

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 II

Ekkehard Fluck^a, Peter Kuhm^b

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

To cite this Article Fluck, Ekkehard and Kuhm, Peter(1988) '[1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE II', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 40: 1, 75 — 81

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072896

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072896>

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 II.

EKKEHARD FLUCK und PETER KUHM

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 D-7000 Stuttgart 80, und Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-
 Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

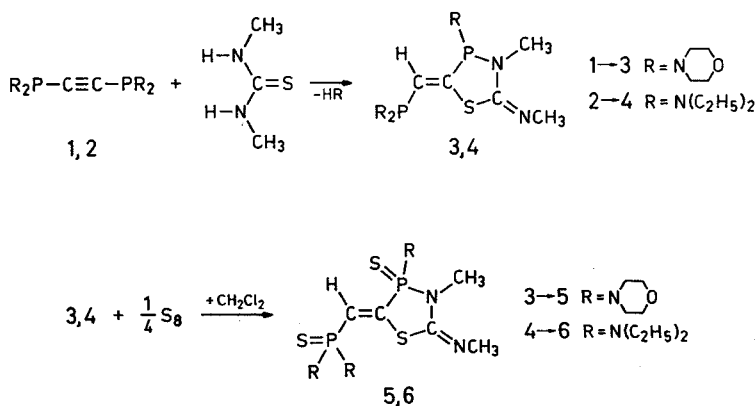
(Received May 2, 1988)

Synthesis, properties and NMR spectra of members of the title class of compounds are reported.

Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren von Vertretern der [1,3,4]Thiazaphospholidine werden mitgeteilt.

EINLEITUNG

In einer Notiz hatten wir kürzlich die Synthese des [1,3,4]Thiazaphospholidins **3** aus Bis(dimorpholinophosphanyl)acetylen **1** und *N,N'*-Dimethylthioharnstoff und des durch Umsetzung mit elementarem Schwefel daraus gewonnenen [1,3,4]Thiazaphospholidins **5** mitgeteilt und ihre NMR-Spektren im einzelnen diskutiert.^{1,2} Früher hatten Schmidpeter *et al.* über einige [1,3,4]Thiazaphospholidine berichtet.³



SYNTHESE NEUER [1,3,4]THIAZAPHOSPHOLIDINE

Auf analoge Weise wie **3** und **5** können auch (4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonigsäure-bis(diethylamid), **4**, und (4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-4-thioxo-4λ⁵-[1,3,4]-

thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonothiosäure-bis(diethylamid), **6**, erhalten werden. Die Moleküle **3–6** haben 4 potentielle Isomeriezentren. Im Hinblick auf das interessanteste unter ihnen, das im Prinzip ein E/Z-Isomerenpaar bezüglich der olefinischen Gruppe ermöglicht, sei hier auf die Diskussion¹ und die dort zitierte Literatur verwiesen. Es wird angenommen, daß in allen Fällen die beiden Phosphoratome in trans-Stellung angeordnet sind. Des weiteren kann von einer freien Beweglichkeit der Iminomethylgruppe ausgegangen werden, da sich die Lage ihres Resonanzsignals im ¹H-NMR-Spektrum in weiten Temperaturbereichen (–73° bis 97°C) nicht verändert. **4** bildet bei Zimmertemperatur ein Öl. Das ³¹P-NMR-Spektrum einer Lösung in CHCl₃ besteht aus einem AB-System, das vom endocyclischen und exocyclischen Phosphoratom verursacht ist. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten dieser wie auch aller folgenden neuen Verbindungen **3–13** sind in Tabelle I verzeichnet. **4** reagiert mit elementarem Schwefel in schwach exothermer Reaktion zu **6**, einer in Form hellgelber Rhomben kristallisierenden, bei 96–97°C schmelzenden Substanz. Sein ³¹P-NMR-Spektrum hat ebenfalls AB-Struktur.

Im Laufe unserer Arbeiten untersuchten wir das Massenspektrum von **5**. Seine Molmasse konnte durch eine Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren zu 511.1061 Masseneinheiten bestimmt werden, ein Wert, der um 0.000292 Masseneinheiten vom berechneten Wert abweicht. Tabelle II zeigt einen Auszug aus dem EI-Massenspektrum von **5**. Besonders erwähnenswert ist das Fragment mit dem m/e-Wert 277, das dem noch intakten Heterocyclus mit der olefinischen Gruppierung zuzuordnen ist.

Bei dem Versuch, in **3** und **4** die C=C-Doppelbindung durch Ozonolyse zu spalten, beobachteten wir lediglich die Oxidation der beiden Phosphoratome zu den Verbindungen **7** und **8**, wenn die Reaktion bei Temperaturen zwischen –83° und 0°C durchgeführt wurde. **7** bildet feine Nadeln, die bei 68–70°C schmelzen. Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome im ³¹P-NMR-

TABELLE I
Schmelzpunkte und die aus den ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen **3–13** ermittelten Daten

Verbindung	R	Schmp. °C	(P _{endo}) [ppm]	(P _{exo}) [ppm]	³ J(PP) [Hz]	¹ J(PF) [Hz]
3	morph.	94–96	89.7	83.7 ^a	20.1	
4	Net ₂	Öl	94.6	83.6	20.6	
5	morph.	96–98	70.3	64.7	64.3	
6	Net ₂	96–97	73.7	67.4	64.1	
7	morph.	68–70	23.4	20.2	63.2	
8	Net ₂	Öl	25.6	23.2	62.3	
9	Net ₂	Öl	–63.2	73.0	97.0	703.1
10	Net ₂	Öl	23.2	71.4	65.9	
11	morph.	^b	103.7	46.2	33.0	
12	morph.	113–114	57.6	47.2	64.1	
13	Net ₂	102–103	52.1	34.1	68.7	

^a Versuchsweise Zuordnung.

^b Nicht isoliert.

TABELLE II

Auszug aus dem EI-Massenspektrum der Verbindung 5

m/e	$I_{\text{rel}} [\%]$ 20 eV	$I_{\text{rel}} [\%]$ 70 eV	Fragment
511	68.6	22.5	M^+
425	100.0	36.4	$(\text{M-mo}^{\text{a}})^+$
394	19.7	22.1	$(\text{M-mo-S})^+$
339	10.8	8.6	$(\text{M-2 mo})^+$
277	14.4	9.1	$(\text{M-2 mo-S-P})^+$
253	15.9	15.4	$(\text{M-3 mo})^+$
203	89.0	59.6	$(\text{Pmo}_2)^+$
191	7.2	12.4	$(\text{M-3 mo-S-P})^+$
173	—	27.5	$[\text{P-C(H)=C-P(mo)}]^+$
118	—	16.6	$[\text{P(mo) + H}]^+$
86	11.4	100.0	$(\text{mo})^+$
61	3.3	19.5	$(\text{dmcd}^{\text{b}})^+$
56	—	23.3	$(\text{HPC}_2)^+$
32	—	11.9	S^+

^a mo = $\text{N}[(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$ ^b dmcd = Dimethylcarbodiimid

Spektrum (CHCl_3) betragen $\delta(\text{P, endocycl.}) = 23.4$ ppm und $\delta(\text{P, exocycl.}) = 20.2$ ppm, $^3J(\text{PP}) = 63.2$ Hz. **8** ist ein farbloses Öl. Läßt man **3** und **4** bei höheren Temperaturen mit Ozon reagieren, so werden die Moleküle weitgehend zerstört.

4 reagiert bei -83°C mit der 1.5fach molaren Menge SF_4 in ca. 33%iger Ausbeute zu **9**. Nebenprodukte sind u.a. **6** und $[\text{PF}_6]^-$. **9** bildet bei Zimmertemperatur ein viskoses Öl, das bei tiefer Temperatur kristallin erstarrt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht aus einem Triplet von Dubletts und einem Dublett gleicher Intensität. Ersteres rührt von dem endocyclischen Phosphoratom her, das eine chemische Verschiebung von -63 , 2 ppm aufweist. Das exocyclische Phosphoratom zeigt eine chemische Verschiebung von 73.0 ppm und ist damit gegenüber **6** wenig verändert. Die Kopplungskonstanten sind $^1J(\text{PF}) = 703.1$ Hz und $^3J(\text{PP}) = 97.0$ Hz, wobei die ungewöhnliche Größe des letzteren Wertes auffällt. Das in Tabelle III auszugsweise wiedergegebene EI-Massenspektrum von **9** zeigt den Molpeak. Im Einklang mit der angegebenen Struktur ist das

TABELLE III

Auszug aus dem EI-Massenspektrum von **9**

m/e	$I_{\text{rel}} [\%]$ 20 eV	$I_{\text{rel}} [\%]$ 70 eV	Fragment
475	1.3	—	M^+
403	100.0	62.7	$(\text{M-Net}_2)^+$
387	5.8	3.6	$(\text{M-CH}_3\text{-Net}_2)^+$
208	9.1	7.3	$[(\text{et}_2\text{N})_2\text{-P(S) + H}]^+$
198	4.3	100.0	siehe Text
136	19.1	41.8	$(\text{et}_2\text{N-P(S) + H})^+$
104	2.2	15.6	$(\text{et}_2\text{N-P + H})^+$
72	3.3	24.8	$(\text{Net}_2)^+$
70	—	12.4	$[(\text{CH}_3\text{-N=})_2\text{C}]^+$

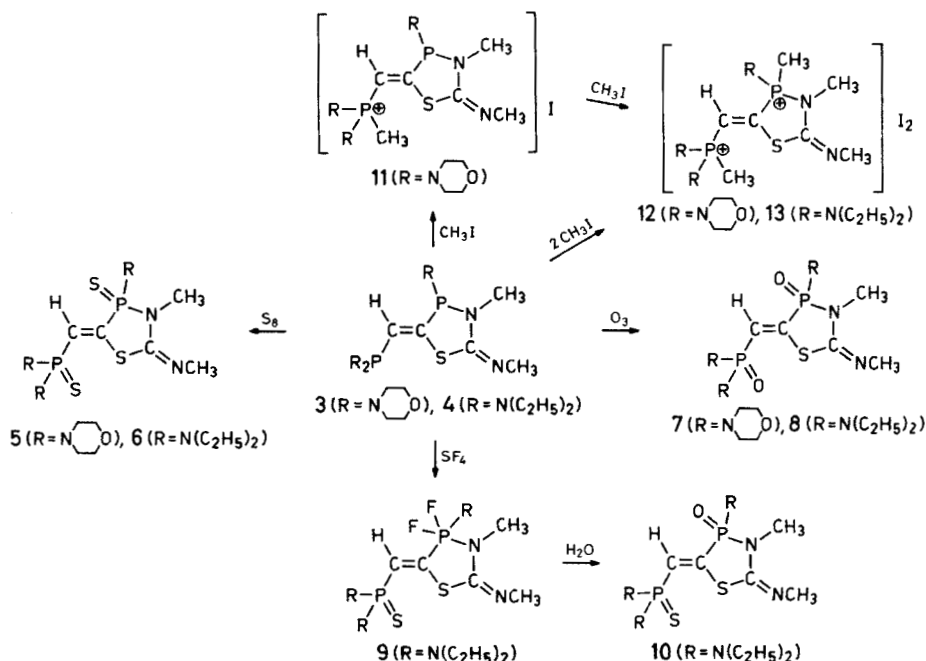
TABELLE IV
Auszug aus dem Massenspektrum von **10**

m/e	I_{rel} [%] 20 eV	I_{rel} [%] 70 eV	Fragment
453	27.2	9.6	M^+
382	100.0	24.8	$(M-\text{Net}_2 + H)^+$
349	36.5	19.0	$(M-\text{Net}_2\text{-S})^+$
309	33.3	11.8	$(M-\text{Net}_2\text{-dmcd}^a)^+$
310	25.4	11.4	$(M-2\text{Net}_2 + H)^+$
293	98.1	51.8	$(M-\text{Net}_2\text{-O-dmcd})^+$
277	8.1	5.7	$(M-2\text{Net}_2\text{-S})^+$
192	5.4	10.4	$(\text{et}_2\text{N}-\text{P}(\text{S})-\text{C}(\text{H})=\text{C}-\text{P})^+$
176	—	16.9	$[(\text{et}_2\text{N})_2-\text{P} + \text{H}]^+$
167	30.1	23.3	$[\text{P}(\text{S})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{S})-\text{P}(\text{O})]^+$
149	48.2	100.0	$[(\text{O})\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)]^+$
127	43.3	35.1	$[\text{HC}=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)]^+$
72	34.6	58.3	$(\text{Net}_2)^+$
70	6.8	14.7	$(\text{dmcd})^+$
55	—	18.2	$(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N})^+$

^a dmcd = Dimethylcarbodiimid.

Auftreten des Signals bei $m/e = 208$, das nur von der Bis(diethylamido)-thiophosphorylgruppe herrühren kann. Das Fragment, das das Signal bei $e/m = 198$ verursacht, enthält das endocyclische Phosphoratom: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{PF}_2-\text{C}(\text{S})=\text{C}-\text{H}]^+$.

In wasserhaltigem Tetrahydrofuran hydrolysiert **9** zum entsprechenden Oxid **10**, einem farblosen hochviskosen Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ein Auszug aus dem Massenspektrum von **10** ist in Tabelle IV



wiedergegeben. Im Hinblick auf die angegebene Struktur ist besonders das Signal bei $m/e = 149$ beachtenswert. Die bei der Molmassenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren gefundene relative Molmasse von 453.1916 weicht nur um 0.0008 Masseneinheiten von der berechneten Masse ab.

Mit Methyljodid wird **3** nach Aussage des NMR-Spektrums stufenweise in das Diphosphoniumsalz übergeführt. Im ersten Schritt erfolgt die Methylierung der Dimorpholinophosphanylgruppe zu **11**, das allerdings nicht isoliert wurde. Im zweiten Schritt wird das Diphosphoniumsalz **12** gebildet, das in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle isoliert wird (Fp. 113–114°C). Bei der Methylierung von **4** konnte das intermediäre Auftreten des Monophosphoniumsalzes nicht beobachtet werden. Es erscheinen lediglich die Signale des Diphosphoniumsalzes **13**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Hochvakuumapparatur erlaubte, alle Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die ^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker, Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ auf CFCl_3 und $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan (TMS) als innere Standards.

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, aufgenommen. Zur Registrierung der IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer mit CDS-Datenstation zur Verfügung.

(4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonig-säure-bis(diethylamid) (**4**): 3.76 g (10 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{P}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (**2**)⁴ und 0.88 g (10 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff werden gemeinsam im Ölpumpenvakuum auf 100°C erhitzt. Nach 1 Std. läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen, nimmt mit 5 ml CHCl_3 auf und trennt das Reaktionsgemisch chromatographisch an frisch getrocknetem Al_2O_3 , 70–200 mesh, mit einem 1:1-Gemisch aus *n*-Pentan/Diethylether als Laufmittel auf. Die erste Fraktion enthält vornehmlich nicht umgesetztes **2**. Die mittleren Fraktionen enthalten **4**. Sie werden durch wiederholte Chromatographie gereinigt und schließlich i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein farbloses Öl zurück. Ausbeute: 1.36 g, d.s. 34.6% d.Th.. $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{P}_2\text{S}$ (405.92) Ber.: C, 50.30; H, 9.19; N 17.25. Gef.: C, 50.18; H, 9.05; N 17.18. ^1H -NMR (CDCl_3): 0.91 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 6.0$ Hz $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 0.93 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 6.9$ Hz $[\text{P}_{\text{endo}}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 2.83 ppm (m) $[\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 2.71 ppm (d), $^3J(\text{PH}) = 9.5$ Hz $[\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3]$; 2.96 ppm (s) $[\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3]$; 6.36 ppm (dd), $^2J(\text{PH}) = 11.2$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 15.8$ Hz $[\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{P}]$. IR, reine Substanz als Film (cm^{-1}): 2971 s; 2932 s; 2864 s; 1631 s; 1542 s; 1463 m; 1403 w; 1378 w; 1344 m; 1291 m; 1279 m; 1200 s; 1182 m; 1093 w; 1052 m; 1021 m; 827 w; 791 w; 643 w; 603 vw; 564 w; 468 vw; 421 vw; 318 vw. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit).

(4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-4-thio-4 λ^5 -[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonothiosäure-bis(diethylamid) (**6**). 1.31 g (3.2 mmol) **4** werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und mit 0.21 g (6.5 mmol) elementarem Schwefel versetzt. Die unter schwacher Erwärmung sofort einsetzende Reaktion wird durch einstündiges Erhitzen der Reaktionsmischung auf 42°C vervollständigt. Überschüssiger Schwefel wird durch Filtration durch eine 2 cm hohe Kieselgelschicht entfernt. Bei -83°C kristallisiert **6** in Form hellgelber Rhomben aus und wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Schmp. 96–97°C. Ausbeute: 1.41 g, d.s. 93.8% d.Th.. $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{P}_2\text{S}_3$ (470.05) Ber.: C, 43.44; H, 7.93; N, 14.90. Gef.: C, 43.34; H, 7.88; N, 14.86. ^1H -NMR (CDCl_3): 0.97 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 7.05$ Hz $[\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 2.92 ppm (m) $[\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$; 2.42 ppm (d), $^3J(\text{PH}) = 8.0$ Hz $[\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3]$; 3.03 ppm (s) $[\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3]$; 6.38 ppm (dd), $^2J(\text{PH}) = 11.8$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 25.2$ Hz $[\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{P}]$.

IR, in CDCl_3 als Film (cm^{-1}): 2978 s; 2936 s; 2874 s; 1646 s; 1463 m; 1406 w; 1381 m; 1343 sh; 1278 m; 1219 m; 1206 m; 1172 m; 1097 w; 1053 w; 1022 m; 847 m; 780 m; 718 s; 663 w; 641 vw; 591 w; 532 vw; 497 vw; 419 vw; 378 w.

(4-Morpholino-3-methyl-2-methylimino-4-oxo-4λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonsäure-dimorpholid (7). In eine Lösung von 2.41 g (5.2 mmol) **3**¹ in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei -23°C 10 Minuten lang Ozon/Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von ca. 4 g O₃/h eingeleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch bis zur ersten Trübung mit Diethylether versetzt. Bei -23°C scheiden sich feinnadelige Kristalle ab, die bei -83°C aus CHCl₃ umkristallisiert werden. Fp. 68–70°C. Ausbeute: 1.86 g, d.s. 70.8% d.Th.. C₁₇H₃₁N₅O₅P₂S (431.42). Ber.: C, 47.33; H, 7.24; N 16.23. Gef.: C, 47.48; H, 7.50; N, 16.17. ¹H-NMR (CDCl₃): 3.16 ppm (m) [N—CH₂—CH₂—O + P—N—CH₃ + C=N—CH₃]; 3.76 ppm (m) [N—CH₂—CH₂—O]; 6.28 ppm (dd), ²J(PH) = 16.1 Hz, ³J(PH) = 20.9 Hz [H—C=C—P].

IR, in CDCl₃ als Film (cm⁻¹): 2967 s; 2919 s; 2853 s; 1652 s; 1599 vw; 1579 w; 1471 w; 1409 w; 1368 w; 1259 m; 1117 m; 972 s; 918 w; 858 m; 787 m; 709 w; 671 vw; 611 w; 541 w; 489 m; 441 w; 412 m; 367 w; 298 vw.

(4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-4-oxo-4λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonsäure-bis(diethylamid) (8). In eine Lösung von 1.28 g (3.1 mmol) **4** in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei -23°C 10 Minuten lang ein Strom von Ozon/Sauerstoff (4 g O₃/h) eingeleitet. Nachdem das Lösungsmittel im Vak. entfernt worden ist, wird das zurückbleibende farblose Öl chromatographisch an Al₂O₃ (Aktivitätsstufe I) mit Pentan/Diethylether als Laufmittel, das steigende Mengen Diethylether enthält, von Beimengungen abgetrennt. Die ersten Fraktionen enthalten **8**, das nach der Entfernung des Laufmittels als farbloses Öl zurückbleibt. Es erstarrt bei etwa -23°C zu einer glasigen Masse. Ausbeute: 0.93 g, d.s. 67.3% d.Th.. C₁₇H₃₇N₅O₂P₂S (437.53). Ber.: C, 46.67; H, 8.52; N, 16.01; Gef.: C, 46.42; H, 8.71; N, 15.98. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.99 ppm (t), ³J(HH) = 7.0 Hz [N—CH₂—CH₃]; 2.89 ppm (m) [N—CH₂—CH₃]; 2.83 ppm (d), ³J(PH) = 5.1 Hz [P—N—CH₃]; 3.05 ppm (s) [C=N—CH₃]; 6.23 ppm (dd), ²J(PH) = 15.9 Hz, ³J(PH) = 20.5 Hz [H—C=C—P]; IR, reine Substanz als Film (cm⁻¹): 2976 s; 2931 s; 2869 s; 1648 s; 1461 m; 1408 m; 1391 m; 1271 m; 1221 m; 1209 m; 1181 m; 1096 w; 1057 w; 1010 m; 841 m; 786 w; 711 s; 659 vw; 578 w; 547 vw; 491 vw; 477 w; 418 w; 346 vw.

(4-Diethylamino-4,4-difluor-3-methyl-2-methylimino-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonothiosäure-bis(diethylamid) (9). In eine Lösung von 1.14 g (3.5 mmol) **4** in 30 ml n-Pentan werden bei -83°C 0.56 g (5.22 mmol) Schwefeltetrafluorid über einen auf -63°C gekühlten Rückflußkühler einkondensiert. Die Lösung wird anschließend während 3 h auf -43°C erwärmt, dort 4 h belassen und dann i. Vak. von den flüchtigen Reaktionsprodukten, überschüssigem SF₄ und der Hälfte des Lösungsmittels befreit. Das ausgefallene schwefelhaltige Produkt wird mittels einer Glasfritte abgetrennt und in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst. Auf Zusatz von wenig n-Pentan trübt sich die Lösung. Bei -83°C fallen kleine, fast farblose Kristalle von **9** aus, die zur Reinigung bei niedriger Temperatur aus Tetrahydrofuran umkristallisiert werden. Bei Zimmertemperatur bildet **9** ein hochviskoses Öl, bei -83°C eine feinkristalline Masse. Ausbeute: 0.54 g, d.s. 32.8% d.Th.. C₁₇F₂H₃₇N₅P₂S₂ (475.59) Ber.: C, 42.93; H, 7.84; N, 14.72; S, 13.48; Gef.: C, 43.11; H, 8.02; N, 14.42; S, 14.38. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.02 ppm (t), ³J(HH) = 10.2 Hz [N—CH₂—CH₃]; 3.13 ppm (m) [N—CH₂—CH₃]; 2.93 ppm (d), ³J(PH) = 8.6 Hz [P—N—CH₃]; 3.28 ppm (s) [C=N—CH₃]; 6.42 ppm (ddt), ²J(PH) = 15.6 Hz; ³J(PH) = 26.0 Hz, ⁴J(FH) = 13.2 Hz [H—C=C—P]. ¹⁹F-NMR (CDCl₃): -49.5 ppm, ¹J(PF) = 703.4 Hz. IR, reine Substanz als Film (cm⁻¹): 2981 s; 2942 s; 2878 sh; 2859 m; 1652 s; 1471 m; 1452 w; 1379 m; 1351 vw; 1277 m; 1206 m; 1185 w; 1171 vw; 1038 m; 952 w; 928 w; 903 w; 847 m; 972 m; 731 m; 718 m; 661 w; 638 w; 611 w; 591 vw; 541 w; 418 m; 292 w; 312 vw.

(4-Diethylamino-3-methyl-2-methylimino-4-oxo-4λ⁵-[1,3,4]thiazaphospholidin-5-ylidenmethyl)-phosphonothiosäure-bis(diethylamid) (10). 0.5 g (1 mmol) **9** werden in 5 ml feuchtem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird auf 1 ml eingeeengt. Bei -83°C scheidet sich eine farblose, glasige Substanz ab. Ausbeute: 0.46 g, d.s. 96.1% d.Th.. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.03 ppm (t), ³J(HH) = 9.2 Hz [N—CH₂—CH₃]; 3.00 ppm (m) [N—CH₂—CH₃]; 2.88 ppm (d), ³J(PH) = 8.2 Hz [P—N—CH₃]; 3.09 ppm (s) [C=N—CH₃]; 6.34 ppm (dd), ²J(PH) = 13.9 Hz, ³J(PH) = 25.3 Hz [H—C=C—P]. C₁₇H₃₇N₅O₂P₂S₂ (453.19). Molmassenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren: Referenzmasse (PFK): 442.972885; Faktor: 1.0230685; Ber.: 453.190862; Gef.: 453.1916. IR, reine Substanz als Film (cm): 2976 s; 2908 s; 2858 s; 1657 s; 1497 s; 1408 m; 1373 m; 1351 w; 1256 w; 1211 w; 1166 vw; 1019 m; 971 m; 936 m; 919 m; 857 s; 619 m; 542 m; 509 w; 489 m; 441 m; 365 w; 299 vw.

3,4-Dimethyl-2-methylimino-5-[(methyl-dimorpholino-phosphonio)-methylen]-4-morpholino-[1,3,4]-thiazaphospholidinium-diiodid (12). Die Lösung von 1.06 g (2.5 mmol) **3**¹ in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 1.4 g (5 mmol) Methyljodid versetzt und das Gemisch bei 0°C 8 h gerührt. Es fällt ein zitronengelber Festkörper aus, der aus Tetrahydrofuran umkristallisiert wird. Fp. 113–114°C. Ausbeute: 1.34 g, d.s. 76.3% d.Th.. C₁₉H₃₇N₅O₃P₂Si₂ (731.35). Ber.: C, 31.20; H, 5.10; N, 9.58;

Gef.: C, 31.30; H, 5.15; N, 9.66. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.47 ppm (d), $^2J(\text{PH}) = 11.6$ Hz (3 H); 1.83 ppm (d), $^2J(\text{PH}) = 14.2$ Hz (3 H); 3.01 ppm (m) [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} + \text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 + \text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$]; 3.61 ppm (m) [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$]. IR, in CDCl_3 als Film (cm^{-1}): 2981 s; 2938 s; 2898 sh; 2876 m; 1651 s; 1470 m; 1451 m; 1403 w; 1381 m; 1379 m; 1349 w; 1281 m; 1222 w; 1206 m; 1185 w; 1034 w; 847 m; 791 m; 731 m; 729 m; 661 w; 639 m; 591 vw; 539 w; 428 vw; 387 vw.

5-[Bis(diethylamino)-methyl-phosphino)-methylen]-4-diethylamino-3,4-dimethyl-2-methylimino-[1,3,4]thiazaphospholidinium-diiodid (**13**). Die Lösung von 2.08 g (5 mmol) **4** in 20 ml n-Pentan wird bei 0°C mit 1.42 g Methyljodid versetzt. Das Gemisch wird 16 h bei $0^\circ\text{--}21^\circ\text{C}$ gerührt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich ein feinkörniger, farbloser Niederschlag abzuscheiden, der sich in dem sich im Lauf der Zeit ebenfalls abscheidenden gelben Öl löst. Das Öl verfestigt sich gegen Ende der Reaktion zu einem orangefarbenen Festkörper. Dieser wird schließlich abgetrennt und in 5 ml CHCl_3 gelöst. Bei -23°C scheiden sich farblose, nadelförmige Kristalle von **13** ab, die sich am Licht langsam hellgelb färben. Schmp. $102\text{--}103^\circ\text{C}$. Ausbeute: 1.63 g, d.s. 46.6% d.Th.. $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{P}_2\text{SI}_2$ (689.42). Ber.: C, 33.10; H, 6.29; N, 10.16. Gef.: C, 32.98; H, 6.28; N, 9.89.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.08 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 6.2$ Hz [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 3.07 ppm (m) [$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$]; 1.36 ppm (d), $^2J(\text{PH}) = 9.1$ Hz. [$(\text{et}_2\text{N})_2\text{P}-\text{CH}_3$]; 1.71 ppm (d), $^2J(\text{PH}) = 14.2$ Hz [endo-P- CH_3]; 2.12 ppm (d), $^3J(\text{PH}) = 13.7$ Hz [$\text{P}-\text{N}-\text{CH}_3$]; 2.65 ppm (s) [$\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$]; 6.20 ppm (dd), $^2J(\text{PH}) = 15.9$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 25.1$ Hz [$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{P}$]. IR, in CDCl_3 als Film (cm^{-1}): 2979 s; 2938 m; 2877 m; 1661 m; 1672 m; 1553 m; 1482 m; 1392 m; 1291 m; 1208 m; 1197 sh; 1128 m; 1022 m; 971 sh; 941 m; 929 sh; 880 m; 803 m; 792 m; 741 w; 683 w; 611 w; 533 w; 518 w; 468 w; 343 w; 337 vw; 287 vw.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (P. K.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. G. Heckmann, E. Fluck und P. Kuhm, *Z. Naturforsch.* **42b**, 115 (1987).
2. E. Fluck und P. Kuhm, *Phosphorus and Sulfur* **30**, 782 (1987).
3. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve und D. Schomburg, *Angew. Chem.* **97**, 125 (1985).
4. W. Kuchen und W. Koch, *Z. anorg. allg. Chem.* **394**, 74 (1972).