

This article was downloaded by:

On: 30 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>

SYNTHESE SUBSTITUIERTER α -AMINO-CYCLOALKEN-PHOSPHONSÄUREDIESTER, NEUE 1.2-ADDITIONSREAKTIONEN AN EINEM CHINON-MONOIMIN

M. M. Sidky^a; M. F. Zayed^a; K. Praefcke^b; W. Wong-ng^c; S. C. Nyburg^c

^a Department of Chemistry, National Research Centre, Cairo-Dokki, Ägypten ^b Institut für Organische Chemie, C 3, Technischen Universität Berlin, Berlin, Deutschland ^c Department of Chemistry, Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto, Canada

To cite this Article Sidky, M. M. , Zayed, M. F. , Praefcke, K. , Wong-ng, W. and Nyburg, S. C.(1982) 'SYNTHESE SUBSTITUIERTER α -AMINO-CYCLOALKEN-PHOSPHONSÄUREDIESTER, NEUE 1.2-ADDITIONSREAKTIONEN AN EINEM CHINON-MONOIMIN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 13: 3, 319 — 326

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208081191

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208081191>

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.

SYNTHESE SUBSTITUIERTER α -AMINO- CYCLOALKEN-PHOSPHONSÄUREDIESTER, NEUE 1.2-ADDITIONSREAKTIONEN AN EINEM CHINON-MONOIMIN¹

M. M. SIDKY^{1a,*},† und M. F. ZAYED

Department of Chemistry, National Research Centre, Cairo-Dokki, Ägypten

K. PRAEFCKE^{1b,*},†

*Institut für Organische Chemie, C 3, Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Deutschland*

und

W. WONG-NG und S. C. NYBURG*

*Department of Chemistry, Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto,
Toronto M5S 1A1, Canada*

(Received March 22, 1982)

Dialkyl phosphites add in a 1.2 fashion to the carbon-nitrogen double bond in 1.4-naphthoquinone monobenzenesulfonimide under formation of the dialkyl α -amino-benzocyclohexenone phosphonates **3a-c**. Their structure elucidations are based on a x-ray analysis as well as on i.r., ¹H and ¹³C n.m.r. data.

1.4-Naphthochinon-monobenzolsulfonylimin liefert mit Phosphorigsäure-dialkylestern unter 1.2-Addition an die C=N-Doppelbindung substituierte α -Amino-benzocyclohexenon-phosphonsäuredialkylester **3a-c**. Ihre Konstitutionen basieren auf einer Röntgenstrukturanalyse sowie IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten.

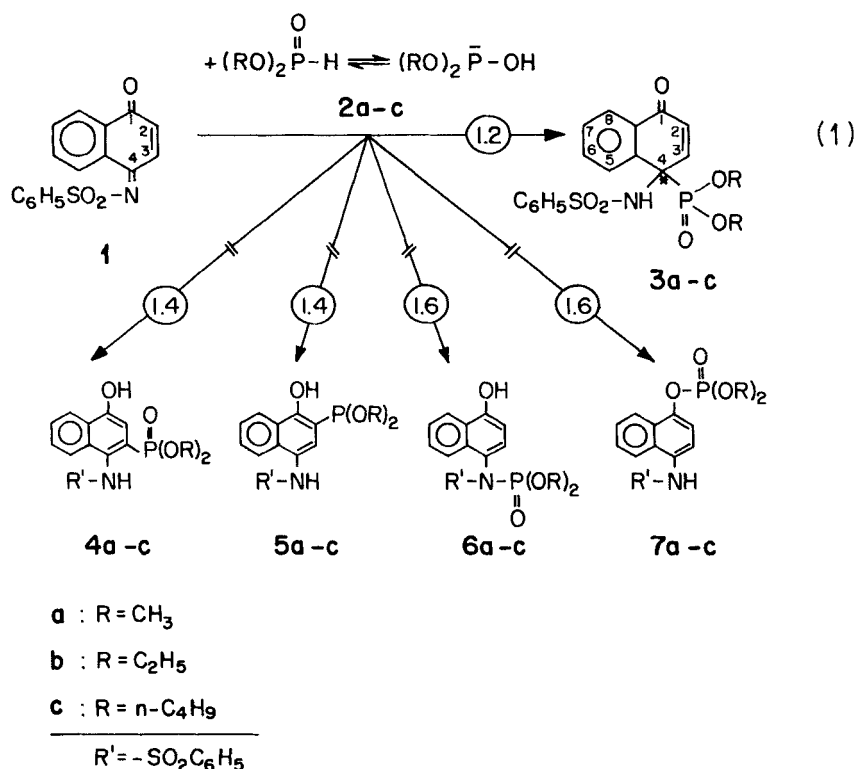
EINLEITUNG

Die Chemie der Chinon-mono- und -bis-imine beeindruckt besonders durch die Reaktionsvielfalt dieser Verbindungsklasse.²⁻⁴ Einen breiten Raum nehmen dabei Additionsreaktionen ein, von denen uns vor allem die des 1.2-, 1.4- und 1.6-Typs interessieren. Im Verlaufe der Arbeiten über Reaktionen von Phosphorigsäuredialkylestern mit Chinon-benzolsulfonyliminen des einen von uns (M. M. Sidky *et al.*), die zu 1.4- bzw. 1.6-Additions- und Reduktionsprodukten geführt haben,⁵ ist eine russische Mitteilung⁶ aufgefallen, welche 1.6-Additionsprodukte von Dialkyl-phosphiten an zwei 1.4-Naphthochinon-monobenzolsulfonylimine beschreibt.

Wiederholung und Erweiterung dieser Untersuchung durch uns hat ergeben, daß die vorgeschlagene Konstitution **7c** für eines der Reaktionsprodukte⁶ nicht zutrifft und es sich statt um eine 1.6- um eine 1.2-Addition von Phosphorigsäuredialkylestern an 1.4-Naphthochinon-monobenzolsulfonylimin handelt, wobei die Struktur eines 1.4-Naphthochinon-mono-N.P-ketals (**3**) entsteht (s. Schema 1).

* Author to whom all correspondence should be addressed.

† Herrn Prof. Dr. phil. Alexander Schönberg: Technische Universität Berlin; in Verehrung zum 90. Geburtstag gewidmet.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Naphthochinonimin **1** reagiert mit den drei verwendeten Phosphorsäuredialkylestern **2a-c** einheitlich zu den nahezu farblosen 1.2-Additionsprodukten **3a**, **b** bzw. **c** (s. Schema 1) in Ausbeuten von 64 bis 95%.

1.4- oder 1.6-Additionen von **2a-c** an **1** unter Bildung von α -Naphthol-Derivaten der Strukturen **4-7** treten *nicht* ein!

Der Beweis für die Konstitutionen der neuen α -Amino-cycloalken-phosphonsäurediester **3a-c** beruht auf der Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abbildungen 1 und 2 und Exp. Teil) sowie untereinander vergleichbaren spektroskopischen Daten von **3a-c** (IR, ¹H- und ¹³C-NMR).

Es sei hervorgehoben, daß in **3a** eine 2.94 Å lange, einen Fünfring bildende Wasserstoffbrückenbindung N—H $\cdots$ O=P vorliegt, die im Packungsdiagramm (Abbildung 2) eingetragen ist.

Der gleiche Strukturtyp für **3a**, **b** und **c** ergibt sich zwingend

(1) aus der gleichen IR-Carbonylbande bei 1665 bzw. 1670 cm⁻¹, die das α, β - α', β' -ungesättigte Carbonylsystem⁷ belegt,

(2) aus den gleichen, charakteristischen ¹H-NMR-Daten für die Protonen 5-H und 8-H als breite Dublett/Multipletts im Mittel bei $\delta_{\text{H}} = 7.62$ bzw. 8.05 mit Kopplungskonstanten von je $J_{\text{ortho}} \approx 8$ Hz sowie insbesondere aus den zwei Dubletts im Mittel bei $\delta_{\text{H}} = 6.63$ und 6.68, bei denen es sich vor allem wegen der Kopplungskonstanten von $J_{2,3} \approx 10.5$ Hz um die cis-fixierten, olefinischen Protonen 2-H und 3-H handelt und

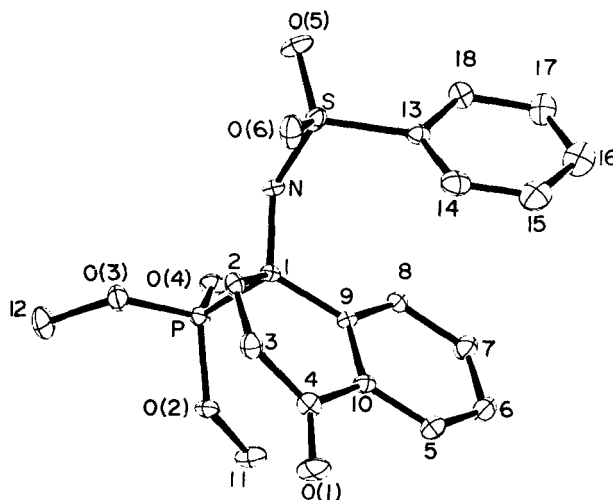


ABBILDUNG 1 ORTEP-Zeichnung von **3a** mit 20%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden (s. auch Tab. III und IV).

(3) aus den hinsichtlich chemischer Verschiebung, Multiplizität und CP-Kopplung gut übereinstimmenden ^{13}C -NMR-Daten der leicht erkennbaren Carbonyl- und quartären Kohlenstoffatome C-1 und C-4 als Dubletts zwischen $\delta_c = 183.15\text{--}183.51$ bzw. $\delta_c = 60.62\text{--}60.81$ mit J_{CP} -Werten von 5.4 Hz bzw. zwischen 141.8–142.7 Hz.

Diese Daten sind nicht mit den Strukturen **4–7** in Einklang zu bringen.

Im nicht-aromatischen Teil des 1,4-Naphthochinon-monoimins ist das Kohlenstoffatom C-4 die elektronenärmste Position dieses Ringes. Folglich greift der nucleophile Phosphor der Phosphorigsäuredialkylester **2a–c** nur hier an. Die P-C-Bindung

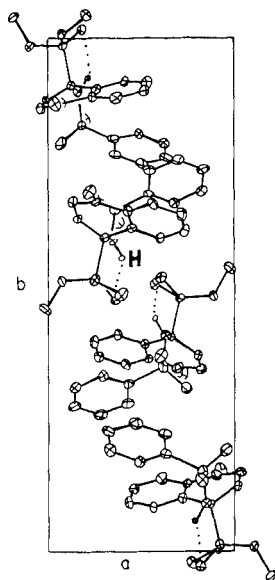


ABBILDUNG 2 Packungsdiagramm von **3a** mit eingetragener Wasserstoffbrücke $\text{N-H} \cdots \text{O(4)}$, vgl. Abbildung 1.

wird durch ethanolische Natriumhydroxid-Lösung bzw. durch Bleitetraacetat unter Bildung von **1** gespalten^{8a} (s. Exp. Teil).

Die Anlagerung von Phosphorigsäurediestern an Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen ist ein bewährtes Prinzip zur Darstellung vielfältig substituierter α -Amino-alkan-phosphonsäurediester.^{8b} Bei den hier vorgestellten Beispielen handelt es sich um neue 1.2-Additionsreaktionen an einem Chinon-monoimin. Im Unterschied zu häufig beschriebenen, system-typischen 1.4- und 1.6-Additionsreaktionen²⁻⁵ sind 1.2-Additionen an Chinonimine recht selten.²⁻⁴

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Wenn nicht anders angegeben Carl Zeiss Infrarot Spektrophotometer Modell UR 10.—Massenspektrum: Varian MAT 711/Spektrosystem 100 MS, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenezufuhr, Angabe der Verdampfungstemperatur in Klammern.—¹H-NMR-Spektren: Varian XL 100 bzw. Bruker WH 270; ¹³C-Spektrum: Varian CFT 20 Impulsspektrometer; für beide Tetramethylsilan als inneren Standard.—³¹P-NMR-Spektrum: Bruker SXP; ortho-Phosphorsäure als externer Standard.—Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.—Die Phosphorigsäure-dialkylester **2a-c** wurden vor Einsatz fraktioniert destilliert.

4-Benzolsulfonylamino-4-dimethylphosphonato-1-oxo-1,4-dihydro-naphthalin (3a): Eine Lösung aus 297 mg (1 mmol) 1,4-Naphthochinon-4-benzol-sulfonylimin⁹ (**1**), 110 mg (1 mmol) Phosphorigsäure-dimethyl-

TABELLE I

Positionsparameter ($\times 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren^a ($\times 10^2$) der Nicht-Wasserstoffatome

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	4029(1)	3490(0)	5782(1)	125(2)	16(0)	73(1)	-5(0)	40(1)	-11(0)
P	1976(1)	4877(0)	3056(1)	101(2)	11(0)	56(1)	2(0)	15(1)	0(0)
N	3495(4)	4092(1)	4904(3)	114(5)	13(1)	49(3)	4(1)	30(3)	2(1)
O(1)	322(4)	3480(2)	-625(3)	182(6)	32(1)	76(4)	-23(2)	-1(4)	-15(1)
O(2)	1375(3)	4966(1)	1426(2)	113(4)	16(1)	53(3)	-3(1)	5(3)	5(1)
O(3)	284(3)	4900(1)	3373(3)	125(5)	15(1)	111(3)	12(1)	53(3)	4(1)
O(4)	3343(3)	5252(1)	3888(2)	130(5)	13(0)	72(3)	-5(1)	0(3)	-5(1)
O(5)	4682(4)	3666(1)	7220(3)	227(7)	28(1)	55(3)	-23(2)	54(4)	-11(1)
O(6)	2606(4)	3115(1)	5311(4)	148(5)	20(1)	170(5)	6(2)	55(4)	-22(1)
C(1)	2585(4)	4113(1)	3368(3)	85(5)	11(1)	54(3)	1(1)	18(3)	0(1)
C(2)	970(4)	3772(2)	2928(4)	88(6)	13(1)	88(4)	-1(2)	26(4)	2(1)
C(3)	294(5)	3535(2)	1668(4)	101(6)	15(1)	105(5)	-8(2)	26(4)	-6(1)
C(4)	1098(5)	3577(2)	616(4)	131(7)	13(1)	80(4)	-5(2)	16(4)	-6(1)
C(5)	3893(5)	3649(2)	278(4)	168(8)	17(1)	76(4)	0(2)	52(5)	-5(1)
C(6)	5578(5)	3800(2)	750(4)	174(8)	23(1)	86(4)	4(2)	73(5)	-3(2)
C(7)	6286(5)	4059(2)	2038(4)	123(6)	19(1)	95(4)	-4(2)	47(4)	3(2)
C(8)	5354(4)	4156(2)	2885(3)	99(6)	15(1)	62(4)	-1(2)	20(4)	-2(1)
C(9)	3662(4)	3988(1)	2461(3)	103(5)	11(1)	46(3)	1(1)	21(3)	-1(1)
C(10)	2915(4)	3740(2)	1132(3)	110(6)	15(1)	53(3)	-2(2)	19(4)	-4(1)
C(11)	2439(6)	5243(2)	762(4)	189(8)	21(1)	76(4)	-11(2)	42(5)	11(2)
C(12)	-632(7)	5437(2)	3246(5)	231(10)	18(1)	155(6)	24(2)	94(7)	6(2)
C(13)	5704(5)	3186(1)	5366(3)	137(6)	11(1)	68(4)	-3(2)	26(4)	-4(1)
C(14)	5340(6)	2816(2)	4221(4)	215(9)	14(1)	107(5)	0(2)	32(5)	10(2)
C(15)	6700(8)	2608(2)	3885(5)	9(13)	1(1)	5(7)	2(3)	5(8)	2(2)
C(16)	8349(7)	2756(2)	4641(6)	247(11)	15(1)	195(8)	-13(2)	122(8)	0(2)
C(17)	8672(5)	3106(2)	5785(5)	152(8)	16(1)	157(6)	-7(2)	68(6)	-4(2)
C(18)	7359(5)	3325(2)	6153(4)	127(7)	14(1)	101(5)	-2(2)	28(4)	-2(1)

^a Temperaturfaktor = $\exp(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$.

ester (**2a**) und 30 ml wasserfreiem Benzol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im Wasserstrahlpumpenvakuum und Umlösen des Rückstandes aus Benzol beträgt die Ausbeute 387 mg (95%) **3a**, farblose Nadeln, Schmp. 187–189°C.—IR (KBr): 2845 (OCH₃), 1665 (C=O), 1250 cm⁻¹ (P=O).¹⁰—MS (120°C): m/e = 407 (M, 9%; ber. 407.0592, gef. 407.0609), 298 (M-C₂H₅O₃P, 73%; ber. 298.0537, gef. 298.0534), 266 (M-C₆H₅O₂S, 93%; ber. 266.0582, gef. 266.0579), 141 (C₆H₅O₂S, 71%), 109 (C₂H₅O₃P, 27%; ber. = gef. 109.0055), 77 (100%).—¹H-NMR (CDCl₃, Bruker WH 270): δ = 8.06 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 8-H), 7.54 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 5-H), 7.47–7.22 (m; Benzolsulfonylprotonen), 7.09 (mc, J ≈ 8 Hz; 6-H und 7-H), 6.67 (d, J ≈ 10.5 Hz; 2-H oder 3-H), 6.65 (d, J ≈ 10.5 Hz; 3-H oder 2-H), 4.05 und 3.12 (2d, je J_(P-O-CH₃) ≈ 11 Hz; 2 OCH₃).—¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 60.62 (C-4; d, J_{CP} = 141.8 Hz), 183.15 [C-1 (C=O); d, J_{CP} = 5.4 Hz].—³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 17.36. C₁₈H₁₈NO₆PS (407.4): Ber. C, 53.21; H, 4.21; N, 3.44; P, 7.60; S, 7.89; Gef. C, 53.25; H, 4.18; N, 3.49; P, 7.68; S, 7.89.

Für die Röntgenstrukturanalyse¹¹ von **3a** wurde ein Kristall der Abmessungen 0.10 × 0.32 × 0.64 mm verwendet. Die Gitterkonstanten und Strukturanalyse wurden mit Hilfe eines durch einen Canberra-Rechner gesteuerten Picker-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. **3a** kristallisiert monoklin mit folgenden Daten: Raumgruppe P2₁/c; a = 8.402(3), b = 23.480(6), c = 10.151(4) Å; β = 110.38 (2)°; V = 1877.2 Å³; d_c = 1.44 g·ml⁻¹ (Z = 4 Moleküle pro Zelle; d₀ wurde nicht bestimmt). μ(CuKα) = 26.0 cm⁻¹. Die Intensitätsdaten wurden nach der θ-2θ-Scan-Methode mit einer Nickel-gefilterten CuKα-Strahlung bei 2° min.⁻¹ und einer Breite von 2° im Bereich von 0.01 ≤ sin θ ≤ 0.885 registriert. Während der Messung von 3401 Reflexen wurde nach jeder 40. Beobachtung ein Standardreflex aufgenommen, dessen Abweichung vom Originalwert nicht mehr als 3% betrug. Die Fehlerabschätzung, δ(I), erfolgte nach [a (Peak + Untergrund) + aI² + 0.02I] wobei a der Schwächungsfaktor ist und σ(F) sich aus [σ(I)/L_p + 0.02 F₀^{1/2}]^{1/2} ergibt, mit L_p als dem Lorentz-Polarisationsfaktor und dem Ausdruck 0.02 F₀ zur Berücksichtigung instrumenteller Instabilität. Absorptionskorrekturen wurden nicht gemacht. 2569 Reflexe mit F > 2σ(F) wurden nach direkten Methoden unter Verwendung von MULTAN¹² zur Strukturbestimmung verwendet. Aus den E-Maps ließen sich die Positionen aller 27 Nicht-Wasserstoffatome sukzessive ermitteln. Die Wasserstoffatome wurden unter Annahme der C-H-Bindungslänge von 1.0 Å auf ΔF-Karten lokalisiert, bei fixierten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren von 6.0 Å.² Die Verfeinerung unter Verwendung des XFLS-3-Programmes¹³ wurde mit Hilfe der Atomformfaktoren von Cromer und Waber¹⁴ und Werten für die anomale Dispersionskorrektur für Schwefel und Phosphor¹⁵ vorgenommen. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome ergab einen R-Wert von 0.060. In den Tabellen I–IV sind die Röntgenstrukturdaten für **3a** zusammengestellt.

TABELLE II
Positionsparameter (×10³) der Wasserstoffatome

Atoms	x	y	z
H(N)	.420	.440	.530
H(C3)	-.100	.340	.110
H(C3)	-.050	.320	.160
H(C5)	.333	.386	-.061
H(C5)	.386	.323	.010
H(C6)	.573	.380	.002
H(C6)	.650	.340	.050
H(C7)	.671	.430	.186
H(C7)	.750	.410	.250
H(C8)	.550	.440	.330
H(C8)	.600	.410	.400
H(C11)	.173	.544	-.012
H(C11)	.322	.552	.141
H(C11)	.320	.490	.050
H(C12)	-.188	.534	.293
H(C12)	-.030	.561	.422
H(C12)	-.050	.570	.270
H(C14)	.413	.270	.367
H(C15)	.644	.235	.306
H(C16)	.931	.260	.439
H(C17)	.991	.321	.634
H(C18)	.761	.358	.700

TABELLE III

Bindungslängen in Å [ohne Wasserstoff], vgl. Abbildung 1

S	—N	1.647(3)
S	—O(5)	1.431(3)
S	—O(6)	1.428(3)
S	—C(13)	1.755(4)
P	—O(2)	1.566(2)
P	—O(3)	1.564(3)
P	—O(4)	1.461(3)
P	—C(1)	1.861(3)
N	—C(1)	1.479(4)
O(1)	—C(4)	1.222(5)
O(2)	—C(11)	1.448(5)
O(3)	—C(12)	1.459(6)
C(1)	—C(2)	1.504(5)
C(1)	—C(9)	1.528(5)
C(2)	—C(3)	1.328(6)
C(3)	—C(4)	1.452(6)
C(4)	—C(10)	1.482(6)
C(5)	—C(6)	1.374(6)
C(5)	—C(10)	1.402(6)
C(6)	—C(7)	1.375(5)
C(7)	—C(8)	1.369(5)
C(8)	—C(9)	1.391(5)
C(9)	—C(10)	1.401(4)
C(13)	—C(14)	1.396(5)
C(13)	—C(18)	1.381(6)
C(14)	—C(15)	1.391(8)
C(15)	—C(16)	1.375(9)
C(16)	—C(17)	1.371(7)
C(17)	—C(18)	1.381(6)

4-Benzolsulfonylamino-4-diethylphosphonato-1-oxo-1.4-dihydro-naphthalin (3b): Analog vorstehender Versuchsbeschreibung werden aus 297 mg (1 mmol) **1** und 138 mg (1 mmol) Phosphorigsäure-diethylester (**2b**) nach Umlösen aus Chloroform 413 mg (95%) **3b** in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 190–192°C. —IR (KBr): 1670 (C=O), 1250 cm⁻¹ (P=O). ¹H-NMR-Teilspektrum (CDCl₃, Varian XL 100): δ = 8.03 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 8-H), 7.65 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 5-H), 6.68 (d, J ≈ 10.5 Hz; 2-H oder 3-H), 6.62 (d, J ≈ 10.5 Hz; 3-H oder 2-H). —¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 60.75 (C-4; d, J_{CP} = 142.4 Hz), 183.36 [C-1 (C=O); d, J_{CP} = 5.4 Hz]. C₂₀H₂₂NO₆PS (435.4); Ber. C, 55.16; H, 5.09; N, 3.22; P, 7.11; S, 7.36; Gef. C, 55.08; H, 4.80; N, 3.20; P, 7.11; S, 7.37.

Reaktionen mit **3b**: Mit Diazomethan in etherischer Lösung tritt keine Reaktion ein; **3b** wird nach Umlösen aus Ether/Petrolether (40–60°C) zu 95% zurückerhalten, Schmp. und Misch.-Schmp. 190–192°C. Bleitetraacetat in siedendem, wasserfreiem Benzol oder Natriumhydroxid in siedendem Ethanol (10%) überführen **3b** in 70 bzw. 75% Ausbeute in **1**. Nach Umlösen aus Essigsäure, Schmp. und Misch.-Schmp. 148°C (Lit.⁹ Schmp. 148–149°C).

4-Benzolsulfonylamino-4-di-(n-butyl)phosphonato-1-oxo-1.4-dihydronaphthalin (3c): Analog werden aus 297 mg (1 mmol) **1** und 194 mg (1 mmol) Phosphorigsäure-di-n-butylester (**2c**) nach Umlösen aus Chloroform/Benzin (40–60°C) 315 mg (64%) **3d** in farblosen Nadeln erhalten, Schmp. 148–150°C. —IR (KBr): 1670 (C=O), 1255 cm⁻¹ (P=O). ¹H-NMR-Teilspektrum (CDCl₃, Varian XL 100): δ = 8.05 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 8-H), 7.68 (dm, breit, J ≈ 8 Hz; 5-H), 6.69 (d, J ≈ 10.5 Hz; 2-H oder 3-H), 6.63 (d, J ≈ 10.5 Hz; 3-H oder 2-H). —¹³C-NMR-Teilspektrum (CDCl₃): δ = 60.81 (C-4; d, J_{CP} = 142.7 Hz), 183.51 [C-1 (C=O); d, J_{CP} = 5.4 Hz]. C₂₄H₃₀NO₆PS (491.5); Ber. C, 58.64; H, 6.15; N, 2.85; P, 6.30; S, 6.52; Gef. C, 58.50; H, 5.90; N, 2.60; P, 6.35; S, 6.50.

3a–c werden auch erhalten, wenn **1** mit **2a**, **b** bzw. **c** im Molverhältnis 1:20 ohne Lösungsmittel entweder 2 h bei 100°C oder, wie beschrieben,⁶ 15 min. bei 130–135°C erhitzt und durch Umkristallisation gereinigt werden.

TABELLE IV

Bindungswinkel (°) [ohne Wasserstoff], vgl. Abbildung 1

N	—S	—O(5)	103.9(2)
N	—S	—O(6)	108.0(2)
N	—S	—C(13)	108.1(2)
O(5)	—S	—O(6)	119.9(2)
O(5)	—S	—C(13)	108.0(2)
O(6)	—S	—C(13)	108.4(2)
O(2)	—P	—O(3)	103.3(1)
O(2)	—P	—O(4)	115.4(1)
O(2)	—P	—C(1)	106.1(1)
O(3)	—P	—O(4)	116.6(2)
O(3)	—P	—C(1)	102.4(1)
O(4)	—P	—C(1)	111.6(1)
S	—N	—C(1)	122.9(2)
P	—O(2)	—C(11)	121.8(2)
P	—O(3)	—C(12)	120.1(3)
P	—C(1)	—N	102.9(2)
P	—C(1)	—C(2)	107.3(2)
P	—C(1)	—C(9)	105.6(2)
N	—C(1)	—C(2)	112.2(3)
N	—C(1)	—C(9)	115.6(3)
C(2)	—C(1)	—C(9)	112.4(3)
C(1)	—C(2)	—C(3)	123.2(3)
C(2)	—C(3)	—C(4)	121.9(4)
O(1)	—C(4)	—C(3)	121.9(4)
O(1)	—C(4)	—C(10)	121.8(4)
C(3)	—C(4)	—C(10)	116.3(3)
C(6)	—C(5)	—C(10)	119.9(4)
C(5)	—C(6)	—C(7)	119.9(4)
C(6)	—C(7)	—C(8)	121.2(4)
C(7)	—C(8)	—C(9)	120.3(3)
C(1)	—C(9)	—C(8)	121.0(3)
C(1)	—C(9)	—C(10)	120.0(3)
C(8)	—C(9)	—C(10)	118.9(3)
C(4)	—C(10)	—C(5)	119.7(3)
C(4)	—C(10)	—C(9)	120.6(3)
C(5)	—C(10)	—C(9)	119.7(3)
S	—C(13)	—C(14)	119.4(3)
S	—C(13)	—C(18)	119.7(3)
C(14)	—C(13)	—C(18)	120.9(4)
C(13)	—C(14)	—C(15)	117.5(4)
C(14)	—C(15)	—C(16)	121.9(5)
C(15)	—C(16)	—C(17)	119.2(5)
C(16)	—C(17)	—C(18)	120.7(4)
C(13)	—C(18)	—C(17)	119.7(4)

DANKSAGUNG

K. Praefcke dankt der Technischen Universität Berlin, der Gesellschaft von Freunden der TU Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, S. C. Nyburg dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

1. (a) Organische Phosphorverbindungen, Teil XXXIV; Teil XXXIII: M. M. Sidky, M. R. Mahran, A. A. El-Kateb und I. T. Hennawy, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 409 (1981). (b) IX. Mitteilung aus der

- Reihe Organische Phosphorverbindungen; VIII. Mitteilung: M. R. Mahran, W. M. Abdou und K. Praefcke, Egypt. J. Chem. in press. Gleichzeitig I.VI. Mitteilung über Organische Schwefelverbindungen" L.V. Mitteilung: R. Lüdersdorf, I. Khait, K. A. Muszkat, K. Praefcke und P. Margaretha, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 37 (1981).
2. R. Adams und W. Reifschneider, *Bull. Soc. Chim. France*, **1958**, 23–65.
 3. K. T. Finley und L. K. J. Tong, in S. Patai (Hrsg.), "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen double bond," S. 663–729, Interscience Publ. a div. of J. Wiley & Sons, London–New York–Sydney–Toronto (1970), mit zitierten Zusammenfassungen von Arbeiten vor 1950.
 4. P. Grünanger in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., C. Grundman (Hrsg.), Bd. VII/3b, "Chinon. Teil II," S. 233–349, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1979).
 5. A. Mustafa, M. M. Sidky, S. M. A. D. Zayed und M. F. Zayed, *Liebigs Ann. Chem.*, **716**, 198 (1968). M. M. Sidky, M. R. Mahran und M. F. Zayed, *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 337 (1981) und hier unter Lit. 2 zitierte weitere Mitteilungen.
 6. E. A. Titov und A. P. Avdeenko, *Isz. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **14**, 565 (1971); *Chem. Abstr.*, **75**, 76 448w (1971).
 7. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules," S. 132, London: Methuen & Co. Ltd., New York: J. Wiley & Sons, Inc. (1964).
 8. K. Sasse in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., E. Müller (Hrsg.), Bd. XII/1, "Organische Phosphorverbindungen, Teil 1," (a) S. 385 und 523, (b) S. 483–489, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1963).
 9. R. Adams und R. A. Wankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 131 (1951).
 10. Lit. 7, S. 311.
 11. Analoge Ausführung wie für [2-Brom- α -hydroxy-phenylmethan]-diphenylphosphinoxid: M. Dankowski, K. Praefcke, S. C. Nyburg und W. Wong-Ng, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, 275 (1979).
 12. G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A27**, 368 (1971).
 13. W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, "XFLS-3, An extensively modified version of ORFLS. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, U.S.A. (1962).
 14. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Cryst.*, **A24**, 321 (1968).
 15. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Seite 149, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).