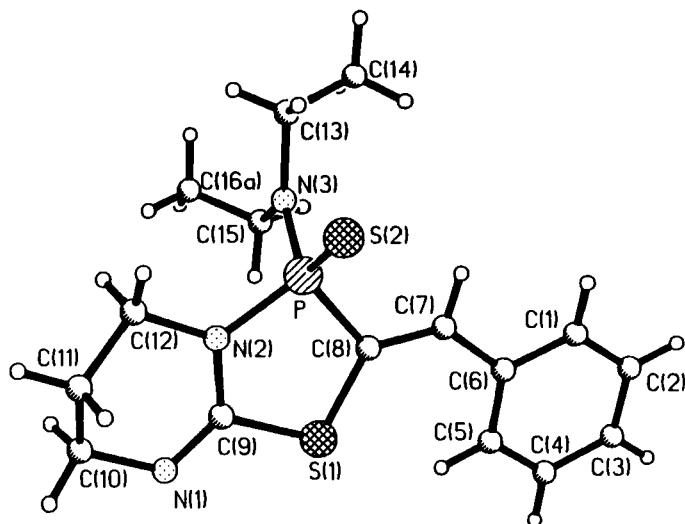


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur der Verbindung 21.

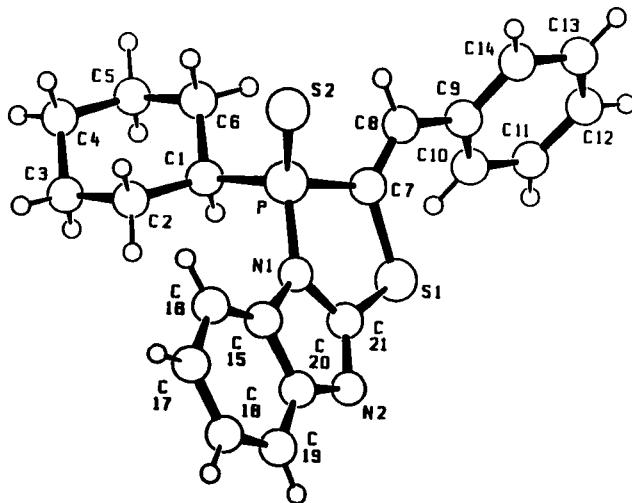


ABBILDUNG 3 Molekülstruktur der Verbindung 26.

(15:N12—C118 129 pm; 21:N1—C9 126 pm; 26:N2—C21 140 pm; siehe Tabellen II bis IV).

In allen Fällen liegt an der olefinischen Doppelbindung Z-Konfiguration in bezug auf das im Ring enthaltene Schwefelatom vor. Möglicherweise ist dies durch eine C—H···S-Wechselwirkung begünstigt. Die entsprechenden S···H-Abstände liegen mit 247 bis 268 pm durchaus im Bereich vergleichbarer Brückenbindungen.²⁰

Es fällt auf, daß in 21 die Bindung des Phosphoratoms mit dem endocyclischen

TABELLE II

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) der
 λ^3 -[1,3,4]Thiazaphospholidinmoleküle **15** und **15'**

S1-C17	174,5(4)	S1-C118	175,7(4)
P1-N11	175,3(3)	P1-C11	182,7(4)
P1-C17	182,1(4)	O1-C115	122,5(5)
N11-C115	140,3(5)	N11-C118	136,1(5)
N12-C117	138,6(6)	N12-C118	128,9(5)
C17-C18	134,5(6)	C18-C19	145,2(6)
C115-C116	143,1(7)	C116-C117	133,8(7)
S2-C27	174,8(4)	S2-C218	175,7(4)
P2-N21	176,0(3)	P2-C21	182,7(4)
P2-C27	182,0(4)	O2-C215	122,6(5)
N21-C215	139,6(5)	N21-C218	139,0(5)
N22-C217	133,4(7)	N22-C218	127,0(5)
C27-C28	134,5(6)	C28-C29	145,8(6)
C215-C216	143,0(7)	C216-C217	134,0(7)
C17-S1-C118	96,2(2)	N11-P1-C11	99,9(2)
N11-P1-C17	92,0(2)	C11-P1-C17	100,6(2)
P1-N11-C115	118,3(3)	P1-N11-C118	121,1(3)
C115-N11-C118	120,5(3)	C117-N12-C118	114,4(4)
S1-C17-P1	114,8(2)	S1-C17-C18	126,0(3)
P1-C17-C18	119,2(3)	C17-C18-C19	131,8(4)
O1-C115-N11	119,0(4)	O1-C115-C116	127,6(4)
N11-C115-C116	113,3(4)	S1-C118-N11	114,8(3)
S1-C118-N12	118,5(3)	N11-C118-N12	126,8(4)
C27-S2-C218	97,0(2)	N21-P2-C21	100,7(2)
N21-P2-C27	92,0(2)	C21-P2-C27	100,3(2)
P2-N21-C215	118,8(3)	P2-N21-C218	121,3(3)
C215-N21-C218	119,8(3)	C217-N22-C218	113,4(4)
S2-C27-P2	114,9(2)	S2-C27-C28	125,6(3)
P2-C27-C28	119,5(3)	C27-C28-C29	131,0(4)
O2-C215-N21	118,6(4)	O2-C215-C216	128,1(4)
N21-C215-C216	113,3(4)	S2-C218-N21	113,4(3)
S2-C218-N22	119,7(3)	N21-C218-N22	126,9(4)

TABELLE III

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des
Sulfids **21**

S1-C8	174,8(3)	S1-C9	176,1(3)
S2-P	192,4(1)	P-N2	168,1(3)
P-N3	162,9(3)	P-C8	180,4(3)
N1-C9	126,3(4)	N1-C10	146,4(5)
N2-C9	137,1(4)	N2-C12	147,7(5)
N3-C13	145,3(5)	N3-C15	145,8(7)

TABELLE III (*Fortsetzung*)

C6-C7	146,2(4)	C7-C8	133,5(5)
C10-C11	148,8(6)	C11-C12	146,4(5)
C13-C14	162,3(13)	C13-C14A	110,8(13)
C14-C14A	91,7(18)	C15-C16	113,1(19)
C15-C16A	141,7(12)	C16-C16A	131,7(22)
C8-S1-C9	96,8(1)	S2-P-N2	114,5(1)
S2-P-N3	113,4(1)	N2-P-N3	107,2(2)
S2-P-C8	116,0(1)	N2-P-C8	95,4(1)
N3-P-C8	108,8(2)	C9-N1-C10	116,6(3)
P-N2-C9	120,7(2)	P-N2-C12	121,0(2)
C9-N2-C12	118,1(3)	P-N3-C13	123,7(3)
P-N3-C15	118,3(2)	C13-N3-C15	117,9(4)
C1-C6-C7	117,7(3)	C5-C6-C7	124,6(3)
C6-C7-C8	131,0(3)	S1-C8-P	112,8(2)
S1-C8-C7	127,5(2)	P-C8-C7	119,7(2)
S1-C9-N1	117,6(2)	S1-C9-N2	114,2(2)
N1-C9-N2	128,1(3)	N1-C10-C11	113,6(4)
C10-C11-C12	111,7(3)	N2-C12-C11	110,8(3)
N3-C13-C14	106,3(6)	N3-C13-C14A	139,0(9)
N3-C15-C16	136,9(11)	N3-C15-C16A	116,5(6)

TABELLE IV
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) des
Sulfids 26

S1-C7	178,0(2)	S1-C21	174,4(3)
S2-P	192,37(9)	P-N1	171,1(2)
P-C1	181,9(2)	P-C7	182,2(2)
N1-C15	141,0(5)	N1-C21	139,1(3)
N2-C20	140,4(3)	N2-C21	129,6(3)
C7-C8	131,6(4)	C8-C9	146,3(4)
C15-C20	140,1(3)		
C7-S1-C21	94,6(1)	S2-P-N1	115,10(7)
S2-P-C1	116,31(8)	S2-P-C7	117,07(8)
N1-P-C1	106,3(1)	N1-P-C7	93,80(9)
C1-P-C7	105,5(1)	P-N1-C15	135,9(2)
P-N1-C21	118,8(2)	C15-N1-C21	105,3(2)
C20-N2-C21	104,1(2)	S1-C7-P	112,9(1)
S1-C7-C8	125,2(2)	P-C7-C8	121,9(2)
C7-C8-C9	128,1(2)	N1-C15-C16	132,5(2)
N1-C15-C20	104,6(2)	C16-C15-C20	122,9(2)
N2-C20-C15	111,3(2)	N2-C20-C19	129,8(2)
C15-C20-C19	118,9(2)	S1-C21-N1	116,8(2)
S1-C21-N2	128,3(2)	N1-C21-N2	114,9(2)

TABELLE V

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)* der Nichtwasserstoffatome der beiden kristallographisch unabhängigen $\lambda^3\text{-}[1,3,4]\text{Thiazaphospholidinmoleküle 15 und 15'}$

15					15'				
Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq	Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	7401,2(8)	1994,0(6)	3604(1)	50,8(5)	S2	2605(1)	1852,0(6)	1519(1)	53,5(5)
P1	7221,7(8)	185,6(6)	3887,9(7)	36,0(4)	P2	2778,2(8)	3663,5(6)	1240,5(8)	35,9(4)
O1	5202(2)	-304(2)	4012(2)	55(1)	O2	4816(2)	4153(2)	1174(2)	51(1)
N11	6157(2)	811(2)	3864(2)	34(1)	N21	3852(2)	3039(2)	1271(2)	33(1)
N12	5480(3)	2153(2)	3709(2)	46(1)	N22	4510(3)	1684(2)	1365(3)	27(1)
C11	6980(3)	-146(2)	2680(3)	36(1)	C21	2988(3)	3997(2)	2446(3)	35(1)
C12	7768(4)	-577(3)	2401(3)	50(2)	C22	2199(3)	4454(2)	2684(3)	47(2)
C13	7663(5)	-869(3)	1528(4)	64(2)	C23	2286(4)	4743(3)	3572(4)	57(2)
C14	6775(6)	-755(3)	898(4)	73(3)	C24	3143(5)	4605(3)	4224(4)	64(2)
C15	5994(4)	-334(3)	1165(4)	66(2)	C25	3936(4)	4168(3)	3997(4)	63(2)
C16	6093(3)	-33(3)	2044(3)	47(2)	C26	3856(3)	3864(3)	3116(3)	47(2)
C17	8040(3)	1065(2)	3838(3)	35(1)	C27	1963(3)	2782(2)	1284(3)	35(2)
C18	9051(3)	953(3)	3965(3)	38(2)	C28	951(3)	2887(3)	1162(3)	38(2)
C19	9877(3)	1516(3)	3918(3)	37(2)	C29	142(3)	2317(3)	1250(3)	38(2)
C110	9770(3)	2332(3)	3659(3)	47(2)	C210	265(4)	1504(3)	1507(3)	49(2)
C111	10599(4)	2815(3)	3646(3)	55(2)	C211	-546(4)	1019(3)	1606(3)	51(2)
C112	11566(4)	2502(3)	3887(3)	61(2)	C212	-1504(4)	1339(3)	1435(3)	54(2)
C113	11688(4)	1694(3)	4136(4)	61(2)	C213	-1652(4)	2134(3)	1177(4)	65(2)
C114	10870(3)	1203(3)	4156(3)	50(2)	C214	-846(3)	2627(3)	1086(3)	53(2)
C115	5239(3)	442(3)	3954(3)	43(2)	C215	4773(3)	3405(3)	1201(3)	40(2)
C116	4432(4)	1014(3)	3946(3)	51(2)	C216	5566(3)	2828(3)	1176(3)	49(2)
C117	4566(3)	1812(3)	3817(3)	49(2)	C217	5379(4)	2030(3)	1257(3)	57(2)
C118	6207(3)	1633(3)	3738(3)	39(2)	C218	3800(3)	2196(3)	1369(3)	41(2)

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

TABELLE VI

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)* der Nichtwasserstoffatome der beiden Sulfide 21 und 26

21**					26				
Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq	Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	7405(1)	7693(1)	3004(1)	64(1)	S1	4201,9(3)	4328,2(8)	337,1(3)	51,2(3)
S2	7179(1)	8826(1)	112(1)	70(1)	S2	3275,8(3)	1965,8(8)	-1938,2(3)	50,0(3)
P	5983(1)	8320(1)	984(1)	55(1)	P	3758,1(2)	3524,8(8)	-1284,2(3)	38,1(2)
N1	6441(4)	9040(2)	3684(2)	73(1)	N1	4402,9(7)	2845(2)	-745(1)	41,0(7)

TABELLE VI (Fortsetzung)

N2	5786(3)	8906(2)	1939(2)	60(1)	N2	5111,1(8)	2661(3)	375(1)	47,4(8)
N3	4102(4)	8013(2)	424(2)	77(1)	C1	3858(1)	5357(3)	-1714(1)	37(1)
C1	8704(4)	5504(2)	1083(3)	65(1)	C2	4173(1)	5105(4)	-2219(2)	50(1)
C2	9451(5)	4773(2)	1423(3)	78(2)	C3	4241(1)	6677(4)	-2566(2)	65(1)
C3	9843(5)	4611(2)	2415(3)	78(2)	C4	3690(1)	7495(4)	-2969(2)	68(1)
C4	9538(5)	5176(2)	3070(3)	75(1)	C5	3384(1)	7753(4)	-2457(2)	65(1)
C5	8799(5)	5904(2)	2737(2)	67(1)	C6	3308(1)	6191(3)	-2117(2)	49(1)
C6	8363(4)	6087(2)	1731(2)	55(1)	C7	3602(1)	4154(3)	-494(1)	38,8(8)
C7	7506(4)	6833(2)	1307(2)	57(1)	C8	3094(1)	4449(3)	-556(1)	45(1)
C8	7063(4)	7497(2)	1738(2)	53(1)	C9	2910(1)	5067(3)	10(1)	43(1)
C9	6446(4)	8661(2)	2895(2)	56(1)	C10	3208(1)	6208(3)	516(1)	52(1)
C10	5646(6)	9846(3)	3574(3)	92(2)	C11	3026(1)	6769(4)	1051(2)	61(1)
C11	5660(6)	10256(2)	2623(3)	86(2)	C12	2553(1)	6166(4)	1086(2)	70(2)
C12	5008(6)	9723(2)	1774(3)	86(2)	C13	2244(1)	5041(4)	585(2)	65(1)
C13	3338(7)	8162(4)	-616(3)	149(3)	C14	2419(1)	4527(3)	38(2)	54(1)
C14	2932(14)	7272(7)	-1127(8)	120(4)	C15	4813(1)	1927(3)	-859(1)	41(1)
C14A	2772(15)	7812(8)	-1295(9)	132(4)	C16	4835(1)	1203(3)	-1477(1)	54(1)
C15	3094(6)	7598(4)	1006(4)	129(3)	C17	5314(1)	392(3)	-1389(2)	61(1)
C16	1952(21)	7186(12)	856(14)	232(8)	C18	5749(1)	289(3)	-703(2)	63(1)
C16A	1497(13)	7941(7)	984(8)	112(3)	C19	5718(1)	994(4)	-83(2)	57(1)
					C20	5244(1)	1839(3)	-159(1)	45(1)
					C21	4620(1)	3217(3)	7(1)	41(1)

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

** Aufgrund von Fehlordnung wurden die Atome C14, C14A, C16, C16A und die entsprechenden H-Atome mit einem Besetzungs faktor von 0,5 verfeinert.

Stickstoffatom (168,1 pm) um 7,2 bzw. 7,9 pm kürzer ist als jene von **15** (175,3 pm) bzw. **15'** (176,0 pm). Eine Verkürzung dieser P—N-Bindung ist wegen des geringeren Kovalenzradius des λ^5 -Phosphors zu erwarten. Die um 5,2 pm kürzere Bindungslänge dieses Phosphoratoms zum exocyclischen Stickstoff der Dimethylaminogruppe (162,9 pm) deutet auf partiellen Doppelbindungscharakter in dieser Bindung hin.

In Tabelle V sind die Ortskoordinaten und die isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter von **15** und **15'** zusammengestellt; die entsprechenden Daten von **21** und **26** findet man in Tabelle VI. Tabelle VII enthält die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse von **15**, **21** und **26**.

NMR-SPEKTREN DER λ^3 -[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE, DER [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINSULFIDE UND -OXIDE

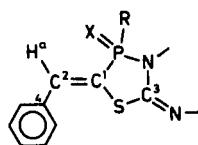
Ausgewählte ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Parameter der λ^3 -[1,3,4]Thiazaphospholidine, der zugehörigen Sulfide und Oxide sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

TABELLE VII
Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von 15, 21 und 26

	15	21	26
Summenformel: Molmasse	$C_{16}H_{21}N_2OPS_2$; 336,4	$C_{16}H_{21}N_2PS_2$; 351,5	$C_{16}H_{21}N_2PS_2$; 396,5
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n (Nr. 14a [13])	monoklin, P2 ₁ /c (Nr. 14 [13])	monoklin, C2/c (Nr. 15 [13])
Formeleinheiten pro Zelle	8	4	8
Gitterkonstanten	$a=1342.8(3)$ pm, $b=1636.1(1)$ pm, $c=1475.2(1)$ pm, $\beta=101.7(1)^\circ$	$a=818.8(2)$ pm, $b=1639.2(4)$ pm, $c=1393.6(3)$ pm, $\beta=103.9(2)^\circ$	$a=2626.0(3)$ pm, $b=839.2(1)$ pm, $c=1955.3(2)$ pm, $\beta=112.7(1)^\circ$
Zellvolumen	3173 \AA^3	1815 \AA^3	3974 \AA^3
Berechnete Dichte	1.35 g cm^{-3}	1.29 g cm^{-3}	1.29 g cm^{-3}
Meßgerät	Vierkreis-Diffraktometer CAD4	Siemens R3m/V	Vierkreis-Diffraktometer P3 (Siemens)
Strahlung	MoK _α (Graphit-Monochromator)	MoK _α (Graphit-Monochromator)	dto.
MeldeTemperatur	20°C	20°C	20°C
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	3.0 cm ⁻¹	3.7 cm ⁻¹	3.6 cm ⁻¹
F(000)	1400.00	744	1664.00
Melzbereich: scan-Modus	1.5° < θ < 23°, ϑ -scans	2.0° < θ < 27°, ϑ -scans	1.5° < θ < 27.5°, ϑ -scans
Anzahl der Reflexe			
Gemessen	4811	4569	5261
unabhängig	4398	3993	4557
beobachtet	3100 ($F > 4\sigma(F)$)	2951 ($F > 4\sigma(F)$)	2942 ($F > 4\sigma(F)$)
Strukturlösung	Direkte Methoden [14]	dto.	dto.
Verfeinerung	Meth. d. kleinsten Fehlerquadrate	dto.	dto.
Nichtwasserstoffatome	mit anisotropen Temp. fakt. berechnet	dto.	dto.
Wasserstoffatome	frei verfeinert u. mit isotropen Temp. fakt. berechnet	"riding model" mit isotropen Temp. fakt.	frei verfeinert u. mit isotropen Temp. fakt.
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL [14], PLATON [16], SCHAKAL [17]	SHELXTL [14]	SHELXTL [14], PLATON [16], SCHAKAL [17]
Atomformfaktoren	[18,19]	dto.	dto.
$R = \sum F_{\text{o}} - F_{\text{c}} / \sum F_{\text{o}} $	0.045	0.06	0.04
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma^2(F)$	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$	$w = 1/\sigma^2(F)$
$R_{\text{w}} = (\sum w F_{\text{o}} - F_{\text{c}})^2 / \sum w F_{\text{o}} ^2$	0.035	0.06	0.024

TABELLE VIII

Charakteristische NMR-Daten der λ^3 -[1,3,4]Thiazaphospholidine **6**, **7**, **11–13** und **15–19**, der Sulfide **20–26** sowie der Oxide **27–30** in CDCl_3 bei 300 K



Verbindung	Nr.	δ/ppm						$^3J/\text{Hz}; n = 1 - 3$				
		P	C^1	C^2	C^3	C^4	H ^a	PC ¹	PC ²	PC ³	PC ⁴	PH ^a
$\lambda^3\text{P}$ und $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	6	97,2	132,3	131,1	158,7	137,1	6,80	25,2	43,2	15,8	12,8	15,0
	7	78,0	138,1	131,6	169,8	135,6	6,58	34,1	41,5	14,0	13,1	15,8
	11	107,2	131,7	129,1	159,0	136,4	6,69	26,4	42,1	15,0	13,1	15,5
	12	113,8	126,0 ^b	133,8	163,8	135,6	6,92	29,5	41,8	10,1	10,5	12,9
$\text{R} = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	13	76,4	136,5	135,4	160,2	136,1	7,02	25,9	43,3	11,1	13,1	16,1
	18	95,0	130,0	131,1	158,1	136,2	6,85	25,0	42,4	15,6	13,0	15,2
	19	73,9	135,5	135,0	159,7	135,6	7,15	24,6	43,3	11,1	13,2	12,8
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	15	79,6	123,8 ^b	134,4	162,4	134,8	6,99	24,8	43,5	10,0	13,2	15,8
	16	44,6	137,2	134,9	162,2	α	α	28,6	43,2	10,4	α	α
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2$	17	61,7	133,3	133,8	162,0	136,3	7,06	28,4	39,9	11,0	10,1	17,0
$\text{X} = \text{S}$ und $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	20	75,8	124,7	135,1	148,4	131,6	6,97	113,0	19,3	21,8	11,6	34,3
	21	78,0	125,0	135,1	148,6	130,7	7,18	110,5	19,9	16,6	11,4	23,6
	22	78,1	120,8 ^b	133,9	156,9	134,9	7,25	124,7	19,8	14,7	10,0	23,0
	23	58,8	128,5	134,2	151,0	α	α	115,5	20,1	18,7	α	α
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	24	77,9	120,9 ^b	134,1	159,3	α	7,26	90,8	19,0	15,0	α	22,9
	25	57,5	128,2	133,9	152,6	α	α	89,4	19,4	14,4	α	α
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_3\text{I}_2$	26	76,4	125,7	133,9	152,9	α	α	76,8	18,1	12,1	α	α
$\text{X} = \text{O}$ und $\text{R} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	27	29,6	121,3	135,0	147,6	131,2	7,06	141,3	18,4	27,3	8,4	20,4
	28	31,1	121,5	134,8	147,3	130,1	6,86	138,5	18,9	22,2	8,1	21,0
	29	16,7	124,1	133,9	150,4	α	α	148,5	19,0	30,6	α	α
	30	38,7	127,2 ^b	133,9	159,0	139,2	7,27	134,9	17,9	14,0	10,6	20,1

α: kann nicht zugeordnet werden

b: $\delta(^{13}\text{C} = \text{O})/J(\text{PC})$: 12 164,9/9,9; 15 167,1/10,5; 22 160,5/2,2 24 160,1/2,3; 30 160,6/1,4.

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der λ^3 -Phospholidine liegen verglichen mit den entsprechenden Sulfiden bzw. Oxiden bei tieferem Feld, wobei letztere—27 bis 30—das ^{31}P -Hochfeldverschiebungsende bilden. Die ^{31}P -Linien von **16** (44,6 ppm), **25** (57,5 ppm) und des Oxids **29** (16,7 ppm) sind innerhalb ihrer Verbindungsklasse jeweils mit deutlichem Abstand am weitesten nach höheren Feldstärken verschoben. Dies könnte durch Aromaten-Ringstromeffekte der weitgehend planar angeordneten Ringsysteme—abgesehen von der am P-Atom direkt gebundenen Phenylgruppe—dieser drei Benzimidazo-Verbindungen mitverursacht sein (siehe Röntgenstrukturanalyse von **26**). In abgeschwächter Form zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -

Werte der endocyclischen Kohlenstoffatome C¹ und C³ der drei Verbindungstypen (λ^3P ; P=S; P=O; Bezeichnung der Atome siehe Tabelle VIII) denselben Trend wie $\delta^{31}P$, während bei $\delta^{13}C^2$ nur geringfügige Schwankungen zu beobachten sind.

Die Kopplungskonstante $^1J(PC^1)$ ist bei den λ^3P -Fünfringen etwa um einen Faktor 4 kleiner als bei den Sulfiden, die ihrerseits um ca. 30–40 Hz kleinere Beträge als die Oxide aufweisen (vgl. l.c.^{1,11}). Die geminale Ringkopplungskonstante $^2J(PC^3)$ variiert tendenziell ähnlich mit einem Maximum von 30,6 Hz beim Sulfid **29**. Dagegen sind bei allen λ^3P -Ringen (**6**, **7**, **11–13** und **15–19**) die geminalen Kopplungen des Phosphoratoms mit dem exocyclischen Ethenylkohlenstoffatom C² nahezu doppelt so groß als jene von P mit C¹ über eine Bindung.

Bei den in Tabelle VIII aufgelisteten Verbindungen sind das Wasserstoffatom H^a und der endocyclische Schwefel ausnahmslos trans-ständig. Dies belegen neben den Molekülstrukturen von **15**, **21** und **26** die Beträge der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(PH^a)$ und $^3J(PC^4)$; erstere liegt jeweils im cis-Wertebereich,^{3,11,15} letztere im trans-Bereich^{11,12} der beiden Kopplungskonstanten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen die Spektrometer AM200 und AC250 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}P$ beziehen sich auf 85% wäßrige H₃PO₄ als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen δ^1H und $\delta^{13}C$ auf Tetramethylsilan. Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern 283, 883 und 684 der Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente das Spektrometer der Fa. Varian, Modell MAT 711.

Phenylethynyl-phosphonigsäure-bis(diethylamid), 1: Zu 4,9 g (0,20 mol) Magnesiumspänen in 100 ml Tetrahydrofuran werden langsam und unter Röhren 16,4 ml (0,22 mol) Bromethan in weiteren 100 ml Tetrahydrofuran so dosiert zugesetzt, daß das Reaktionsgemisch schwach siedet. Nach Beendigung der Reaktion wird 30 Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend läßt man langsam 22,0 ml (0,20 mol) Phenylacetylen in 100 ml Tetrahydrofuran zutropfen. Ethan entweicht. Man kühlst mit Eiswasser und versetzt mit 34,1 ml (0,16 mol) Bis(diethylamino)-chlor-phosphan, das in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst ist. Nach 12 Stunden werden die ausgefallenen Salze mittels einer Fritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. durch Destillation entfernt und der Rückstand mit 200 ml *n*-Pentan versetzt. Es scheiden sich weitere Salze und harzige Nebenprodukte ab, die wieder durch Filtration abgetrennt werden. Anschließend wird *n*-Pentan abdestilliert und **1** durch Destillation gereinigt. Die klare viskose Flüssigkeit siedet bei 145°C (1 Torr), bzw. bei 120°C (0,02 Torr).

Ausbeute: 22 g, d.s. 50% d. Th. C₁₆H₂₅N₂P (276,36). Ber.: C, 69,54; H, 9,12; N, 10,14. Gef.: C, 69,59; H, 9,09; N, 10,39%. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV (Proben-temperatur 310 K); Fragment): 276; 37,9; M⁺ – 204; 100; (M – NEt₂)⁺ – 175; 23,7; P(NEt₂)₂⁺ – 72; 33,1; NEt₂⁺. Auszug aus dem IR Spektrum, Film zw. CsBr-Scheiben (in cm⁻¹): ν≡C 2155 m (vs: sehr stark; s: stark; m: mittel; w: schwach).⁷

Phenyl-phenylethynyl-phosphonigsäure-diethylamid, 2: Zu einer Lösung von 20,5 g (0,10 mol) Phenylacetylenmagnesiumbromid in 500 ml Tetrahydrofuran, hergestellt wie zur Synthese von **1**, läßt man langsam und unter Kühlung mit Eiswasser eine Lösung von 21,6 g (0,10 mol) Chlor-diethylamino-phenyl-phosphan⁵ in 200 ml THF tropfen. Nach 12 Stunden filtriert man von ausgefallenen Salzen ab, engt ein und versetzt mit 100 ml *n*-Pentan. Die flüssige Phase wird von anderen Produkten durch Filtration getrennt, das Filtrat durch Destillation von *n*-Pentan befreit und zurückbleibendes **2** durch Destillation i. Vak. gereinigt. Die hochviskose, klare Flüssigkeit siedet bei 135°C (0,06 Torr).

Ausbeute: 13,5 g, d.s. 50% d. Th. C₁₈H₂₀NP (281,33). Ber.: C, 76,85; H, 7,17; N, 4,99. Gef.: C, 76,51; H, 7,44; N, 5,33%. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 70 eV (295 K); Fragment): 281; 69; M⁺ – 209; 100; (M – NEt₂)⁺ – 207; 21,3 (M – H₂NEt₂)⁺ – 204; 12; (M – Ph)⁺ – 166; 53,9; PhPEt₂⁺ – 72; 16,6; NEt₂⁺. IR (cm⁻¹): ν≡C 2150 w.⁷

Cyclohexyl-phenylethynyl-phosphinigsäure-diethylamid, 3: Zu einer Lösung von 30,8 g (0,15 mol) Phenylacetylenmagnesiumbromid in 600 ml Tetrahydrofuran, hergestellt wie zur Synthese von 1, läßt man langsam und unter Kühlung mit Eiswasser eine Lösung von 21,1 g (0,10 mol) Chlor-diethylamino-cyclohexyl-phosphan⁵ zutropfen. Nach 12 Stunden wird auf die Hälfte eingeengt und mit 200 ml *n*-Pentan versetzt. Die ausgefallenen Salze und harzigen Nebenprodukte werden durch Filtration abgetrennt; *n*-Pentan wird durch Destillation aus dem Filtrat entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. 3 bildet eine klare, viskose Flüssigkeit, die im Verlauf von mehreren Monaten bei -30°C kristallin erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt unterhalb Zimmertemperatur. 3 siedet bei 123°C (0,01 Torr).

Ausbeute: 17,5 g, d.s. 60% d. Th. C₁₈H₂₆NP (287,38). Ber.: C, 75,22; H, 9,12; N, 4,87. Gef.: C, 74,87; H, 9,18; N, 4,96%. Auszug aus dem E. I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV (335 K); rel. Int. in % bei 70 eV (300 K); Fragment): 287; 31,3; 17,9; M⁺ - 204; 100; 100; (M - C₄H₁₁)⁺ - 133; 3,8; 35,3; (PhCCPH)⁺ - 102; 4,4; 15,6; PhC≡CH⁺ - 72; 7,4; 11,8; NEt₂⁺. IR (cm⁻¹): νC≡C 2145 m⁻¹.

Hex-1-yl-phenyl-phosphinigsäure-diethylamid, 4: Die Synthese erfolgt analog der von 2. Man tropft langsam zu einer Lösung von Hexinylmagnesiumbromid—aus 5,8 g (0,24 mol) Magnesium, 20 ml (0,27 mol) Ethylbromid und 28,7 ml (0,25 mol) Hexin hergestellt—in 250 ml Tetrahydrofuran eine Lösung von 53,0 g (0,25 mol) Chlor-diethylamino-phenyl-phosphan in 150 ml Tetrahydrofuran. Das Lösungsmittel wird durch Destillation entfernt, der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen, von Magnesiumsalzen und Nebenprodukten abfiltriert und der Rückstand destillativ aufgearbeitet. Siedepunkt: 120 - 125°C (1 Torr).

Ausbeute: 21,6 g, d.s. 33% d. Th. C₁₆H₂₄NP (261,34). Ber.: C, 73,53; H, 9,26; N, 5,36. Gef.: C, 71,33; H, 9,13; N, 5,64%. IR (cm⁻¹): νC≡C 2162 vs.⁷

Phenyl-trimethylsilylethynyl-phosphinigsäure-diethylamid, 5: Zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid aus 4,9 g (0,20 mol) Magnesium und 24 g (0,22 mol) Bromethan in 200 ml Diethylether wird langsam und unter Erhitzen bis zum Rückfluß eine Lösung von 25 ml (17,73 g = 0,18 mol) Trimethylsilylacetylen in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend erhitzt man 30 Minuten unter Rückfluß zum Sieden und setzt danach eine Lösung von 32,3 g (0,15 mol) Chlor-diethylamino-phenyl-phosphan in 100 ml Tetrahydrofuran zu. Es wird wieder zum Sieden erhitzt. Danach überläßt man das Reaktionsgemisch einige Stunden sich selbst. Es wird vom ausgefallenen Magnesiumhalogenid abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit 300 ml *n*-Pentan versetzt. Es scheiden sich harzige Nebenprodukte ab. Die überstehende Lösung wird durch eine dünne Schicht Kieselgel filtriert, *n*-Pentan aus dem Filtrat abdestilliert und das verbleibende Produkt durch Destillation gereinigt. Siedepunkt: ca. 95°C (5 · 10⁻³ Torr).

Ausbeute: 32 g, d.s. 65% d. Th. C₁₅H₂₄NPSi (277,42). Ber.: C, 64,94; H, 8,72; N, 5,05; Gef.: C, 62,75; H, 8,96; N, 4,98%. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 70 eV (295 K); Fragment): 277; 87,2; M⁺ - 262; 45; (M - CH₃)⁺ - 234; 12,8; (M - SiMe₃)⁺ - 205; 88,2; (M - NEt₂)⁺ - 200; 21,5; (M - Ph)⁺ - 166; 100; PhPEt₂⁺ - 85; 28,8; CSiMe₃⁺ - 73; 54; SiMe₃⁺/HNEt₂⁺. IR (cm⁻¹): νC≡C 2093 s/2068 m.

TABELLE IX
Darstellung und physikalische Daten der λ^3 -[1,3,4]Thiazaphospholidine 6, 7, 11-13, 15-17

Verb.	Reaktionspartner	Reakt.-temp./Druck	Isolierung	Sdp./Druck bzw. Fp.	Ausbeute
6	1 + N,N-Dimethylthioharnstoff	70°C/1-5 Torr	Destillation	150°C/0,02 Torr	65%
7	1 + Ethylthioharnstoff	120°C/5-10 Torr	Acetonitril/THF/ <i>n</i> -Pentan		33%
11	1 + 2-Mercapto-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, 8	70°C/1-5 Torr	Acetonitril	82,5-84°C	63%
12	1 + Thiouracil, 9	100°C/ca. 0,1 Torr	CHCl ₃ /Ether	90,5-92,5°C	30%
13	1 + 2-Mercaptobenzimidazol, 10	70-80°C/1-2 Torr	CHCl ₃ /Acetonitril	89-91°C	68%
15	2 + Thiouracil, 9	100-110°C/ca. 1 Torr	CHCl ₃ / <i>n</i> -Pentan	165-167°C	45%
16	2 + 2-Mercaptobenzimidazol, 10	120°C/ca. 1-5 Torr	CHCl ₃ /Acetonitril	161-163°C	60%
17	3 + 2-Mercaptobenzimidazol, 10	100-120°C/1-2 Torr	CHCl ₃ /Acetonitril	117-118°C	50%

(5-(Z)-Benzyliden-4-diethylamino-3-methyl-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methyl-amin, **6**—(2-(Z)-Benzyliden-5,6-dihydro-imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-3-yl)-diethyl-amin, **7**—(2-(Z)-Benzyliden-6,7-dihydro-5H-[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-3-yl)-diethyl-amin, **11**—2-(Z)-Benzyliden-3-diethylamino-2,3-dihydro-[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-5-on, **12**—(2-(Z)-Benzyliden-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-3-yl)-diethyl-amin, **13**—2-(Z)-Benzyliden-3-phenyl-2,3-dihydro-[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-5-on, **15**—2-(Z)-Benzyliden-3-phenyl-2,3-dihydro-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol, **16**—2-(Z)-Benzyliden-3-cyclohexyl-2,3-dihydro-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol, **17**: Aquimolare Mengen der Reaktionspartner in Tabelle IX werden innig gemischt und im Vakuum bei 1–10 Torr erwärmt. Die Reaktionstemperaturen sind ebenfalls in Tabelle IX angegeben. Wenn die Gesamtentwicklung beendet ist und keine Blasenbildung mehr beobachtet wird, wird **6** durch Destillation isoliert. **7** bildet ein Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren lässt. Es wird durch Waschen mit *n*-Pentan von Verunreinigungen befreit. In allen anderen Fällen wird das Reaktionsgemisch in dem in Tabelle IX zuerst angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Lösung wird gegebenenfalls durch Filtration von nicht umgesetzten Edukten und anderen Feststoffen befreit. Die Endprodukte werden durch Kristallisation, evtl. unter Zusatz von *n*-Pentan,

TABELLE X
Ergebnisse der Elementaranalysen der Verbindungen **6**, **7**, **11–13** und **15–31**

Verb.	Summenformel	Mol.-Gew.	Gef. (Ber.) in %		
			C	H	N
6	C ₁₅ H ₂₂ N ₃ PS	307,40	57,62 (58,60)	7,23 (7,22)	13,77 (13,67)
7	C ₁₅ H ₂₀ N ₃ PS	305,38	58,56 (59,00)	6,69 (6,60)	13,05 (13,76)
11	C ₁₆ H ₂₂ N ₃ PS	319,41	60,21 (60,17)	6,99 (6,97)	13,16 (13,16)
12	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ OPS	331,38	57,69 (57,99)	5,48 (5,35)	12,68 (12,68)
13	C ₁₅ H ₂₀ N ₃ PS	353,43	64,14 (64,57)	5,72 (5,70)	11,79 (11,89)
15	C ₁₅ H ₁₃ N ₂ OPS	336,35	64,27 (64,28)	3,88 (3,90)	8,46 (8,33)
16	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ PS	358,40	70,21 (70,38)	4,25 (4,22)	7,84 (7,82)
17	C ₂₁ H ₂₁ N ₂ PS	364,45	69,05 (69,21)	5,77 (5,81)	7,58 (7,69)
18	C ₁₅ H ₂₀ N ₃ OPS	321,38	54,75 (56,06)	6,40 (6,24)	12,65 (13,07)
19	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ OPS	367,41	61,29 (62,11)	4,95 (4,94)	11,43 (11,44)
20	C ₁₅ H ₂₂ N ₃ PS ₂	339,46	53,08 (53,07)	6,54 (6,53)	12,31 (12,38)
21	C ₁₅ H ₂₂ N ₃ PS ₂	351,47	54,51 (54,68)	6,50 (6,31)	11,89 (11,96)
22	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ OPS ₂	363,44	52,69 (52,88)	5,00 (4,99)	11,48 (11,56)
23	C ₁₅ H ₂₀ N ₃ PS ₂	385,49	58,67 (59,20)	5,14 (5,23)	10,86 (10,90)
24	C ₁₈ H ₁₃ N ₂ OPS ₂	368,42	55,28 (55,45)	3,40 (3,36)	7,19 (7,16)
25	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ PS ₂	390,47	64,29 (64,60)	3,85 (3,87)	7,09 (7,17)
26	C ₂₁ H ₂₁ N ₂ PS ₂	396,51	63,59 (63,61)	5,53 (5,34)	6,74 (7,06)
27	C ₁₅ H ₂₂ N ₃ OPS	323,40	55,19 (55,71)	6,84 (6,86)	13,02 (12,99)
28	C ₁₆ H ₂₂ N ₃ OPS	335,41	56,82 (57,30)	6,55 (6,61)	12,40 (12,53)
29	C ₁₉ H ₂₀ N ₃ OPS	369,42	61,57 (61,77)	5,45 (5,46)	11,28 (11,37)
30	C ₁₈ H ₁₃ N ₂ O ₂ PS	352,35	-	-	-
31	C ₂₅ H ₂₀ Cl ₄ N ₃ O ₂ PS	599,29	49,87 (50,11)	3,36 (3,36)	6,88 (7,01)

Ether oder Acetonitril, wie in Tabelle IX vermerkt, gewonnen. **17** fällt in Gegenwart von CHCl_3 im Lösungsmittel in Form chloroformhaltiger Kristalle an. Der Siedepunkt von **6** bzw. die Schmelzpunkte von **11–13** und **15–17** sind in Tabelle IX, die Ergebnisse der Elementaranalysen in Tabelle X verzeichnet. IR (cm^{-1}): $\nu\text{C}=\text{N}$: **6** 1635 vs; **11** 1635 m/1613 m; $\nu\text{C}=\text{O}$: **12** 1665 vs; **15** 1666 vs. E.I.-Massenspektren siehe Tabelle XII.⁷

(*5*-(*Z*)-Benzyliden-3-methyl-4-morpholin-4-yl-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methyl-amin, **18**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-morpholin-4-yl-2,3-dihydro-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol; **19**: Die Verbindungen **6** bzw. **13** werden in einem Zweihalskolben unter Rückfluß mit der 10fach molaren Menge Morpholin 12 Stunden erhitzt. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges Morpholin i. Vak. entfernt. **18** wird in wenig Ether aufgenommen, die Lösung mehrfach mit *n*-Pentan gewaschen und bei -30°C auskristallisiert. **19** wird mit Acetonitril aufgenommen und durch Einengen der Lösung gewonnen. Die Ausbeuten sind wegen auftretender Nebenreaktionen gering und betragen bei **18** etwa 5%, bei **19** 18%. **18** schmilzt oberhalb Zimmertemperatur. **19** bei 129 – 130°C . Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind in Tabelle X verzeichnet. IR⁷: E.I.-Massenspektren siehe Tabelle XII.

(*5*-(*Z*)-Benzyliden-4-diethylamino-3-methyl-4-thioxo-4 λ^5 -[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methyl-amin, **20**—(2-(*Z*)-Benzyliden-3-thioxo-2,3,6,7-tetrahydro-5H-3 λ^5 -[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-3-yl)-diethyl-amin, **21**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-diethylamino-3-thioxo-2,3-dihydro-3 λ^5 -[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-5-on, **22**—(2-(*Z*)-Benzyliden-3-thioxo-2,3-dihydro-3 λ^5 -benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphospholo-3-yl)-diethyl-amin, **23**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-phenyl-3-thioxo-2,3-dihydro-3 λ^5 -[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-5-on, **24**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-phenyl-2,3-dihydro-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-3-sulfid, **25**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-cyclohexyl-2,3-dihydro-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-3-sulfid, **26**: Die Phosphor(III)-Verbindungen **6** bzw. **11–13** und **15–17** werden mit der äquimolaren Menge elementaren Schwefels innig vermischt. Das Gemisch wird unter Rühren auf 120°C erhitzt und nach dem Erkalten in Acetonitril (im Falle der Darstellung von **23** in CHCl_3) gelöst. Die Lösung wird unter Abtrennung von Schwefel und anderen Feststoffen durch Al_2O_3 filtriert, das Filtrat stark eingeengt und gegebenenfalls mit dem in Tabelle XI in der Spalte "Isolierung" nach dem Doppelstrich vermerkten Lösungsmitteln versetzt. Bei niedrigen Temperaturen scheiden sich die Verbindungen **20–26** ab. Es wird aus den zuletzt genannten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen umkristallisiert. Die Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tabelle XI, die Ergebnisse der

TABELLE XI
Löslichkeitsverhalten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der
Verbindungen **20–30**

Ver- bindung	Isolierung/Löslichkeit	Fp. in $^\circ\text{C}$	Ausbeute in %
20	Acetonitril//Ether/ <i>n</i> -Pentan	56,0–58,5	53
21	Acetonitril//Ether	148,5–149,0	62
22	Acetonitril	140,0–141,0	62
23	CHCl_3 /Acetonitril	124,0–125,0	78
24	Acetonitril	193,0–195,0	40
25	Acetonitril//THF/Ether	173,5–174,5	68
26	Acetonitril//THF/ <i>n</i> -Pentan	133,0–135,0	69
27	CHCl_3 /Ether/ <i>n</i> -Pentan	87,0	62
28	CHCl_3 /Ether/ <i>n</i> -Pentan	137,0–137,5	33
29	CHCl_3 /Ether/ <i>n</i> -Pentan	119,0–120,0	22
30	CHCl_3 /Ether/ <i>n</i> -Pentan	– ^a	73 ^b

^a zersetzt sich beim Trocknen

^b lösungsmittelhaltig

TABELLE XII

Mol- und Basispeak im E.I.-Massenspektrum der [1,3,4]Thiazaphospholidine
6, **7**, **11–13**, **15–17** und **19** sowie der Sulfide **20–26** und der
 Oxide **27–29** bei 70 eV⁷

Ver- bindung	Probentemp. in K	Molpeak		Basispeak	
		m/e	Int. %	m/e	Fragment
6	310	307	29	72	NEt ₂ ⁺
7	345	305	24	233	(M - NEt ₂) ⁺
11	360	319	24	247	(M - NEt ₂) ⁺
12	450	331	9	72	NEt ₂ ⁺
13	355	353	59	281	(M - NEt ₂) ⁺
15	390	336	100	336	M ⁺
16	385	358	100	358	M ⁺
17	380	364	62	282	(M - C ₆ H ₁₁) ⁺
19	390	367	100	367	M ⁺
20	345	339	19	134	(PhCH=C=S) ⁺
21	390	351	45	247	(M - NEt ₂ - S) ⁺
22	380	363	12	72	NEt ₂ ⁺
23	390	385	42	281	(M - NEt ₂ - S) ⁺
24	430	368	88	134	(PhCH=C=S) ⁺
25	440	390	100	390	M ⁺
26	395	396	46	281	(M - S - C ₆ H ₁₁) ⁺
27	345	323	33	134	(PhCH=C=S) ⁺
28	375	335	100	335	M ⁺
29	385	369	100	369	M ⁺

Elementaranalysen in Tabelle X zusammengefaßt. IR (cm⁻¹) νC≡N: **20** 1651 vs; **21** 1628 s; νC=O: **22** 1691 vs; **24** 1687 vs. E.I.-Massenspektren siehe Tabelle XII.⁷

(*S*-(*Z*)-Benzyliden-4-diethylamino-3-methyl-4-oxo-4λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholidin-2-yliden)-methyl-amin, **27**—(2-(*Z*)-Benzyliden-3-oxo-2,3,6,7-tetrahydro-5H-3λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-3-yl)-diethyl-amin, **28**—(2-(*Z*)-Benzyliden-3-oxo-2,3-dihydro-3λ⁵-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-3-yl)-diethyl-amin, **29**—2-(*Z*)-Benzyliden-3-oxo-3-phenyl-2,3-dihydro-3λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholo[3,2-*a*]pyrimidin-5-on, **30**: Äquimolare Mengen der Phosphor(III)-Verbindungen **6**, **11**, **13** bzw. **15** und *t*-Butylhydroperoxid, beide in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ gelöst, werden bei Temperaturen zwischen –30° und 0°C (**27**, **28**, **30**) bzw. bei Zimmertemperatur (**29**) zur Reaktion gebracht. Nach einigen Stunden wird die Lösung an Al₂O₃ gereinigt. Gegebenenfalls wird eingeeengt und das Reaktionsprodukt durch Zusatz von *n*-Pantan und Ether zur Kristallisation gebracht. **30** zersetzt sich beim Trocknen. Ausbeuten s. Tabelle XI, Ergebnisse der Elementaranalysen s. Tabelle X. IR (cm⁻¹): νC≡N: **27** 1656 m; **28** 1632 vs. E.I.-Massenspektren siehe Tabelle XII.⁷

(2'-(*Z*)-Benzyliden- 4,5,6,7-tetrachlor-2λ⁵-spiro[benzo[1,3,2]dioxaphosphol-2,3'-benzo[4,5]imidazo[2,1-*b*][1,3,4]thiazaphosphol-2-yl]-diethyl-amin, **31**: Eine Lösung von 1,8 g (5 mmol) **13** in 10 ml Dichlormethan wird auf –30°C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,2 g (5 mmol) *o*-Chloranil in 20 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun. Sie wird im Verlaufe von 2–3 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in warmem Tetrahydrofuran gelöst, die Lösung bis zum Auftreten einer Trübung mit Ether versetzt und anschließend abgekühlt. **31** scheidet sich ab und wird aus Acetonitril umkristallisiert. Fp. 196–200°C.

Ausbeute: 0,1 g, d.s. 3% d. Th. Analyse s. Tabelle X. ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): –39,5 ppm (s). Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV (455 K); rel. Int. in % bei 70 eV (450 K); Fragment): 599; 75,8; 48,8; M⁺ – 527; 100; 100; (M – NEt₂)⁺ – 369; 16,6; 15,4; (M – OC₆Cl₄)⁺

– 281; 13,9; 51,6; ($M - O_2C_6Cl_4NEt_2$)⁺ – 276; –; 14,2; ($M - O_2C_6Cl_4Ph$)⁺ – 179; –; 25,8; ($C_6H_4N_2CPS$)⁺ – 134; –; 12,5; ($PhCHCS$)⁺.

DANK

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir NISSAN Chemical Co.; der eine von uns (K.B.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktoranden-Stipendium.

LITERATUR

1. E. Fluck und P. Kuhm, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **42**, 123 (1989).
2. E. Fluck und P. Kuhm, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 75 (1988).
3. G. Heckmann, E. Fluck und P. Kuhm, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 115 (1987).
4. E. Fluck und P. Kuhm, *Phosphorus and Sulfur*, **30**, 782 (1987).
5. W. Seidel und K. Issleib, *Z. anorg. allg. Chem.*, **325**, 113 (1963).
6. E. Fluck und G. Heckmann in: "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis," J. G. Verkade, L. D. Quin (Eds.), VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, 1987, p. 61.
7. Nähere Einzelheiten zu den IR- und Massenspektren können bei den Autoren angefordert werden.
8. R.-M. Lequan, M.-J. Pouet und M.-P. Simonnin, *Org. Magn. Res.*, **7**, 392 (1975).
9. W. Kuchen und K. Koch, *Z. anorg. allg. Chem.*, **394**, 74 (1972).
10. J. Svara, E. Fluck, J. J. Stezowski und A. Maier, *Z. anorg. allg. Chem.*, **545**, 47 (1987).
11. M. Duncan und M. J. Gallagher, *Org. Magn. Res.*, **15**, 37 (1981).
12. E. Öhler und E. Zbiral, *Monatsh. Chem.*, **115**, 493 (1984).
13. International Tables for Crystallography, Vol. A, T. Hahn (Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston (1983).
14. G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*: Release 4.0 for R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
15. W. G. Bentruide und W. N. Setzer, *J. Appl. Cryst.*, **6**, p. 365.
16. E. Keller, *Schakal-86*: A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).
17. A. L. Spek, *PLATON-89*; University of Utrecht (1989).
18. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321 (1968).
19. R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3175 (1965).
20. W. Mikenda, K. Mereiter und A. Preisinger, *Inorg. Chim. Acta*, **161**, 21 (1989); W. C. Hamilton und J. A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids," W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1968, p. 167.