

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>

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 60.¹ PHOSPHONOSUBSTITUIERTE HETEROCYCLEN AUS 1-FORMYLAMINO-2,2,2-TRICHLORETHANPHOSPHONATEN

Gesine Röhr^a; Angela Köckritz^a; Michael Schnell^a

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Röhr, Gesine , Köckritz, Angela and Schnell, Michael(1992) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 60.¹ PHOSPHONOSUBSTITUIERTE HETEROCYCLEN AUS 1-FORMYLAMINO-2,2,2-TRICHLORETHANPHOSPHONATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 71: 1, 157 — 163

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208034506

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208034506>

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.

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 60.¹ PHOSPHONOSUBSTITUIERTE HETEROCYCLEN AUS 1-FORMYLAMINO-2,2,2- TRICHLORETHANPHOSPHONATEN

GESINE RÖHR, ANGELA KÖCKRITZ und MICHAEL SCHNELL*
*Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin,
 Bundesrepublik Deutschland*

(Received May 12, 1992)

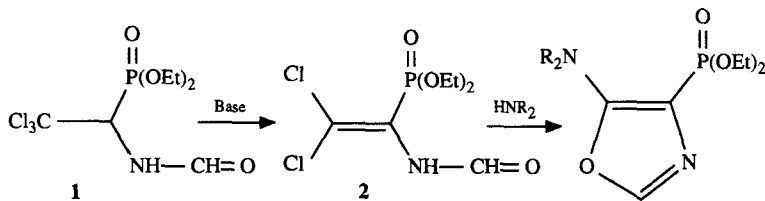
2,2-Dichlorvinyl- und 1-Thioformylamino-phosphonsäureester **2** bzw. **7** sind leicht aus 1-Formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäurediethylester **1** durch HCl-Eliminierung oder durch Thionierung herstellbar. Unter UV-Bestrahlung cyclisiert **2** zum 5-Chlor-4-diethylphosphono-oxazol **5**. Im Gegensatz dazu cyclisiert **7** bereits beim Behandeln mit Basen zum 5-Chlor-4-diethylphosphono-thiazol **9**. Mit Morpholin reagiert **7** zu einem Gemisch aus **9** und dem Formamidin **12**. Die Chloratome von **2**, **5** und **9** lassen sich mit S- oder N-Nucleophilen in Gegenwart von KOtBu substituieren.

2,2-Dichlorovinyl- and 1-thioformylamino-phosphonates **2** or **7**, resp., are available from 1-formylamino-2,2,2-trichloroethanephosphonate **1** by HCl-elimination or thiolation, respectively. The synthesis and the reactions of the hitherto unknown phosphonosubstituted oxazole **5** and thiazole **9** were investigated.

Key words: Elimination, cyclization, phosphonate, oxazole, thiazole.

EINLEITUNG

1-Formylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäurediethylester **1** läßt sich leicht aus 1,2,2,2-Tetrachlorethylformamid und Triethylphosphit unter milden Reaktionsbedingungen und mit guten Ausbeuten herstellen.² Beim Behandeln von **1** mit Basen wird unter Abspaltung von Chlorwasserstoff der 2,2-Dichlorvinylphosphonsäureester **2** erhalten. Das Phosphonat **2** besitzt an der C-C-Doppelbindung sowohl Donor- als auch Acceptor-Substituenten (Push-Pull-Olefin), die eine nucleophile Substitution am C-2-Atom ermöglichen. So reagiert **2** mit aliphatischen prim. oder sek. Aminen unter Substitution der Chloratome am C-2-Atom und Cyclisierung zu den 5-Amino-4-phosphono-oxazolen (Schema I).² Ein ähnlicher Ringschluß wurde auch bei der Reaktion von 1-Acylamino-2,2-dichlorvinyl-phosphonaten mit Aminen beobachtet.^{3,4} Dieser überraschend leichte Zugang zu phosphonosubstituierten Oxazolen ermutigte uns, nach weiteren Heterocyclensynthesen, ausgehend von



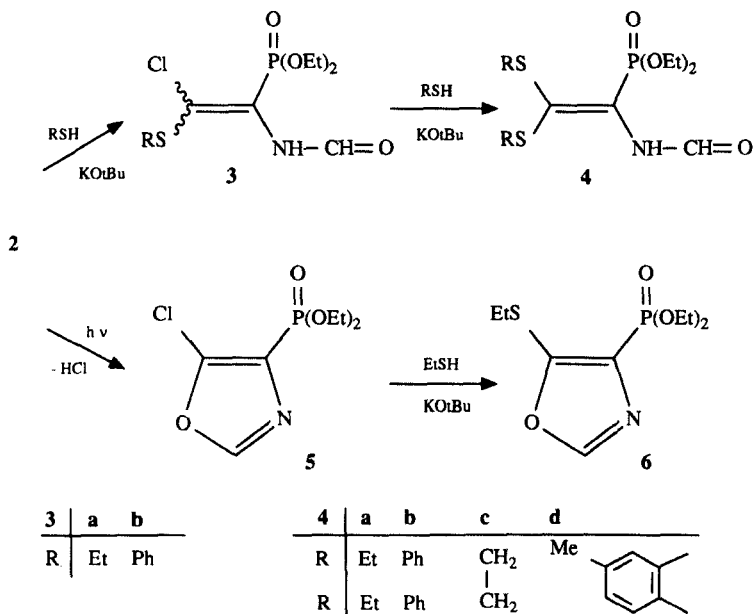
SCHEMA I

dem Phosphonat **1**, zu suchen. Es sollte geprüft werden, ob das Push-Pull-Olefin **2** auch mit S-Nucleophilen oder Basen, analog zur Umsetzung mit aliph. Aminen, Heterocyclen bildet. Darüber hinaus erhofften wir uns durch Ersatz des schwach nucleophilen Sauerstoffs von **1** durch den nucleophileren Schwefel eine Ausgangsverbindung für phosphonosubstituierte Thiazole zu finden. Bisher war lediglich ein 4-Phosphono-thiazol mit einer Methylmercaptogruppe in 3-Position durch Umsetzung von Isocyanomethanphosphonat, CS_2 und KOtBu hergestellt worden.⁵

ERGEBNISSE

Die Umsetzungen von **2** mit S-Nucleophilen oder Basen hatten ein völlig anderes Resultat als mit Aminen. In keinem Fall wurde eine Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung des Carbonylsauerstoffs beobachtet. So ließen sich mit S-Nucleophilen die Chloratome am C-2-Atom von **2** in Gegenwart von KOtBu nucleophil austauschen. Wir erhielten aus **2** und einem Thiol bzw. Dithiol in Gegenwart von zwei Moläquivalenten Base die offenkettigen oder cyclischen Ketenmercaptale **4** und bei Anwendung von nur einem Moläquivalent KOtBu die monochlorsubstituierten Olefine **3** (Schema II). Letztere wurden als nicht trennbare E/Z-Gemische isoliert. In den NMR-Spektren von **3** und **4** beobachteten wir eine Verdopplung der Signale, die durch eine gehinderte Rotation der N-CHO-Bindung verursacht werden. Obwohl die Olefine **3** ein reaktionsfähiges Halogenatom besitzen, konnten sie nicht in Gegenwart von Basen zu einem substituierten Oxazol cyclisiert werden.

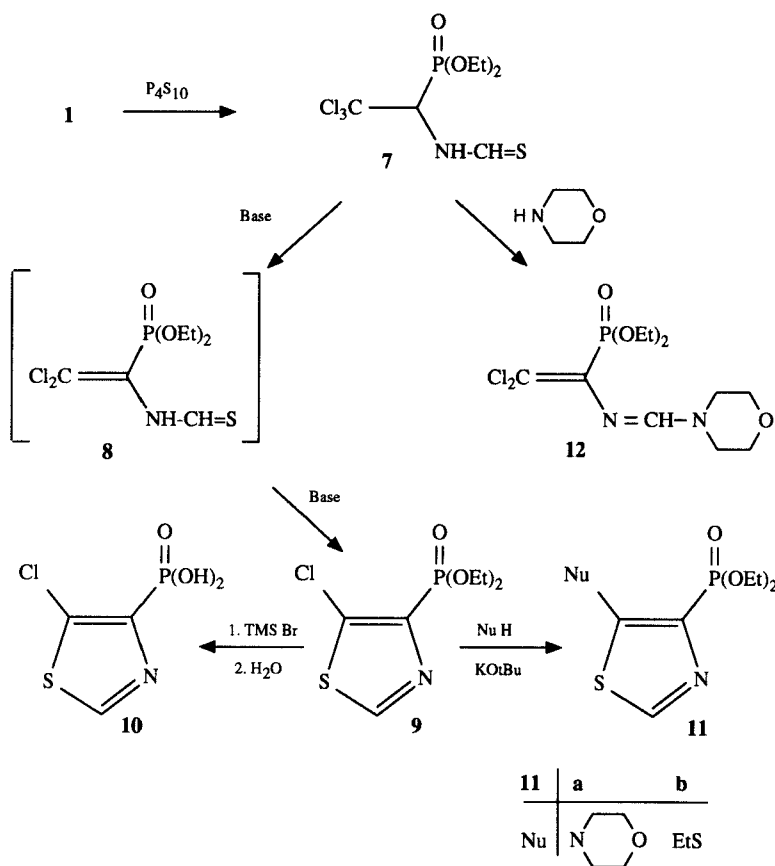
Beim Behandeln von **2** mit Triethylamin, K_2CO_3 , KOH oder KOtBu erhielten wir die Ausgangsverbindung unverändert zurück. Die gesuchte Ringschlußreaktion zwischen dem C-2-Atom und dem Carbonylsauerstoff erfolgte erst bei Bestrahlung



SCHEMA II

von **2** mit UV-Licht. Wir isolierten in 51% iger Ausbeute das 5-Chlor-4-diethylphosphono-oxazol **5** als destillierbares farbloses Öl. Obwohl diese Reaktion unter HCl-Eliminierung verläuft, verringert sich bei Zusatz von Basen die Ausbeute an **5** erheblich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung zeigt, daß bei der UV-Bestrahlung von **2** eine Reihe von Nebenprodukten gebildet werden. Ein Signal bei 9.7 ppm (rel. Intensität 20%) könnte dem 1-Amino-2,2-dichlorvinyl-phosphonat (Abspaltung der Formylgruppe von **2**; Lit.^{2,31}P: $\delta = 9.9$ ppm) zugeordnet werden. Ein weiteres Signal bei 7,5 ppm (rel. Intensität 10%) läßt sich als Diethylphosphit identifizieren (P-C-Spaltung von **2** oder **5**). Das Oxazol **5** besitzt ein reaktives Chloratom, das sich mit Ethylmercaptan in Gegenwart von KOtBu zum 5-Ethylmercapto-oxazol **6** austauschen läßt (Schema II).

Einen leichten Zugang zu phosphonosubstituierten Thiazolen erhofften wir uns durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs von **2** durch den nucleophileren Schwefel. Durch Thionierung des Phosphonates **1** mit Phosphor(V)-sulfid erhielten wir den bisher unbekannten, kristallinen 1-Thioformyl-2,2,2-trichlorethanphosphonsäurediethylester **7** in 75% iger Ausbeute (Schema III). Die Verwendung von Lawesson-Reagenz führte zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Mit Basen reagiert **7** unter HCl-Eliminierung. Wir isolierten jedoch nicht das erwartete Olefin **8**, sondern das 5-



SCHEMA III

Chlor-4-diethylphosphono-thiazol **9**. Man kann annehmen, daß bei der Umsetzung von **7** mit Basen zunächst doch die Verbindung **8** gebildet wird, die sofort unter weiterer HCl-Eliminierung zu **9** cyclisiert. Eine optimale Ausbeute von 96% wurde durch Umsatz von **7** mit wäßrigem Natriumcarbonat und einem Phasentransfer-Katalysator erhalten. Dieser Syntheseweg bietet nun einen bequemen und effizienten Zugang zu phosphonosubstituierten Thiazolen aus leicht verfügbaren Startprodukten. Aus dem Thiazol **9** ließ sich durch Silylierung mit Trimethylsilylbromid und nachfolgender Hydrolyse die Phosphonsäure **10** herstellen.

In Gegenwart von KOtBu läßt sich mit Morpholin bzw. Ethylmercaptan das Chloratom des Thiazols **9** nucleophil austauschen. So wurden aus **9** die 5-substituierten Phosphono-thiazole **11** dargestellt. Das 5-Mercapto-thiazol **11b** konnten wir auch in einer "Eintopf-Reaktion" aus **7**, Ethylmercaptan und KOtBu gewinnen. Der Verlauf dieser Mehrkomponentenreaktion ist nicht sicher. Wahrscheinlich erfolgt zunächst Cyclisierung zu **9** und anschließend die nucleophile Substitution des Cl-Atoms.

Abschließend wurde das Thioformamid **7** auch mit Morpholin umgesetzt. Wir erwarteten einen einfachen Zugang zum Thiazol **11a** analog zur Synthese von **11b**. Überraschend erhielten wir ein Gemisch aus dem Thiazol **9** und dem Formamidin **12**. Die Bildung von **12** läßt sich durch einen nucleophilen Angriff des Amins auf die Thiocarbonylgruppe von **7** erklären. Es kommt zur Bildung einer Formamidin-Gruppe, die die Acceptor-Wirkung auf das Push-Pull-System verringert, wodurch die Chlor-Atome von **12** nucleophil nicht mehr ausgetauscht werden können. Andererseits bewirkt das Amin, wie die anderen Basen auch, eine HCl-Eliminierung von **7** und verursacht damit die Cyclisierung zum Thiazol **9**, das sich unter diesen Bedingungen nicht weiter umsetzt.

Das Thioformamid **7** zeigt damit ein völlig anderes chemisches Verhalten als das sauerstoffanaloge Formamid **1**, das mit prim. und sek. Aminen einheitlich unter Substitution am C-2-Atom und Cyclisierung, wie in Schema I dargestellt, reagiert. Gründe hierfür sind die elektrophilen Eigenschaften der Thioformylgruppe und die hohe Nucleophilie des Schwefels, die die leichte Cyclisierung von **7** und, in Gegenwart weiterer Nucleophile, Nebenreaktionen verursachen. Man kann aber auch vermuten, daß die stark polarisierte Thioformylgruppe im Push-Pull-System von **8** die Reaktivität des C-2-Atoms erhöht und damit die Ringschlußreaktion begünstigt.

EXPERIMENTELER TEIL

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und über Molekularsieb (Wolfen-Zeorsorb 4A) aufbewahrt. Die UV-Bestrahlung erfolgte mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler der Firma Heraeus; Labortauchlampe TQ 150 (150 Watt). Die Angabe von Siedepunkten bei der Kugelrohrdestillation bezieht sich auf die Badtemperatur. Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm, Merck) bei einem Überdruck von 4,7 kPa durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ¹H-NMR: Tesla 567, interner Standard HMDS, Lösungsmittel: CD₂Cl₂; ³¹P-NMR: Bruker MSL 400, externer Standard H₃PO₄, Lösungsmittel CH₂Cl₂; ¹³C-NMR: Varian Gemini 300, externer Standard HMDS, Lösungsmittel CDCl₃; Verbindung **11** jeweils Lösungsmittel D₂O; die chemische Verschiebung δ ist in ppm und die Kopplungskonstante J in Hz angegeben.

1-Formylamino-2-chlor-2-ethylthio(phenylthio)-vinylphosphonsäureethylester 3. Zu einer Lösung von 2,67 g (0.01 mol) **2** und 0.01 mol Thiol gibt man unter Rühren portionsweise 1.12 g (0.01 mol) KOtBu.

Man rührt 12 h bei 20°C, filtriert das ausgefallene KCl über Kieselgur ab, engt das Filtrat ein und chromatographiert an 70 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:2.

3a: Ausbeute: 2.32 g (77%), n_D^{25} : 1.5292. NMR: ^{31}P : 9.65 s, 8.44 (klein) s; ^1H : CHO: 8.04 s (1H); ^{13}C : PC: 120.3 d ($^1J_{\text{PC}} = 213.0$), 122.4 (klein) s ($^1J_{\text{PC}} = 218.5$), S(Cl)C: 145.4 d ($^2J_{\text{PC}} = 18.9$), 144.6 (klein) ($^2J_{\text{PC}} = 18.9$), CHO: 159.5 s, 164.8 (klein) s.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClNO}_4\text{PS}$ (301.7)	Ber.	C 35.83	H 5.68	N 4.64%
	Gef.	35.57	5.79	4.52%

3b: Ausbeute: 2.59 g (74%), n_D^{25} : 1.5685. NMR: ^{31}P : 9.11 s, 8.0 (klein) s; ^1H : CHO: 8.20 s (1H); ^{13}C : PC: 121.4 d ($^1J_{\text{PC}} = 209.2$), S(Cl)C: 144.5 d ($^2J_{\text{PC}} = 24.0$), CHO: 159.5 s.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClNO}_4\text{PS}$ (349.8)	Ber.	C 44.64	H 4.90	N 4.00%
	Gef.	44.85	5.08	3.98%

1-Formylamino-2,2-(bis-alkylthio(arylthio))-vinylphosphonsäureethylester 4. 2.67 g (0.01 mol) **2**, 0.02 mol Thiol und 2.24 g (0.02 mol) K-tert.-butylat werden umgesetzt und aufgearbeitet wie bei **3** angegeben.

4a: Ausbeute: 2.42 g (74%), n_D^{25} : 1.5375. NMR: ^{31}P : 11.3 s, 10.0 (klein) s; ^1H : CHO: 8.11 s (1H); ^{13}C : PC: 126.1 d ($^1J_{\text{PC}} = 212.7$), 128.3 d ($^1J_{\text{PC}} = 213.9$), S_2C : 150.2 d ($^2J_{\text{PC}} = 23.8$), 145.1 d ($^2J_{\text{PC}} = 19.5$), CHO: 159.4 s, 164.5 (klein) s.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{PS}_2$ (327.4)	Ber.	C 40.35	H 6.77	N 4.28%
	Gef.	44.03	6.87	4.15%

4b: Ausbeute: 3.18 g (75%), n_D^{25} : 1.5870. NMR: ^{31}P : 9.22 s, 10.3 (klein) s; ^1H : CHO: 8.20 s (1H); ^{13}C : PC: 121.2 d ($^1J_{\text{PC}} = 211.3$), S_2C : 148.8 d ($^2J_{\text{PC}} = 16.0$), CHO: 159.4 s, 163.9 (klein) s.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{PS}_2$ (423.5)	Ber.	C 53.89	H 5.24	N 3.31%
	Gef.	53.66	5.48	3.19%

4c: Ausbeute: 1.28 g (43%), Fp. 87–89°C. NMR: ^{31}P : 11.8 s, 11.0 (klein) s; ^1H : CHO: 7.96 s (1H); ^{13}C : PC: 106.0 d ($^1J_{\text{PC}} = 223.4$), 107.2 d ($^1J_{\text{PC}} = 226.5$), S_2C : 163.5 d ($^2J_{\text{PC}} = 31.9$), 166.1 d ($^2J_{\text{PC}} = 31.9$), CHO: 159.4 s, 165.2 (klein) s.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{PS}_2$ (297.3)	Ber.	C 36.36	H 5.42	N 4.71%
	Gef.	36.41	5.44	4.68%

4d: Ausbeute: 2.41 g (67%), Fp. 114–16°C. NMR: ^{31}P : 12.35 s, 11.2 (klein) s; ^1H : CHO: 7.95 s (1H); ^{13}C : PC: 101.9 d ($^1J_{\text{PC}} = 225.4$), 102.1 d ($^1J_{\text{PC}} = 228.2$), S_2C : verdeckt, CHO: 159.0 s, 165.5 (klein) s.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{PS}_2$ (359.4)	Ber.	C 46.79	H 5.05	N 3.90%
	Gef.	46.79	5.08	3.81%

5-Chlor-4-diethylphosphono-oxazol 5. 2.67 g (0.01 mol) **2** in 200 ml Methylenchlorid werden 2 h bei 20°C mit einer wassergekühlten UV-Labortauchlampe bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, über Kieselgel filtriert und erneut abdestilliert. Man erhält ein hellgelbes Öl, das sich durch Säulenchromatographie oder Destillation reinigen läßt.

Ausbeute: 1.22 g (51%); Kp. 105–110°C/3.9 Pa; n_D^{25} : 1.4672. NMR: ^{31}P : 4.6; ^1H : CH=N: 7.88 s (1H); ^{13}C : CH=N: 151.0 d ($^2J_{\text{PC}} = 21.6$), PC: 124.4 d ($^1J_{\text{PC}} = 247.6$), ClC: 144.3 d ($^2J_{\text{PC}} = 33.7$).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClNO}_4\text{P}$ (239.6)	Ber.	C 35.09	H 4.63	N 5.85%
	Gef.	35.15	4.87	5.57%

5-Ethylthio-4-diethylphosphono-oxazol 6. Zu einer Lösung von 2.56 g (0.01 mol) **5** und 0.63 g (0.01 mol) Ethylmercaptan in 30 ml Ether werden unter Rühren bei 20°C portionsweise 1.12 g (0.01 mol) KOtBu gegeben. Man rührt 24 h bei 20°C, filtriert über Kieselgur, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert an 70 g Kieselgel; Laufmittel: Aceton/Hexan 1:4.

Ausbeute: 1.56 g (59%), n_D^{25} : 1.4928. NMR: ^{31}P : 7.1; ^1H : CH=N: 7.93 s (1H); ^{13}C : CH=N: 152.2 d ($^3J_{\text{PC}} = 22.4$), PC: 129.0 d ($^1J_{\text{PC}} = 245.9$), SC: 154.6 d ($^2J_{\text{PC}} = 37.6$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4\text{PS}$ (265.3)	Ber.	C 40.75	H 6.08	N 5.28%
	Gef.	40.79	6.30	5.04%

1-Thioformylamino-2,2,2-trichlorethanphosphonsäure-diethylester 7. 8.0 g (0.025 mol) Formamid **1** werden mit 5.6 g (0.025 mol) P_2S_{10} in 80 ml Toluol unter Rühren 15 min zum Sieden erhitzt. Nach 10 min wird abdekantiert und 3 ml Ethanol zu der auf 70°C abgekühlten Lösung zugesetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und zweimal mit 4 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels werden farblose Kristalle erhalten, die sich aus Benzen umkristallisieren lassen.

Ausbeute: 6.2 g (75%); Fp. 150–153°C. NMR: ^{31}P : 11.4; ^1H : CH: 6.4 dd (1H, $^2J_{\text{PCH}} = 18.4$, $^3J_{\text{HNCH}}$

= 10.4); CH=S; 9.6 (d, 1H, $^1J_{\text{HNCH}} = 6.1$); ^{13}C : ClC: 95.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$); PC: 62.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 157.8$); CS; 191.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.7$).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (328.6)	Ber.	C 25.59	H 3.99	N 4.26%
	Gef.	25.55	4.04	4.33%

5-Chlor-4-diethylphosphono-thiazol 9. Zu einer Lösung von 3.28 g (0.01 mol) **7** in 30 ml Methylenchlorid wird eine Lösung von 2.5 g Na_2CO_3 und 0.05 g Benzyltriethylammoniumchlorid in 5 ml H_2O gegeben. Nach 6 h Rühren wird von der wäßrigen Phase abgetrennt, einmal mit 3 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält ein hellgelbes Öl, das sich durch Säulenchromatographie oder Destillation reinigen läßt.

Ausbeute: 2.45 g (96%); Kp. 90–100°C/3.9 Pa; n_D^{25} : 1.5139. NMR: ^{31}P : 5.7; ^1H : CH=N: 8.7 (d, 1H,); ^{13}C : CH=N: 152.0 d ($^3J_{\text{PC}} = 28.0$), PC: 142.7 d ($^1J_{\text{PC}} = 231.4$), ClC: 136.8 d ($^2J_{\text{PC}} = 26.5$).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClNO}_3\text{PS}$ (255.7)	Ber.	C 32.88	H 4.34	N 5.48%
	Gef.	33.01	4.44	5.42%

5-Chlor-4-phosphono-thiazol 10. 1.02 g (0.004 mol) Thiazol **9** und 6.1 g (0.004 mol) Trimethylsilylbromid werden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert überschüssiges Silylbromid ab, versetzt mit 2.5 ml H_2O und engt i. Vak. bis zur Trockene ein. Das erhaltene Produkt ist stark hyroskopisch und läßt sich aus Aceton/Petrolether umkristallisieren. Die Verbindung wurde nicht analysenrein erhalten. Ausbeute: 0.75 g (94%); Fp. 208–210°C. NMR: ^{31}P : 1.1; ^1H : CH=N: 9.2 br s (1H); ^{13}C : CH=N: 158.3 d ($^3J_{\text{PC}} = 13.2$), PC: 146.6 d ($^1J_{\text{PC}} = 199.3$), ClC: 137.7 d ($^2J_{\text{PC}} = 16.0$).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{ClNO}_3\text{PS}$ (199.6)	Ber.	C 18.06	H 1.52	N 7.02%
	Gef.	16.14	1.60	6.09%

5-Morpholino-4-diethylphosphono-thiazol 11a. Zu einer Lösung von 0.35 g (0.004 mol) Morpholin und 1.02 g (0.004 mol) Thiazol **9** in 20 ml Ether werden bei 0°C unter Rühren portionsweise 0.45 g (0.004 mol) KOtBu gegeben. Man rührt 5 h, versetzt mit 15 ml gesättigter NaCl-Lösung und schüttelt zweimal mit 30 ml Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an 70 g Kieselgel chromatographiert. Laufmittel: Aceton/Hexan 1:3.

Ausbeute: 0.50 g (41%); Fp. 63–68°C. NMR: ^{31}P : 9.7; ^1H : CH=N: 8.4 d (1H); ^{13}C : CH=N: 143.9 d ($^3J_{\text{PC}} = 29.4$), PC: 127.8 d ($^1J_{\text{PC}} = 233.9$), NC: 164.4 d ($^2J_{\text{PC}} = 29.9$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$ (306.3)	Ber.	C 43.13	H 6.25	N 9.15%
	Gef.	43.35	6.42	8.93%

5-Ethylthio-4-diethylphosphono-thiazol 11b. Methode A: Zu einer Lösung von 2.56 g (0.01 mol) **9** und 0.63 g (0.01 mol) Ethylmercaptopan in 30 ml Ether werden unter Rühren bei 0°C portionsweise 1.12 g (0.01 mol) KOtBu gegeben. Nach 3 h Rühren wird mit 15 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit 20 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl, das sich durch Säulenchromatographie oder Destillation reinigen läßt.

Ausbeute: 2.00 g (71%); n_D^{25} : 1.5349. NMR: ^{31}P : 8.3; ^1H : CH=N: 8.7 d (1H); ^{13}C : CH=N: 152.8 d ($^3J_{\text{PC}} = 28.6$), PC: 141.3 d ($^1J_{\text{PC}} = 241.5$), SC: 145.4 d ($^2J_{\text{PC}} = 32.2$).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{PS}_2$ (281.3)	Ber.	C 38.42	H 5.73	N 4.98%
	Gef.	37.88	5.57	4.92%

Methode B: 1.89 g (0.03 mol) Ethylmercaptopan, 3.29 g (0.01 mol) **7** und 3.36 g (0.03 mol) KOtBu werden in 50 ml Ether bei 0°C umgesetzt und aufgearbeitet wie unter Methode A angegeben.

Ausbeute: 1.25 g (44%); Kp 110–115°C/5.3 Pa; n_D^{25} : 1.5355.

N-Morpholino-N'-(1-diethylphosphono-2,2-dichlorvinyl)-formamidin 12. Zu 0.98 g (0.003 mol) Thioformamid **7** in 10 ml Methylenchlorid tropft man unter Rühren bei 0°C 1.31 g (0.015 mol) Morpholin in 5 ml Methylenchlorid. Nach 3 h wird der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat dreimal mit 3 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt zwei Signale bei 5.7 und 9.4 ppm. Reines **12** wird durch Chromatographie an 50 g Kieselgel, Laufmittel Aceton/Hexan 1:2, erhalten.

Ausbeute: 0.65 g (63%); Fp. = 33–37°C. NMR: ^{31}P : 9.4; ^1H : CH=N: 7.4 d (1H); ^{13}C : PC: 137.8 d ($^1J_{\text{PC}} = 193.8$), CH=N: 154.3 d ($^3J_{\text{PC}} = 7.2$), ClC 119.8 d ($^2J_{\text{PC}} = 36.4$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (345.2)	Ber.	C 38.28	H 5.55	N 8.12%
	Gef.	37.91	5.47	7.98%

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Groß danken wir für anregende Diskussionen und Herrn Dr. B. Costisella für die Aufnahme und Interpretation der ^{31}P -NMR-Spektren.

LITERATUR

1. 59. Mitteilung: A. Köckritz, G. Röhr und M. Schnell, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **63**, 95 (1991).
2. S. Scheidecker, A. Köckritz und M. Schnell, *J. prakt. Chem.*, **332**, 968 (1990).
3. B. S. Drach, E. P. Sviridov, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 1648 (1973).
4. B. S. Drach, E. P. Sviridov, Ya. P. Sharturshi, *Zh. Obshch. Khim.*, **44**, 1712 (1974).
5. J. Rachon und U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 1186.