

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>

Verbindungen Mit Dem 1,3-Dimethyl-1,3-Diaza-2-Phosphetidin-4-Thion-Grundgerüst

Michael Farkens^{ab}; Peter G. Jones^{ab}; Axel Fischer^{ab}; Reinhard Schmutzler^{ab}

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland ^b Herrn Professor Klaus Weissmerl zum 70,

To cite this Article Farkens, Michael , Jones, Peter G. , Fischer, Axel and Schmutzler, Reinhard(1993) 'Verbindungen Mit Dem 1,3-Dimethyl-1,3-Diaza-2-Phosphetidin-4-Thion-Grundgerüst', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 75: 1, 195 — 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308037395

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308037395>

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.

VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3-DIMETHYL-1,3-DIAZA-2-PHOSPHETIDIN-4-THION-GRUNDGERÜST

MICHAEL FARKENS, PETER G. JONES, AXEL FISCHER und
REINHARD SCHMUTZLER

Herrn Professor Klaus Weissermel zum 70. Geburtstag gewidmet

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig, Deutschland*

(Received July 30, 1992)

Compounds involving the 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetidin-4-thione framework: Synthesis of 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thione derivatives and oxidation reactions at the phosphorus(III) atom.

The reactions of singly lithiated *N,N'*-dimethylthiourea **1** with diorganoaminodichlorophosphines (organo groups: $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ **2**, C_6H_{11} **3**, Ph **4**) are described. The resulting 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thione derivatives **5–7** undergo oxidation reactions with trimethylsilyl azide, hexafluoroacetone, tetrachloroorthobenzoquinone and elemental sulfur. With trimethylsilyl azide and hexafluoroacetone a rearrangement of the four-membered diazaphosphetidine ring system was observed in addition to the oxidation at the phosphorus atom. The new compounds **5**, **7**, **9**, **11** and **13–19** were characterized by elemental analysis, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-spectroscopy and mass spectrometry; **6**, **10** and **18** were characterized by X-ray structure analysis. Compound **6** displays two independent molecules with no significant differences; the P—N bond lengths are correlated with the pyramidalicity of the nitrogen atoms. The phosphorus atom is pyramidally coordinated. The phosphorus atom of compound **10** is tetrahedrally coordinated; the configuration at the double bond $\text{C1}=\text{N3}$ is *E*. Compound **18** possesses crystallographic mirror symmetry; the geometry at the phosphorus atom is square pyramidal. In all the structures the N—P—N angle in the four-membered ring necessarily departs considerably from ideal values.

Key words: 1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphetidin-4-thione; 1-methyl-2-thia-3-trimethylsilyl-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-methylimide; X-ray structures.

In den letzten Jahren wurden Verbindungen mit drei-, vier- oder fünffach-koordiniertem Phosphoratom beschrieben, die das Diazaphosphetidinthion-Grundgerüst beinhalten.^{1–3} Bei den meisten dieser Verbindungen besteht eine Analogie zu den entsprechenden schon seit längerem bekannten Diazaphosphetidinonen mit drei-, vier- oder fünffach koordiniertem Phosphoratom.^{4–13} Jedoch nehmen einige Oxidationen von Phosphor(III)-Verbindungen mit dem *N,N'*-Dimethylthioharnstoffgerüst einen ungewöhnlichen Verlauf unter Umlagerung des Vierringsystems, der im Falle der Sauerstoffanaloge mit dem *N,N'*-Dimethylharnstoffgerüst nicht beobachtet wurde. Für die Diazaphosphetidinthione lassen sich in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Phosphoratoms drei prinzipielle Substitutionsmuster angeben (Abb. 1):

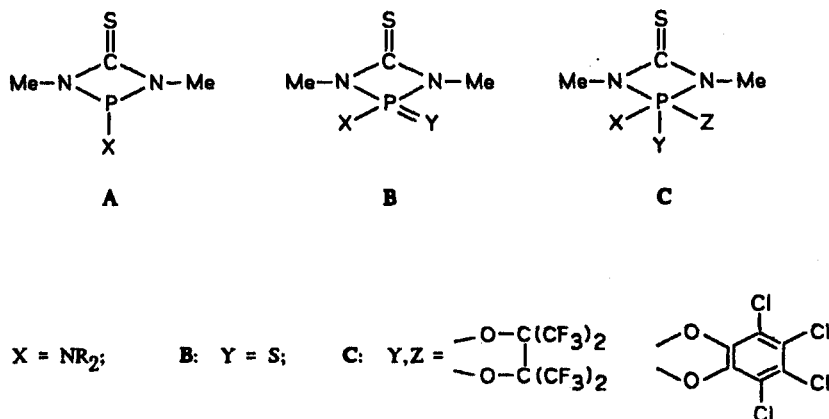


ABBILDUNG 1 Substitutionsmuster der Diazaphosphetidinthione für verschiedene Koordinationszahlen des Phosphoratoms.

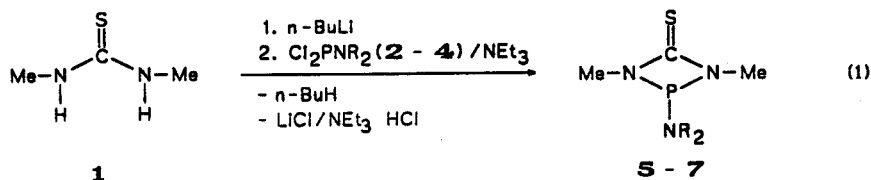
Die Diazaphosphetidinthione des Typs **B** oder **C** werden durch Oxidation solcher des Typs **A** erhalten.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es zum einen, den Einfluß des Substituenten **X** auf die Reaktivität der Phosphor(III)-Verbindungen gegenüber den Oxidationsmitteln Trimethylsilylazid und Hexafluoraceton zu untersuchen, um die Kenntnis der auftretenden Umlagerungsreaktionen^{1,2} auf eine breitere Basis zu stellen. Zum anderen sollten die bisher noch nicht in Reinsubstanz hergestellten 2-Thia-diazaphosphetidinthione **14–16** des Typs **B** und die Tetrachlororthoben-zochinon-Addukte **18** und **19** des Typs **C** der neuen Diazaphosphetidinthione **5** und **7** synthetisiert und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht werden. Von besonderem Interesse war die Bestätigung der aus NMR- und massenspektrometrischen Daten abgeleiteten Struktur der Diazaphosphetidinmethylimide **9–11** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Falle von **10** als repräsentativem Beispiel.

Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** mit Dichlorphosphinen unter Bildung von Diazaphosphetidinthionen erfolgt nach einfacher Lithiierung des *N,N'*-Dimethylthioharnstoffes in Anwesenheit von Triethylamin rasch bei milden Bedingungen unter Abspaltung von Lithiumchlorid und Triethylammoniumchlorid.³ Eine Steigerung der Reaktivität durch Lithiierung wurde auch schon bei anderen Synthesen mit Thioharnstoffen beobachtet.¹⁴

Zusätzlich zu den schon bekannten Diazaphosphetidinthionen, wie z.B. **6**,³ wurden durch Umsetzung von **1** mit Diallylaminodichlorphosphin **2** bzw. Diphenylaminodichlorphosphin **4** die neuen Derivate **5** und **7** dieser Substanzklasse synthetisiert (Gl. (1)).

Sowohl **5** als auch **7** wurden als gelbe viskose Öle erhalten, die aus Lösungsmitteln nicht kristallisiert werden konnten. Bei -30°C erstarrte **7**. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten beider Verbindungen fügen sich gut in die Reihe der Daten bereits bekannter Diazaphosphetidinthion-Derivate ein, wie anhand der $\delta(\text{P})$ -Werte in Tabelle I zu erkennen ist. Mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten **R** in der Aminogruppe $-\text{NR}_2$ ist $\delta(\text{P})$ weniger hochfeldverschoben.



| R | Cl ₂ PNR ₂ | Diazaphosphetidinethiones |
|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| CH ₂ CH=CH ₂ | 2 | 5 |
| C ₆ H ₁₁ | 3 | 6 |
| Ph | 4 | 7 |

Der elektronenziehende Effekt der Phenylgruppen bei Verbindung 7 hat offensichtlich keinen starken Einfluß auf den $\delta(\text{P})$ -Wert.

Die Kristallisation von Verbindung 6 gelang bei -30°C aus Diethylether. Die erhaltenen Einkristalle zeigten nur mäßige Qualität und besaßen irreguläre Reflexprofile. Trotzdem war es möglich, eine Röntgenstrukturanalyse von ausreichender Genauigkeit durchzuführen. Die Kristallstruktur zeigt das Vorhandensein zweier unabhängiger Moleküle in der Elementarzelle (Abbildung 2, Tabelle II). Die Mo-

TABELLE I $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen 5–8 in ppm.

| Nr. | 8* | 5 | 7 | 6 |
|--------------------------------|-----------|------------------------------------|----------|--------------------------------|
| R | Me | CH ₂ CH=CH ₂ | Ph | C ₆ H ₁₁ |
| $\delta \text{P} / \text{ppm}$ | 110.30 | 108.10 | 101.09 | 100.90 |

* Lit.³

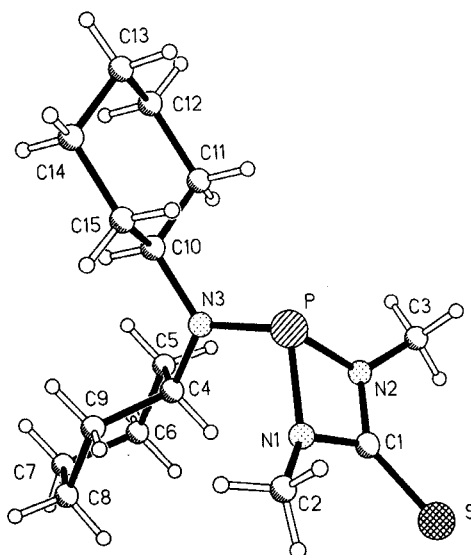


ABBILDUNG 2 Eines der beiden unabhängigen Moleküle von Verbindung 6 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

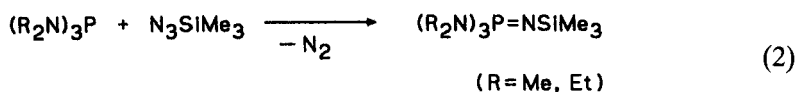
TABELLE II Ausgewählte Bindungslängen (pm) und winkel (°) für Verbindung 6.

| | Mol. 1 | Mol. 2 | | | |
|----------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|
| S-C(1) | 165.7 (8) | 164.3 (6) | P-N(1) | 173.8 (7) | 173.7 (6) |
| P-N(2) | 178.7 (5) | 180.1 (5) | P-N(3) | 164.9 (6) | 164.7 (6) |
| P...C(1) | 227.7 (8) | 229.0 (7) | N(1)-C(1) | 136.5 (8) | 137.8 (8) |
| N(1)-C(2) | 145.2 (12) | 143.5 (11) | N(2)-C(1) | 137.7 (11) | 138.3 (10) |
| N(2)-C(3) | 140.1 (10) | 137.6 (11) | N(3)-C(4) | 148.2 (9) | 146.2 (10) |
| N(3)-C(10) | 148.6 (9) | 149.3 (7) | | | |
| | Mol. 1 | Mol. 2 | | | |
| N(1)-P-N(2) | 73.0(3) | 73.3(3) | N(1)-P-N(3) | 105.0(3) | 105.2(3) |
| N(2)-P-N(3) | 107.6(3) | 107.0(3) | P-N(1)-C(1) | 93.7(5) | 93.9(5) |
| P-N(1)-C(2) | 132.1(5) | 133.0(5) | C(1)-N(1)-C(2) | 126.7(7) | 127.4(5) |
| P-N(2)-C(1) | 91.1(4) | 91.0(4) | P-N(2)-C(3) | 132.0(6) | 132.6(6) |
| C(1)-N(2)-C(3) | 127.0(6) | 127.2(5) | P-N(3)-C(4) | 122.7(4) | 123.0(3) |
| P-N(3)-C(10) | 118.7(4) | 118.1(5) | C(4)-N(3)-C(10) | 118.5(5) | 118.7(5) |
| S-C(1)-N(1) | 130.4(7) | 130.0(6) | S-C(1)-N(2) | 129.8(5) | 130.1(5) |
| N(1)-C(1)-N(2) | 99.7(6) | 99.8(5) | | | |

leküle sind fast identisch, die mittlere Abweichung bei der Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate beträgt für alle Nicht-Wasserstoffatome nur 3.5 pm. Der viergliedrige Ring ist annähernd planar (mittlere Abweichung 7 bzw. 5 pm†) mit einem Faltwinkel von 17 bzw. 15°. Auf den Ring bezogen sind die Methylgruppen cisoid konfiguriert.

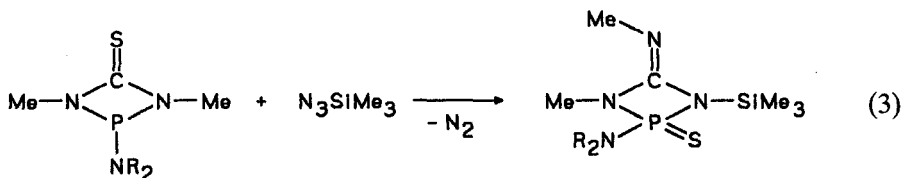
Die P—N-Bindungsabstände sind unterschiedlich (Tabelle II) und stehen in Übereinstimmung mit der Bindungsgeometrie der Stickstoffatome. N3 (der cyclohexylgebundene Stickstoff) ist nahezu planar (3 bzw. 5 pm außerhalb der Ebene seiner Nachbarn) und weist den geringsten P-N-Bindungsabstand auf (164.9 bzw. 164.7 pm), N1 ist etwas pyramidal (23 bzw. 20 pm außerhalb der Ebene seiner Nachbarn, P—N 173.8 bzw. 173.7 pm), N2 ist stärker pyramidal (26 bzw. 25 pm außerhalb der Ebene seiner Nachbarn, P—N 178.7 bzw. 180.1 pm). Das Phosphoratom zeigt die erwartete pyramidale Geometrie (87 pm außerhalb der Ebene der Stickstoffatome) mit einem spitzen Ringwinkel von 73.0 bzw. 73.3°.

Die kürzlich erstmals beschriebene Umlagerung des Diazaphosphetidinthions **8** bei dessen Reaktion mit Trimethylsilylazid unter Bildung von **8a**^{2,17} gab Anlaß zu einer weiteren Untersuchung dieser Umsetzung. Die als Staudinger-Reaktion bekannte Oxidation von Phosphor(III)-Verbindungen durch organische Azide RN₃^{15–17} führt üblicherweise auch bei Verwendung von Trimethylsilylazid zum erwarteten N-Trimethylsilylphosphinimid mit λ⁴-Phosphoratom^{17–21} (Gleichung (2)):



Die Umsetzung der Diazaphosphetidinthione **5–7** mit Trimethylsilylazid erfolgte jeweils im Molverhältnis von 1:4 in Toluol, wobei **3d** bei 100°–110°C gerührt wurde (Gleichung (3)). Die Produkte **9** und **10** konnten in hoher Reinheit als Flüssigkeit (**9**) bzw. als kristalliner Feststoff (**10**) gewonnen werden, wohingegen **11** nicht völlig von Verunreinigungen befreit werden konnte.

†Für Verbindung **6** sind die Werte durchweg für beide unabhängigen Moleküle angegeben.



| R | Nr. |
|------------------------------------|-----------|
| CH ₂ CH=CH ₂ | 5 |
| C ₆ H ₁₁ | 6 |
| Ph | 7 |
| Me | 8* |

| R | Nr. |
|------------------------------------|------------|
| CH ₂ CH=CH ₂ | 9 |
| C ₆ H ₁₁ | 10 |
| Ph | 11 |
| Me | 8a* |

* Lit. 1,3

Bei allen drei Produkten handelt es sich um Diastereomerenpaare, von denen jeweils zwei Enantiomere vorliegen, wie in Abbildung 3 dargestellt ist. Die Anordnung der Methylimido-Gruppe trans zur Trimethylsilyl-Gruppe ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse von **10**.

Eindeutige Aussagen über einen möglichen Reaktionsmechanismus sind nicht möglich, da zu bekannten Umlagerungsreaktionen der anorganischen und organischen Chemie keine offensichtlichen Ähnlichkeiten bestehen. Bei der ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchung von aus den Reaktionslösungen im Abstand von 24 h entnommenen Proben konnten keine Zwischenprodukte beobachtet werden.

Da es sich bei den Produkten **9–11** um Isomeren-Gemische handelt, treten in den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren doppelte Signalsätze für die diastereomeren Verbindungen auf. Die beobachteten chemischen Verschiebungen aller drei Verbindungen weisen übereinstimmende Charakteristika auf, aus denen zu schließen ist, daß die Umlagerungsreaktion jeweils zum gleichen Ergebnis geführt hat. Dies

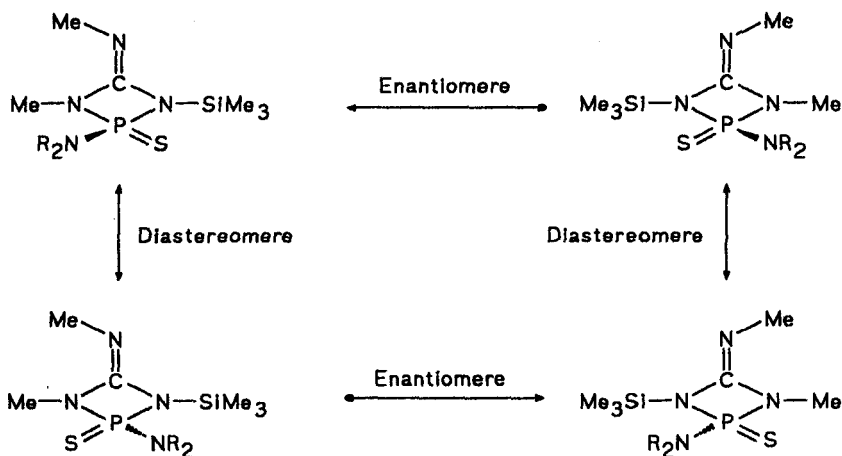


ABBILDUNG 3 Diastereomerenpaare und Enantiomere der Diazaphosphetidinmethylimide **8a** und **9–11**.

gilt auch für die NMR-spektroskopischen Daten der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung **8a**,² die ebenfalls in Tabelle III angegeben sind.

Die $\delta(\text{P})$ -Werte der Diastereomerenpaare von **9–11** unterscheiden sich jeweils um etwa 2 ppm voneinander und liegen in dem Verschiebungsbereich, den man für eine λ^4 -Phosphorverbindung mit den gegebenen Substituenten erwarten kann. Charakteristische $\delta(\text{C})$ -Werte finden sich in den ^{13}C -NMR-Spektren auch für die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der Imidogruppen, die fast identische chemische Verschiebungen bei ca. δ 145 ppm aufweisen.

Bemerkenswert ist vor allem das Integralverhältnis der beiden Signale im ^1H -NMR-Spektrum für die Trimethylsilylgruppen der Diastereomerenpaare. Wurde im Fall von **8a** das Integralverhältnis mit 1:1 angegeben,¹ so nahm das Integralverhältnis mit zunehmender Raumerfüllung des Aminosubstituenten am Phosphoratom in eindeutiger Art und Weise zu (Tabelle IV). Dies gibt Grund zu der Annahme, daß der sterische Effekt des Substituenten einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion nimmt.

Die EI-Massenspektren von **9–11** weisen einige charakteristische Gemeinsamkeiten auf, die in Tabelle V aufgeführt sind. So ist das nach dem Moleküllion M^+ auftretende nächstbeobachtbare Fragment jeweils durch Abspaltung einer Methylgruppe entstanden, zudem ist in allen drei Fällen die Abspaltung der Diorganoaminogruppe zu beobachten, was zu einem Fragment der Massenzahl 220 führt.

Aus einem Gemisch von Diethylether und Acetonitril (2:1) gelang die Kristallisation von Verbindung **10**. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (Abbildung 4, Tabelle VI) zeigt eine verzerrt tetraedrische Umgebung für das Phos-

TABELLE III $\delta(\text{H})$ -, $\delta(\text{C})$ - und $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **8a–11**.

| Gruppe | 8a * | 9 | 10 | 11 |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\delta(\text{H}) \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ | 0.18 ; 0.28 | 0.13 ; 0.24 | 0.27 ; 0.39 | 0.27 ; 0.38 |
| $\delta(\text{H}) \text{ PNCH}_3$ | 2.59 ; 2.86 | 2.51 ; 2.78 | 2.61 ; 2.90 | 2.88 ; 3.10 |
| $^2\text{J}(\text{PH}) \text{ PNCH}_3$ | 15.3 ; 15.7 | 15.2 ; 15.7 | 14.9 ; 15.5 | 15.1 ; 15.8 |
| $\delta(\text{H}) \text{ C}=\text{NCH}_3$ | 2.96 ; 3.01 | 2.88 ; 2.93 | 3.03 ; 3.06 | 3.08 ; 3.10 |
| $\delta(\text{C}) \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ | -1.28 ; 1.09 | 0.97 ; 1.53 | -0.52 ; 2.19 | -1.14 ; 1.43 |
| $\delta(\text{C}) \text{ PNCH}_3$ | 25.40 ; 29.58 | 25.29 ; 29.42 | 25.43 ; 29.42 | 25.39 ; 29.77 |
| $\delta(\text{C}) \text{ C}=\text{NCH}_3$ | 33.35 ; 34.96 | 33.34 ; 34.98 | 33.79 ; 35.41 | 33.37 ; 34.71 |
| $\delta(\text{C}) \text{ C}=\text{NCH}_3$ | 144.92 ; 145.29 | 144.75 ; 144.90 | 145.99 ; 146.12 | 144.45 ; 144.59 |
| $\delta(\text{P})$ | 68.04 ; 69.93 | 66.43 ; 68.55 | 60.32 ; 62.86 | 61.16 ; 62.68 |

* Lit.³

TABELLE IV Integral-Verhältnis der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen für die Diastereomerenpaare der Verbindungen **9–11**.

| | 9 | 10 | 11 |
|--|-------------|-------------|-------------|
| $\delta(\text{H}) \text{ Si}(\text{CH}_3)_3$ | 0.13 ; 0.24 | 0.27 ; 0.39 | 0.27 ; 0.38 |
| Integral- Prop. | 1.7 : 1 | 2.4 : 1 | 2 : 1 |

TABELLE V Charakteristische Fragmente der Massenspektren der Verbindungen 9–11.

| Fragment | 9 | | 10 | | 11 | |
|-------------------------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | m | (%) | m | (%) | m | (%) |
| $[M]^+$ | 316 | (10) | 400 | (6) | 388 | (1) |
| $[M-CH_3]^+$ | 301 | (10) | 385 | (4) | 373 | (2) |
| $[M-NR_2]^+$ | 220 | (20) | 220 | (10) | 220 | (5) |
| $[NR_2]^+$ | 96 | (30) | 180 | (90) | 168 | (100) |
| $[M-Si(CH_3)_3-NR_2]^+$ | 147 | (100) | 147 | (100) | 147 | (25) |

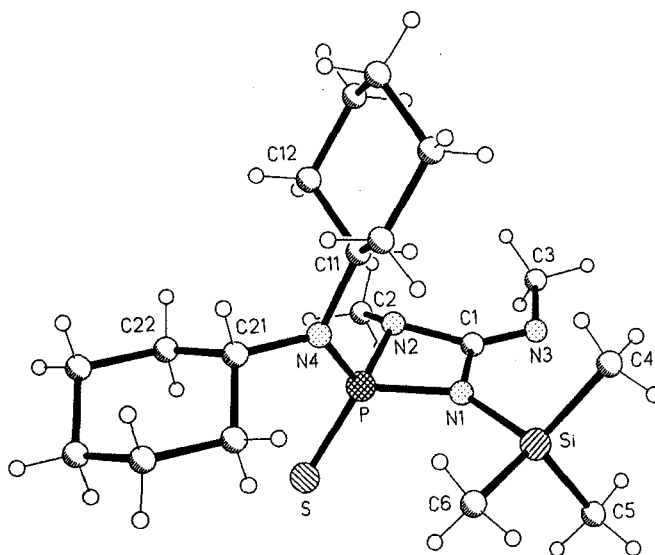
R=CH₂CH=CH₂: **9**R=C₆H₁₁: **10**R=C₆H₅: **11**

ABBILDUNG 4 Das Molekül von Verbindung 10 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

phoratom; die größte Deformation zeigt dabei der spitze "Biß"-Winkel des viergliedrigen Ringes (78.4°). Der Ring ist fast planar (mittlere Abweichung von der besten Ebene 4 pm) mit einem Faltwinkel von 10°. Die Substituenten an der C1=N3-Doppelbindung sind *E*-konfiguriert, vermutlich um sterische Spannungen mit der voluminösen Trimethylsilylgruppe zu vermeiden.

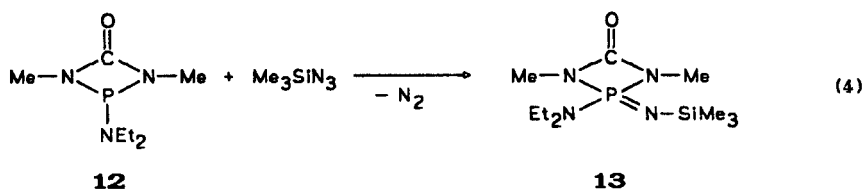
Die Stickstoffatome N4 (cyclohexyl-substituiert) und das an die Trimethylsilylgruppe gebundene N1 sind planar (Abweichung aus der Ebene 6 bzw. 3 pm), wohingegen N2 pyramidal konfiguriert ist (34 pm außerhalb der Ebene). Die P—N-Bindungsabstände folgen demselben Muster wie bei Verbindung 6 mit den Werten P—N4 164.0, P—N1 169.2 und P—N2 170.9 pm.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Umlagerungsreaktionen bei der Umsetzung von Diazaphosphetidinthionen mit Trimethylsilylazid erfolgt bei der analogen Umsetzung des Diazaphosphetidinons **12** mit Trimethylsilylazid die Oxidation des

TABELLE VI Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung 10.

| | | | |
|----------------|-----------|------------------|-----------|
| P-S | 192.7 (1) | P-N(1) | 169.2 (3) |
| P-N(2) | 170.9 (2) | P-N(4) | 164.0 (2) |
| P...C(1) | 223.8 (3) | Si-N(1) | 175.3 (2) |
| Si-C(4) | 184.8 (4) | Si-C(5) | 183.6 (4) |
| Si-C(6) | 183.3 (3) | N(1)-C(1) | 142.2 (3) |
| N(2)-C(1) | 141.8 (4) | N(2)-C(2) | 145.4 (4) |
| N(3)-C(1) | 126.4 (4) | N(3)-C(3) | 146.0 (3) |
| N(4)-C(11) | 149.2 (3) | N(4)-C(21) | 149.6 (3) |
| S-P-N(1) | 119.7(1) | S-P-N(2) | 116.8(1) |
| N(1)-P-N(2) | 78.4(1) | S-P-N(4) | 115.9(1) |
| N(1)-P-N(4) | 109.8(1) | N(2)-P-N(4) | 110.4(1) |
| N(1)-Si-C(4) | 108.9(1) | N(1)-Si-C(5) | 109.7(1) |
| C(4)-Si-C(5) | 109.6(2) | N(1)-Si-C(6) | 103.8(1) |
| C(4)-Si-C(6) | 112.4(2) | C(5)-Si-C(6) | 112.3(2) |
| P-N(1)-Si | 138.5(1) | P-N(1)-C(1) | 91.5(2) |
| Si-N(1)-C(1) | 129.9(2) | P-N(2)-C(1) | 90.9(2) |
| P-N(2)-C(2) | 126.6(2) | C(1)-N(2)-C(2) | 126.4(2) |
| C(1)-N(3)-C(3) | 118.7(3) | P-N(4)-C(11) | 116.6(2) |
| P-N(4)-C(21) | 126.1(2) | C(11)-N(4)-C(21) | 116.8(2) |
| N(1)-C(1)-N(2) | 98.4(2) | N(1)-C(1)-N(3) | 124.7(3) |
| N(2)-C(1)-N(3) | 136.8(2) | | |

Phosphoratoms unter Bildung des Staudinger-Produkts **13** (Gleichung 4)). Wie im Falle der Synthese von **9–11** wurde **12** mit Trimethylsilylazid im Molverhältnis 1:3 in Toluol 4 d bei 90°C erhitzt.



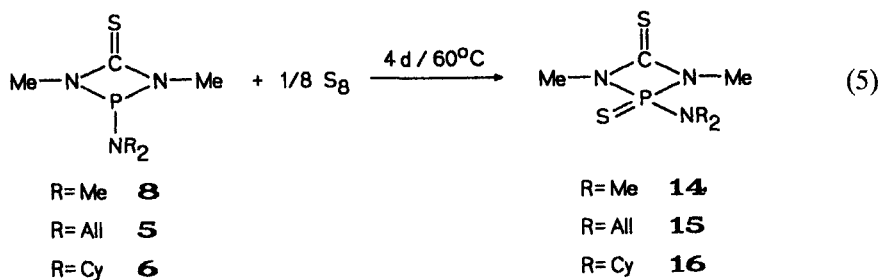
Aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten ist eindeutig zu sehen, daß keine Umlagerung stattgefunden hat. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum u.a. das Vorhandensein lediglich einer Trimethylsilylgruppe und im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die charakteristische Resonanz der Carbonylgruppe bei ca. 157 ppm zu beobachten.

Analog der in Lit.¹³ beschriebenen Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-on mit Phenylazid, bei der ein monomeres Staudinger-Produkt gleicher Struktur wie in Gleichung (4) beschrieben entstand ($\delta(\text{P}) = -2.3$ ppm), ist auch hier im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei -1.39 ppm für das Phosphoratom zu beobachten.

Umsetzungen von λ^3 -Phosphorverbindungen mit elementarem Schwefel und die daraus resultierenden λ^4 -Thiophosphorylverbindungen sind seit längerer Zeit bekannt.^{23–26} Bei der vor einigen Jahren untersuchten Oxidation von Diazaphosphetidinonen mit Schwefel wurde eine gegenüber acyclischen Phosphorverbindungen geringere Reaktivität beobachtet.¹⁰ Gleiches war bei der Schwefelung der analogen Diazaphosphetidinthione festzustellen. So war bei der Reaktion von **5**, **6** und **8** mit elementarem Schwefel im Molverhältnis 1:1 in Toluol bei 60–65°C eine Reaktions-

zeit von 4 d nötig, um eine vollständige Umsetzung gemäß Gleichung (5) zu erreichen.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß bei allen drei Umsetzungen außer dem Schwefelungsprodukt noch einige andere Produkte in geringen Anteilen entstanden waren. **14–16** wurden jeweils mit Petrolether aus den Reaktionsrückständen extrahiert und konnten auf diese Weise in hoher Reinheit gewonnen werden.



In den ^1H -NMR-Spektren von **14–16** findet sich jeweils ein charakteristisches Dublett für die stickstoffgebundenen Methylgruppen am Vierring. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen ist für alle drei Verbindungen nahezu identisch (zwischen 2.7 und 2.9 ppm), da die Dialkylaminosubstituenten am Phosphoratom keinen starken Einfluß auf die δ -Werte des Ringsystems ausüben. Beträgt die $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante der Methylgruppen in den λ^3 -Phosphor-Verbindungen dieses Typs ca. 7–8 Hz, wie z.B. bei **5** und **6**, so liegt sie bei den entstandenen λ^4 -Phosphor-Verbindungen zwischen 13 und 14 Hz.

Erwartungsgemäß ist in den ^{31}P -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung um ca. 40 ppm gegenüber den Werten der Edukte **5**, **6** und **8** zu beobachten, die Literaturwerten für $\lambda^4(\text{P})$ entspricht.²²

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **14–16** sind in Tabelle VII aufgeführt.

Die EI-massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen zeigt in der Fragmentierung einige Übereinstimmung. Die Peaks der Molekülonen weisen relativ hohe Intensitäten auf: M^+ (**14**)—92%, M^+ (**15**)—22% und M^+ (**16**)—35%. Ein typisches Fragment in den Massenspektren aller drei Moleküle entsteht

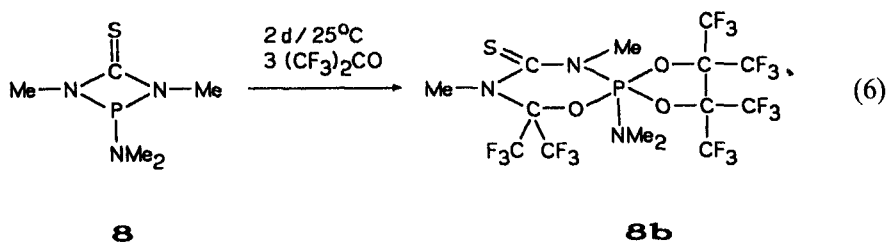
TABELLE VII $\delta(\text{H})$ -, $\delta(\text{C})$ - und $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **14–16**.

| Gruppe | 14 | 15 | 16 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| $\delta(\text{H}) \text{ P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$ | 2.72 | 2.90 | 2.88 |
| $^3J(\text{PH}) \text{ P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$ | 13.6 | 13.7 | 13.7 |
| $\delta(\text{C}) \text{ P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$ | 26.82 | 27.20 | 26.83 |
| $\delta(\text{C}) \text{ C}=\text{S}$ | 188.36 | 189.08 | 188.81 |
| $^2J(\text{PC}) \text{ C}=\text{S}$ | 2.7 | — | 2.6 |
| $\delta(\text{P})$ | 77.17 | 76.35 | 71.05 |

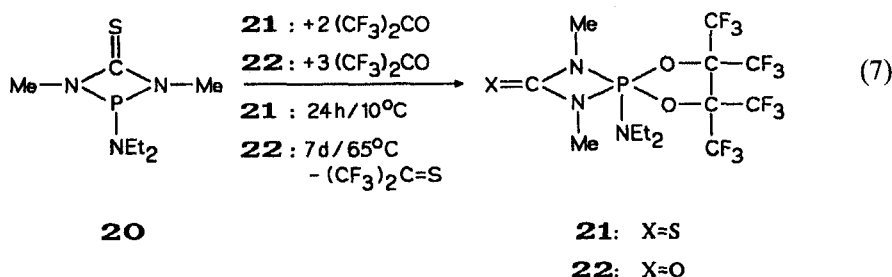
durch Abspaltung der Dialkylaminogruppe. Die Peaks der Dialkylaminogruppen bilden in zwei Fällen (**14** und **16**) den Basispeak. Für **15** beträgt die Intensität dieses Fragments dagegen nur 30%, der Basispeak entsteht durch Abspaltung einer $\text{S}=\text{CNCH}_3$ -Gruppe aus dem Molekül.

Für die Umsetzung von λ^3 -Phosphorverbindungen mit Hexafluoraceton sind aus der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt,^{27–30} bei denen sich zwei Hexafluoraceton-Moleküle durch C—C-Kondensation unter Bildung einer Perfluorpinakol-Gruppierung oxidativ an das Phosphoratom anlagern. Dabei wird ein λ^3 -Phosphoratom in ein λ^5 -Phosphoratom umgewandelt, das über zwei P—O-Einfachbindungen in einen Fünfring eingebunden ist (Gleichung (7)). Bei den hier vorliegenden cyclischen *N,N'*-dimethylthioharnstoffsubstituierten Phosphorverbindungen ist außerdem eine Insertion von Hexafluoraceton in den Ring möglich (Gleichung (6)).^{1,3}

Derartige Reaktionen wurden an den Diazaphosphetidinthionen **8** und **20**, die Dialkylaminosubstituenten am Phosphor tragen, studiert.^{1,3} In Abhängigkeit von den Substituenten ergab sich dabei einmal eine Hexafluoraceton-Insertion und eine gleichzeitige Hexafluoraceton-Addition/Oxidation unter Bildung von **8b** (Gleichung (6)).



In einem anderen Fall fand nur oxidative Addition am λ^3 -Phosphoratom unter Bildung von **21** statt, wobei aber in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zusätzlich ein Schwefel-Sauerstoff-Austausch an der Thiocarbonylgruppe auftreten konnte (**22**) (Gleichung (7)). Als Mechanismus für diesen Austausch wurde eine intermediäre [2 + 2]-Cycloaddition zwischen der Thiocarbonylgruppe von **20** und der Carbonylgruppe des Hexafluoracetons vorgeschlagen, wobei in der Folge außerdem Hexafluorthioaceton entstand.¹

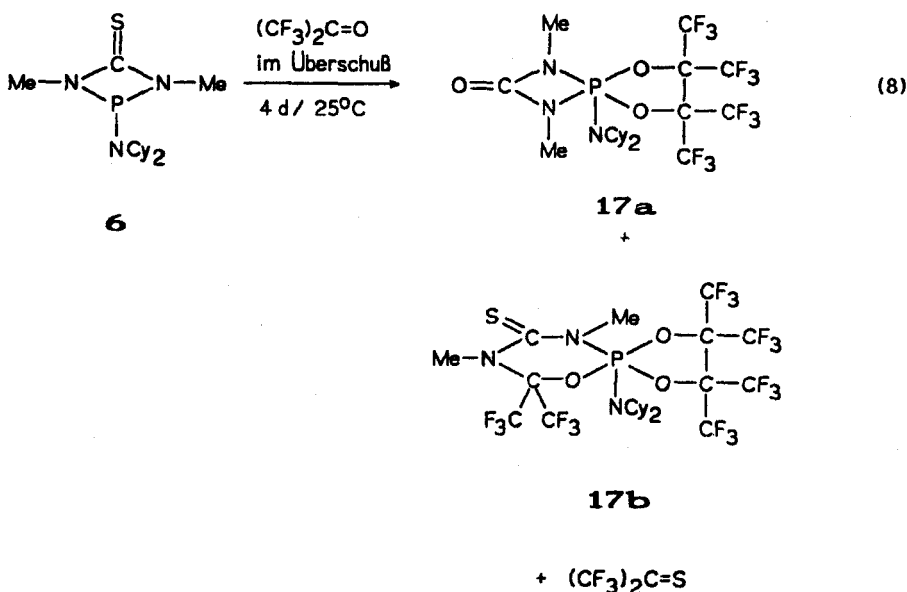


Offensichtlich ist der Einfluß der Dialkylaminosubstituenten maßgeblich für die Art des entstehenden Produktes verantwortlich. Daher war es von Interesse, die Umsetzung von Hexafluoraceton mit einem Diazaphosphetidinthion zu studieren,

das einen sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Phosphoratom trug, wie dies bei Verbindung **6** mit der Dicyclohexylaminogruppe der Fall war.

Die Umsetzung von **6** mit Hexafluoraceton wurde in einem verschlossenen Glasrohr im Molverhältnis von 1:8.5 in einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril durchgeführt. Es wurde 4 d bei Raumtemperatur gerührt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Entstehung mehrerer Produkte an, deren $\delta(\text{P})$ -Werte denen der literaturbekannten Verbindungen **8b**, **21** und **22** ähnlich waren. Beim Versuch der Kristallisation resultierte ein Gemisch aus drei Produkten, das durch weitere Kristallisationsversuche nicht zu trennen war. Die beiden Hauptprodukte konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als **17a** und **17b** identifiziert werden (Gleichung (8)).



Interessanterweise wurde für das Insertions- und Additionsprodukt **17b** im EI-Massenspektrum keine Substitution des Thiocarbonyl-Schwefelatoms durch Sauerstoff beobachtet. Damit besteht Übereinstimmung mit den Befunden aus,^{1,3} wo nach der Bildung von **8b** ebenfalls kein Schwefel-Sauerstoff-Austausch beobachtet wurde. Es wird angenommen, daß bei erfolgter Insertion eines Hexafluoraceton-Moleküls in den Vierring eine Substitution des Schwefels nicht mehr möglich ist, wogegen nach der Substitution von Schwefel durch Sauerstoff keine Insertion von Hexafluoraceton mehr erfolgt.

Durch massenspektrometrische Untersuchung des kristallin erhaltenen Produktgemisches gelang es, die beiden hauptsächlich enthaltenen Verbindungen als **17a** und **17b** zu identifizieren. Es findet sich jeweils ein Molpeak für **17a** ($M^+ = 629$, Intensität 2%) und **17b** ($M^+ = 811$, Intensität 1%).

Aus den Molekülionen entstehen durch Abspaltung von Fluor Fragmente der Masse 792 ($[\text{M}-\text{F}]^+$, 2%) für **17a** bzw. 610 ($[\text{M}-\text{F}]^+$, 5%) für **17b**. Weiterhin ist die Abspaltung von CF_3 -Gruppen zu beobachten. Eine Auflistung charakteristischer Peaks für **17a** und **17b** ist in Tabelle VIII enthalten.

TABELLE VIII Charakteristische Fragmente der Massenspektren der Verbindungen **17a** und **17b**.

| Fragment | 17a | | 17b | |
|---|------------|------|------------|------|
| | m | (%) | m | (%) |
| [M] ⁺ | 811 | (2) | 629 | (1) |
| [M-F] ⁺ | 792 | (2) | 610 | (5) |
| [M-CF ₃] ⁺ | 742 | (3) | 560 | (25) |
| [M-N(C ₆ H ₁₁) ₂] ⁺ | 631 | (60) | 449 | (50) |

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ließen sich keine Schlüsse über die Beschaffenheit des Produktgemisches ziehen.

Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchung von **17a** und **17b** gab eindeutige Hinweise auf die Entstehung mehrerer Hexafluoraceton enthaltender Produkte. Da jedoch eine Überlagerung verschiedener NMR-Resonanzen auftrat und zudem drei Produkte vorhanden waren, gelang eine Zuordnung einzelner Signale zu den entsprechenden Produkten nicht.

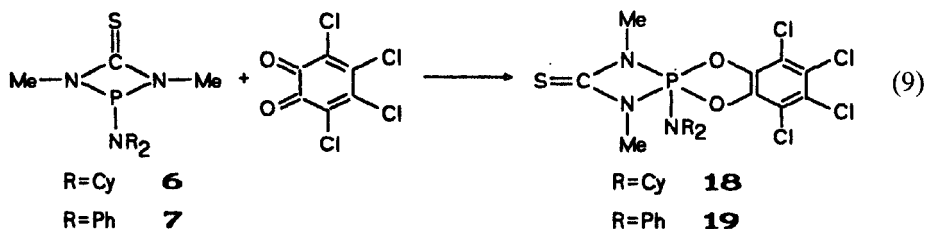
Das ³¹P-NMR-Spektrum enthielt drei hochfeldverschobene Singulett-Signale, von denen dasjenige mit $\delta = -50.87$ ppm aufgrund des Vergleichswertes von **8b** (Lit.¹: $\delta(P) = -45.1$ ppm) wahrscheinlich **17b** zuzuordnen ist, wobei der Einfluß der verschiedenen Dialkylaminosubstituenten die Differenz von 5 ppm zwischen **8b** und **17b** zu erklären vermag. Für die beiden weiteren Singulett mit $\delta = -34.23$ ppm und $\delta = -26.93$ ppm war es nicht möglich, eine eindeutige Zuordnung zu **17a** zu treffen. Der Vergleich mit den Verschiebungen von **21** ($\delta = -32.1$ ppm) und **22** ($\delta = -39.5$ ppm) aus¹ läßt aber vermuten, daß $\delta(P)$ für **17a** den Wert -34.23 ppm besitzt.

Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten die Resonanzen der Carbonylgruppe von **17a** ($C=O$: $\delta = 156.39$ ppm, $^2J(PC) = 17.8$ Hz) und der Thiocarbonylgruppe von **17b** ($\delta = 188.12$ ppm, s) beobachtet werden.

Für die oxidative Addition an λ^3 -Phosphorverbindungen ist Tetrachlororthobenzochinon (TOB) als geeignetes Reagenz bekannt und hat schon häufig Verwendung gefunden.^{8,31,32}

Bei der oxidativen Addition resultiert ein Phosphoran, bei dem das Phosphoratom in einen Fünfring eingebunden ist. Daher erhält man im Fall der Diazaphosphetidinthione ein spirocyclisches System mit zentralem λ^5 -Phosphoratom.

Die Umsetzung von **6** bzw. **7** mit Tetrachlororthobenzochinon erfolgte im Molverhältnis 1:1 bei -10°C bzw. -40°C (Gleichung (9)). Der Verlauf der Reaktion konnte anhand der kontinuierlichen Entfärbung der violetten Lösung des Tetrachlororthobenzochinons verfolgt werden.



Bei der Umsetzung von **9** mit TOB wurde Verbindung **18** in kristalliner Form erhalten, aus der Reaktion von **7** mit TOB resultierte **19** lediglich als amorpher Feststoff.

Da der Tetrachlorbrenzcatechylrest in Verbindung **18** und **19** keine Wasserstoffatome enthält, betrifft die ^1H -NMR-Resonanz nur die Diazaphosphetidingruppe. Von Interesse ist hier der $\delta(\text{H})$ -Wert der Protonen der an den Vierring gebundenen Methylgruppen, der bei **18** $\delta = 3.11$ ppm ($^3J(\text{PH}) = 12.4$ Hz), bei **19** $\delta = 2.78$ ppm ($^3J(\text{PH}) = 13.1$ Hz) beträgt, was im für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten derartiger Diazaphosphetidinthione üblichen Bereich liegt.^{3,9}

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind die charakteristischen Peaks der Tetrachlorbrenzcatechyl-Kohlenstoffatome bei δ -Werten zwischen 115 und 140 ppm zu beobachten. Die δ (^{13}C)-NMR-Werte der dem Diazaphosphetidinthion-Rest zugehörigen Kohlenstoffatome weisen keine großen Abweichungen von denen Werten für die Edukte **6** bzw. **7** auf.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett, das gegenüber dem $\delta(\text{P})$ -Wert der Edukte stark hochfeldverschoben ist: **18**— $\delta(\text{P}) = -27.16$ ppm; **19**— $\delta(\text{P}) = -39.64$ ppm. Die Ursache hierfür ist einmal in der Oxidation des Phosphoratoms von λ^3 nach λ^5 zu finden, und zum anderen in der vorliegenden Bindungssituation, durch die eine solche Verschiebung bewirkt wird.²²

Die in den Massenspektren von **18** und **19** auftretenden Fragmente zeigen die charakteristische Isotopenverteilung der enthaltenen Chloratome. Einige gemeinsame typische Fragmente, die bei der Spaltung von **18** bzw. **19** entstehen, sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

In beiden Massenspektren sind Peaks zu beobachten, die durch das bei der Abspaltung von Chloratomen aus dem Molekül entstehende Fragment verursacht werden. Bemerkenswert ist, daß in beiden Fällen der Basispeak auf das Fragment der Dialkyl/Diarylaminogruppe zurückgeht, was auf die hohe Stabilität der Aminogruppen als Fragment hinweist.

Die Kristallisation von Verbindung **18** erfolgte aus Dichlormethan. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt, daß das Molekül kristallographische Spiegelsymmetrie besitzt. Auf der Spiegelebene liegen die Atome S, Cl, P und N₂ und die Mittelpunkte der Bindungen C3—C3ⁱ und C5—C5ⁱ (Abbildung 5, Tabelle X).

TABELLE IX Charakteristische Fragmente der Massenspektren der Verbindungen **18** und **19**.

| Fragment | 18 | | 19 | |
|-----------------------------------|-----------|-------|-----------|-------|
| | m | (%) | m | (%) |
| [M] ⁺ | 557 | (5) | 545 | (5) |
| [M-Cl] ⁺ | 522 | (15) | — | (—) |
| [M-2 Cl] ⁺ | 487 | (95) | 475 | (15) |
| [M-NR ₂] ⁺ | 377 | (40) | 377 | (20) |
| [NR ₂] ⁺ | 180 | (100) | 168 | (100) |

R=Cy **18**; R=Ph **19**;

Die Massen sind bezogen auf das Isotop ^{35}Cl .

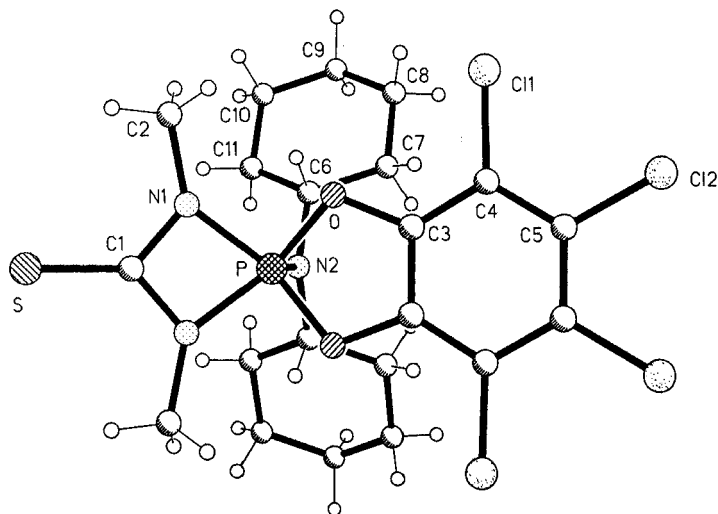


ABBILDUNG 5 Das Molekül von Verbindung 18 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt, nur die asymmetrische Einheit ist numeriert.

TABELLE X Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung 18.

| | | | |
|--------------|-----------|-----------------|-----------|
| P-O | 168.1 (2) | P-N(1) | 172.2 (3) |
| P-N(2) | 164.6 (4) | P...C(1) | 227.6 (5) |
| S-C(1) | 164.5 (5) | O-C(3) | 136.1 (4) |
| C(3)-C(31) | 137.1 (7) | N(1)-C(1) | 135.8 (4) |
| N(1)-C(2) | 145.3 (6) | N(2)-C(6) | 147.7 (4) |
| O-P-N(1) | 89.2(1) | O-P-N(2) | 103.0(1) |
| N(1)-P-N(2) | 110.6(2) | O-P-O(1) | 89.7(2) |
| N(1)-P-O(1) | 145.7(1) | N(1)-P-N(1i) | 73.0(2) |
| P-O-C(3) | 110.8(2) | P-N(1)-C(1) | 94.5(2) |
| P-N(1)-C(2) | 138.3(3) | C(1)-N(1)-C(2) | 126.8(3) |
| P-N(2)-C(6) | 120.9(2) | C(6)-N(2)-C(6i) | 118.3(4) |
| S-C(1)-N(1) | 131.0(2) | N(1)-C(1)-N(1i) | 97.9(4) |
| O-C(3)-C(31) | 111.6(2) | | |

Symmetrieoperator (i) : x,0.5-y,z

Hohe Werte für die Auslenkungsparameter der Atome C9 und C11 deuten auf Unordnungsphänomene im Cyclohexylring hin. Die Geometrie am Phosphoratom ist verzerrt tetragonal-pyramidal; die größte Deformation wird durch den Winkel N1—P—N1ⁱ mit 73.0° beschrieben. Die Pyramidenbasis wird durch die Atome N1, O, N1ⁱ und Oⁱ definiert; die Symmetrie fordert exakte Planarität. Der Vektor P—N2 bildet einen Winkel von 6° mit der Normalen zur Basis. Der viergliedrige Ring ist fast exakt planar (mittlere Abweichung unter 1 pm), was allerdings nicht von der Symmetrie gefordert wird. Das cyclohexyl-gebundene Stickstoffatom N2 ist planar (<1 pm außerhalb der Ebene), wohingegen N1 leichte Verzerrung in Richtung

pyramidaler Konfiguration zeigt (5 pm Abweichung aus der Ebene). Die P—N2-Bindung ist signifikant kürzer als die P—N1-Bindung (164.6 bzw. 172.2 pm).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF AG) als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.^{33,34}

NMR-Spektren: AC 200 der Firma Bruker, ¹H: 200.1 MHz; ¹³C: 50.3 MHz; ¹⁹F: 188.3 MHz; ³¹P: 81.0 MHz). Die Werte der chemischen Verschiebung sind in δ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (¹H, ¹³C, extern), CFCl₃ (¹⁹F, extern), 85%ige Phosphorsäure (³¹P, extern), die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt.

Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen *N,N'*-Dimethylthioharnstoff, Tetrachlororthobenzochinon und Schwefel waren kommerziell erhältlich. *n*-Butyllithium (CHEMETALL, Langelsheim) und Hexafluoracetone (Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan) waren Geschenke der genannten Firmen. Diallylaminodichlorphosphin 2, Dicyclohexylaminodichlorphosphin 3 und Diphenylaminodichlorphosphin 4,³⁵ 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-on 12¹⁰; 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-thion 8 und 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-thion 6³ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Diallylaminodichlorphosphin 2: Darstellung von 2-Diallylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-thion 5. Zu einer Lösung von 18.55 g (0.178 mol) 1 in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man innerhalb 1 h bei -30°C 78.9 g einer 15%igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (11.84 g; 0.185 mol *n*-Butyllithium). Zur Reaktionsmischung wurde darauf innerhalb 1 h eine Lösung aus 35.23 g (0.178 mol) 2 und 40.0 g (0.395 mol) Triethylamin in 100 ml Diethylether bei -20°C getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag von Triethylammoniumchlorid wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ein Viertel seines Volumens eingeeengt und eine Nachfällung an weiterem Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Darauf wurde das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt und man erhielt 5 als gelben viskosen Rückstand, der im Vakuum (10^{-4} mm Hg) bei 110°C nicht unzersetzt destillierbar war. Die Reinigung des Produktes, gelöst in 20 ml Dichlormethan, erfolgte mittels Säulenchromatographie (10 g Al₂O₃, entgast). Eine Kristallisation in Substanz, aus Dichlormethan, Diethylether oder Toluol gelang nicht.

Ausbeute: 36.45 g (89%).

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 2.94 ppm (d, PNCH₃, ³J(PH) = 7.6 Hz), 3.24–3.66 ppm (m, NCH₂CH=CH₂), 4.98–5.15 ppm (m, NCH₂CH=CH₂), 5.52–5.60 ppm (m, NCH₂CH=CH₂), —¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 28.31 ppm (d, PNCH₃, ²J(PC) = 9.0 Hz), 46.84 ppm (d, PNCH₂CH=CH₂, ²J(PC) = 18.2 Hz), 116.90 ppm (s, CH₂CH=CH₂), 133.86 ppm (s, CH₂CH=CH₂), 187.28 ppm (d, PNC=S, ²J(PC) = 7.8 Hz). —³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. H₃PO₄): δ = 108.1 ppm (s). —MS: *m/z* (%) = 229 (100%, [M]⁺), 188 (40%, [M – CH₂CH=CH₂]⁺), 156 (34%, [M – C(=S)NCH₃]⁺), 127 (85%, [PN(CH₂CH=CH₂)₂]⁺), 86 (27%, [PNCH₂CH=CH₂]⁺), 60 (100%, [PNCH₃]⁺), 41 (40%, [CH₂CH=CH₂]⁺).

C₉H₁₆N₃PS (229.31): Gef. C 47.43, H 7.54, N 17.55; Ber. C 47.14, H 7.05, N 18.33.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Diphenylaminodichlorphosphin 4: Darstellung von 2-Diphenylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-thion 7. Zu einer Lösung von 16.46 g (0.158 mol) 1 in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man innerhalb 1 h bei -30°C 70.00 g einer 15%igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (10.50 g; 0.164 mol *n*-Butyllithium). Zur Reaktionsmischung wurde danach eine Lösung aus 42.68 g (0.158 mol) 4 und 35.35 g (0.35 mol) Triethylamin in 150 ml Dichlormethan innerhalb 1 h bei -30°C getropft. Nach beendetem Zutropfen ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 1 h. Der entstandene Niederschlag von Triethylammoniumchlorid wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt und zweimal mit jeweils 30 ml Diethylether nachgewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum auf ein Drittel seines Volumens eingeeengt und dabei ausgefallenes weiteres Triethylammoniumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingeeengt. Man erhielt einen zähviskosen gelben Rückstand, der in 150 ml Diethylether aufgenommen wurde. Bei -30°C war nach 12 h weiteres Triethylammoniumchlorid ausgefallen, das abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum

entfernt, der Rückstand in 50 ml Acetonitril aufgenommen und 12 h bei -30°C gehalten. Eine geringe Menge erneut ausgefallenen Triethylammoniumchlorids wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Noch enthaltene Lösungsmittelreste wurden im Vakuum (10^{-4} mm Hg) innerhalb 10 h entfernt. Man erhielt 7 als hochviskose Flüssigkeit, die sich nach 7 d bei -30°C verfestigte. Ausbeute: 36.66 g (77%); Fp.: $70-72^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.03$ ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 7.58$ Hz), $7.06-7.37$ ppm (m, C_6H_5), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 28.76$ ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PC}) = 8.9$ Hz), 125.13 ppm (d, ortho-C, $^3J(\text{PC}) = 7.3$ Hz), 125.83 ppm (s, para-C), 129.24 ppm (s, meta-C), 142.86 ppm (d, ipso-C, $^2J(\text{PC}) = 10.0$ Hz), 188.23 ppm (d, $\text{PNC}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 9.3$ Hz), ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): 101.09 (s). MS: m/z (%) = 301 (2%, $[\text{M}]^+$), 224 (10%, $[\text{M} - \text{Ph}]^+$), 168 (100%, $[\text{NPh}_2]^+$), 133 (15%, $[\text{M} - \text{NPh}_2]^+$). $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PS}$ (301.37): Gef. C 59.42, H 5.56, N 13.52; Ber. C 59.78, H 5.36, N 13.94.

Umsetzung von 2-Diallylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza- $2\lambda^3$ -phosphetidin-4-thion 5 mit Trimethylsilylazid: Darstellung von rac-2-Diallylamino-1-methyl-2-thia-3-trimethylsilyl-1,3-diaza- $2\lambda^4$ -phosphetidin-4-methylimid 9. Eine Lösung aus 5.41 g (923.6 mmol) 5 und 8.16 g (70.8 mmol) Trimethylsilylazid in 25 ml Toluol wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (0.1 mm Hg) abkondensiert. Man erhielt das Rohprodukt als gelbes viskoses Öl, das in 15 ml Diethylether aufgenommen wurde und säulenchromatographisch über 10 g Al_2O_3 (neutral, zuvor bei 10^{-4} mm Hg entgast) gereinigt wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels lag 5 als hellgelbes Öl vor, das im Hochvakuum (10^{-4} mm Hg) bei 140°C nicht unersetzt destillierbar war. Ausbeute: 6.87 g (92%). ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 0.13$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.24 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.51 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 15.2$ Hz), 2.78 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 15.7$ Hz), 2.88 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 2.93 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), $3.34-3.68$ ppm (m, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $4.96-5.07$ ppm (m, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.53-5.61$ ppm (m, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 0.97$ ppm (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PC}) = 2.1$ Hz), 1.53 ppm (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PC}) = 2.6$ Hz), 25.29 ppm (s, PNCH_3), 29.42 ppm (s, PNCH_3), 33.34 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 34.98 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 47.78 ppm (d, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^2J(\text{PC}) = 5.0$ Hz), 117.90 ppm (s, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 133.68 ppm (d, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $^3J(\text{PC}) = 2.2$ Hz), 144.75 (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 144.90 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$). ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 66.43$ ppm (s), 68.55 ppm (s). —MS: m/z (%) = 316 (10%, $[\text{M}]^+$), 301 (10%, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 275 (5%, $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$), 246 (10%, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{NCNCH}_3]^+$), 220 (20%, $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$), 188 (35%, $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{NCNCH}_3]^+$), 147 (100%, $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$), 73 (25%, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$), 63 (10%, $[\text{P}=\text{S}]^+$). $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{PSSi}$ (316.48): Gef. C 44.69, H 7.82, N 18.03, S 10.40; Ber. C 45.54, H 7.96, N 17.70, S 10.13.

Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza- $2\lambda^3$ -phosphetidin-4-thion 6 mit Trimethylsilylazid: Darstellung von rac-2-Dicyclohexylamino-1-methyl-2-thia-3-trimethylsilyl-1,3-diaza- $2\lambda^4$ -phosphetidin-4-methylimid 10. Eine Lösung von 2.45 g (7.8 mmol) 6 in 20 ml Toluol wurde mit 2.80 g (24.3 mmol) Trimethylsilylazid versetzt und 4 d unter Rückfluß erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum (0.1 mm Hg) entfernt, der gelbe, feste Rückstand wurde in einem Gemisch aus 5 ml Diethylether und 2 ml Acetonitril aufgenommen und 12 h bei -30°C aufbewahrt. 10 schied sich in Form farbloser Kristalle ab.

Fp: 114°C ; Ausbeute 1.94 g (62%). ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 0.27$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.39 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $1.02-1.79$ ppm (m, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})$), 2.61 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 14.9$ Hz), 2.90 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 15.5$ Hz), 3.03 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), 3.06 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = -0.52$ ppm (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PC}) = 2.7$ Hz), 2.19 ppm (d, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PC}) = 2.2$ Hz), 25.30 ppm (s, $\text{C}(4) - \text{C}_6\text{H}_{11}$), 25.43 ppm (s, PNCH_3), 26.68 ppm (s, $\text{C}(3) - \text{C}_6\text{H}_{11}$), 29.42 ppm (s, PNCH_3), 33.25 ppm (s, $\text{C}(2) - \text{C}_6\text{H}_{11}$), 33.79 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 35.41 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 57.72 ppm (d, $\text{C}(1) - \text{C}_6\text{H}_{11}$, $^2J(\text{PC}) = 5.8$ Hz), 145.99 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 146.12 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$). ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 60.32$ ppm (s), 62.86 ppm (s). —MS: m/z (%) = 400 (6%, $[\text{M}]^+$), 385 (4%, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 220 (10%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 180 (90%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 147 (100%, $[\text{M} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 73 (25%, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{PSSi}$ (400.71): Gef. C 54.12, H 9.43, N 13.89, S 7.96; Ber. C 53.95, H 9.33, N 13.99, S 8.00.

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 10: Bindungslängen und Bindungswinkel, Kristalldaten bzw. Atomkoordinaten sind in Tabelle VI, Tabelle XI bzw. Tabelle XIII aufgeführt.

Umsetzung von 2-Diphenylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza- $2\lambda^3$ -phosphetidin-4-thion 7 mit Trimethylsilylazid: Darstellung von rac-2-Diphenylamino-1-methyl-2-thia-3-trimethylsilyl-1,3-diaza- $2\lambda^4$ -phosphetidin-4-methylimid 11. Zu einer Lösung von 5.30 g (17.6 mmol) 7 in 50 ml Toluol wurden 8.61 g (74.7 mmol) Trimethylsilylazid gegeben und es wurde 4 d bei 100°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum (0.1 mm Hg) abgedampft und der gelbe, zähviskose Rückstand wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch (81.0 MHz, in CDCl_3) untersucht: neben den beiden Isomeren von 11 lagen mehrere andere Produkte vor. Eine Kristallisation aus 4 ml Dichlormethan/1.5 ml Acetonitril und aus 5 ml Acetonitril bei -30°C gelang innerhalb 5 d nicht. Man erhielt jedoch jeweils geringe

TABELLE XI Kristalldaten für die Verbindungen **6**, **10** und **18** bei -95°C .

| Verbindung | 6 | 10 | 18 |
|--|---|---|--|
| Formel | $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{PS}$ | $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{SiPS}$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ |
| M_r | 313.4 | 400.6 | 559.3 |
| Kristallhabitus | Farbloses Prisma | Farbloses Fragment | Schwach braunes Prisma |
| Kristallgröße (mm) | $0.7 \times 0.55 \times 0.4$ | $0.6 \times 0.4 \times 0.4$ | $0.7 \times 0.65 \times 0.5$ |
| Raumgruppe | $\bar{P}1$ | $P2_1/n$ | $Pnma$ |
| Gitterkonstanten : | | | |
| a (pm) | 926.7(3) | 1531.5(4) | 1294.1(3) |
| b (pm) | 1398.3(5) | 986.2(3) | 1758.9(4) |
| c (pm) | 1489.1(6) | 1586.9(4) | 1112.9(3) |
| α ($^{\circ}$) | 74.91(3) | | |
| β ($^{\circ}$) | 89.55(3) | 104.62(2) | |
| γ ($^{\circ}$) | 72.49(3) | | |
| V (nm ³) | 1.7716 | 2.3192 | 2.5333 |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| D_x (Mg m ⁻³) | 1.175 | 1.147 | 1.466 |
| $F(000)$ | 680 | 872 | 1160 |
| μ (mm ⁻¹) | 0.26 | 0.26 | 0.64 |
| $2\theta_{\text{max}}$ ($^{\circ}$) | 50 | 50 | 55 |
| Zahl der Reflexe : | | | |
| gemessen | 6207 | 6888 | 5815 |
| unabhängig | 5983 | 4082 | 3005 |
| R_{int} | 0.037 | 0.021 | 0.021 |
| signifikant [$>4 \sigma(F)$] | 3611 | 2674 | 2078 |
| R | 0.095 | 0.040 | 0.057 |
| wR | 0.104 | 0.043 | 0.068 |
| g | 0.0005 | 0.0003 | 0.0002 |
| Zahl der Parameter | 361 | 241 | 154 |
| S | 2.7 | 1.4 | 2.5 |
| Max. Δ/σ | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Max. $\Delta\rho$ (e pm ⁻³ x10 ⁶) | 1.4 | 0.3 | 0.5 |

Mengen eines farblosen, flockigen Niederschlages, in dessen ^{31}P -NMR-Spektrum (81.0 MHz; CDCl_3) das schon zuvor beobachtete Produktgemisch zu erkennen war. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft und ebenfalls ^{31}P -NMR-spektroskopisch (81.0 MHz; CDCl_3) untersucht. Offenbar hatte eine geringe Anreicherung von **11** stattgefunden. Eine weitere Reinigung des Produktes durch erneutes Lösen in Dichlormethan, einem Gemisch aus Dichlormethan/Acetonitril (1:1), Diethylether oder Toluol und Lagerung bei -30°C konnte nicht erreicht werden.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 0.27 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.88 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH})$ = 15.1 Hz), 2.98 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 3.08 ppm (s, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), 3.10 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH})$ = 15.8 Hz), 6.89–7.47 ppm (m, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = -1.14 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.39 ppm (s, PNCH_3), 29.77 ppm (s, PNCH_3), 33.37 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), 34.71 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), 124.83 ppm (s, ortho-C), 126.49 ppm (s, para-C), 128.83 ppm (s, meta-C), 143.69 ppm (d, ipso-C, $^2J(\text{PC})$ = 4.9 Hz), 144.45 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), 144.59 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = 61.16 ppm

(s), 62.68 ppm (s). —MS: m/z (%) = 388 (1%, $[M]^+$), 373 (2%, $[M - CH_3]^+$), 220 (5%, $[M - N(C_6H_5)_2]^+$), 168 (100%, $[N(C_6H_5)_2]^+$), 147 (25%, $[M - N(C_6H_5)_2 - Si(CH_3)_3]^+$), 115 (10%, $[M - N(C_6H_5)_2 - Si(CH_3)_3 - S]^+$).

$C_{18}H_{25}N_4PSSi$ (388.55).

Umsetzung von 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-on 12 mit Trimethylsilylazid: Darstellung von 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-trimethylsilylimino-2 λ^4 -phosphetidin-4-on 13. Eine Lösung aus 2.64 g (14.0 mmol) **12** und 4.70 g (40.8 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Toluol wurde 4 d auf 90°C erhitzt. Danach wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (0.1 mm Hg) entfernt. Man erhielt das Rohprodukt von **13** als farblose Flüssigkeit, die bei 120°C im Hochvakuum (10⁻⁴ mm Hg) nicht destilliert werden konnte. Die Reinigung erfolgte nach Auflösen in 10 ml Dichlormethan säulenchromatographisch über Al_2O_3 (neutral, zuvor im Hochvakuum bei 10⁻⁴ mm Hg entgast). Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man **13** in guter Reinheit als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.25 g (84%). ¹H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = -0.10 ppm (s, $Si(CH_3)_3$), 0.91–1.00 ppm (m, $PNCH_2CH_3$), 2.53 ppm (d, $PNCH_3$, ³J(PH) = 12.3 Hz), 2.56 ppm (d, $PNCH_3$, ³J(PH) = 12.3 Hz), 2.84–3.01 ppm (m, $PNCH_2CH_3$). —¹³C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 2.88 ppm (d, $P=NSi(CH_3)_3$, ³J(PC) = 4.3 Hz), 14.42 ppm (s, $PNCH_2CH_3$), 39.07 ppm (d, $PNCH_2CH_3$, ²J(PC) = 5.5 Hz), 156.96 ppm (d, $PNCH_2C=O$, ²J(PC) = 8.6 Hz), —³¹P-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. H_3PO_4): δ = -1.39 ppm (s). —MS: m/z (%) = 276 (10%, $[M]^+$), 261 (15%, $[M - CH_3]^+$), 204 (100%, $[M - N(C_6H_5)_2]^+$), 190 (3%, $[(CH_3CH_2)_2NPNSi(CH_3)_3]^+$), 175 (10% $[O=CCH_2NPNSi(CH_3)_3]^+$), 147 (5%, $[CH_3NPNSi(CH_3)_3]^+$), 88 (5%, $[PNCH_3CO]^+$), 73 (10%, $[Si(CH_3)_3]^+$), 72 (50%, $[N(CH_2CH_3)_2]^+$), 60 (10%, $[PNCH_3]^+$).

$C_{10}H_{25}N_4OPSi$ (276.40): Gef. C 43.29, H 9.44, N 20.89; Ber. C 43.46, H 9.12, N 20.27.

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 8 mit elementarem Schwefel: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-2-thia-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 14. Zu einer Lösung von 4.28 g (24.1 mmol) **8** in 20 ml Toluol gab man 0.78 g (24.3 mmol) Schwefel und es wurde 4 d bei 65°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und man erhielt einen gelben Rückstand, der ³¹P-NMR-spektroskopisch (81.0 MHz; in $CDCl_3$) untersucht wurde: neben dem Hauptprodukt **14** hatten sich mehrere weitere Produkte gebildet. Der Rückstand wurde in 20 ml Petrolether 30/40 aufgenommen. Man ließ 15 min rühren, die ungelösten Bestandteile absetzen und zog die überstehende Lösung mit einer Spritze ab. Aus dem Rückstand wurden lösliche Komponenten nochmals mit 20 ml Petrolether 30/40 extrahiert. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden im Vakuum (0.1 mm Hg) eingedampft und man erhielt **14** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 2.61 g (52%), Fp: 93–95°C. ¹H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 2.64 ppm (d, $PN(CH_3)_2$, ³J(PH) = 12.3 Hz), 2.72 ppm (d, $P(NCH_3)_2CS$, ³J(PH) = 13.6 Hz), —¹³C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 26.82 ppm (s, $P(NCH_3)_2CS$), 36.43 ppm (d, $PN(CH_3)_2$, ²J(PC) = 5.1 Hz), 188.36 ppm (d, $C=S$, ²J(PC) = 2.7 Hz), —³¹P-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. H_3PO_4): δ = 77.17 ppm (s). —MS: m/z (%) = 209 (95%, $[M]^+$), 165 (5%, $[M - N(CH_3)_2]^+$), 136 (10%, $[M - N(CH_3)_2 - NCH_3]^+$), 107 (20%, $[S=PN(CH_3)_2]^+$), 92 (10%, $[S=PNCH_3]^+$), 63 (25%, $[P=S]^+$), 44 (100%, $[N(CH_3)_2]^+$).

$C_5H_{12}N_3PS_2$ (209.29): Gef. C 28.04, H 5.95, N 19.69; Ber. C 28.69, H 5.79, N 20.08.

Umsetzung von 2-Diallylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 5 mit elementarem Schwefel: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-diallylamino-2-thia-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 15. Eine Lösung aus 12.85 g (56.0 mmol) **5** und 1.80 g (56.1 mmol) Schwefel in 20 ml Toluol wurde 4 d bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und man erhielt einen braunen Rückstand. Dieser Rückstand wurde dreimal mit je 20 ml Petrolether 60/70 überschichtet und 15 min gerührt. Nach dem Absetzen des festen Produktes wurde die überstehende Lösung jeweils mit einer Spritze abgezogen. Die vereinigten Lösungen wurden im Vakuum (0.1 mm Hg) eingeeengt, wobei elementarer Schwefel ausfiel, der über eine Umkehrfritte abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde vollständig eingedampft und man erhielt eine gelbe, viskose Flüssigkeit, die ³¹P-NMR-spektroskopisch (81.0 MHz; in $CDCl_3$) untersucht wurde: es lag 15 vor, verunreinigt durch einige Nebenprodukte. Die gelbe Flüssigkeit wurde in 15 ml Petrolether 60/70 aufgenommen und es wurden 15 ml Acetonitril zugesetzt. Man rührte 15 min, trennte die beiden Phasen und dampfte die Petroletherphase im Vakuum (0.1 mm Hg) ein. **15** wurde als bläugelbe, hochviskose Flüssigkeit erhalten, die bei 120°C/10⁻⁴ mm Hg nicht unzersetzt destillierbar war.

Ausbeute: 10.83 g (74%). ¹H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 2.90 ppm (d, $PNCH_3$, ³J(PH) = 13.7 Hz), 3.70 ppm (dd, $PNCH_2CH=CH_2$, ³J(PH) = 5.7 Hz), 5.07–5.23 ppm (m, $PNCH_2CH=CH_2$), 5.54–5.71 ppm (m, $PNCH_2CH=CH_2$), —¹³C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 27.20 ppm (s, $PNCH_3$), 48.18 ppm (d, $PNCH_2CH=CH_2$, ²J(PC) = 4.6 Hz), 118.21 ppm (s, $PNCH_2CH=CH_2$), 133.00 ppm (d, $PNCH_2CH=CH_2$, ²J(PC) = 2.1 Hz), 189.08 ppm (s, $C=S$), —³¹P-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. H_3PO_4): δ = 76.35 ppm (s). —MS: m/z (%) = 261 (22%, $[M]^+$), 220 (5%, $[M -$

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$), 188 (100%, $[\text{M} - \text{S}=\text{CNCH}_3]^+$), 165 (10%, $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$), 155 (28%, $[\text{N}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$), 147 (15%, $[\text{M} - \text{S}=\text{CNCH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^+$), 133 (20%, $[\text{M} - \text{S} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$), 96 (30%, $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2]^+$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PS}_2$ (261.37): Gef. C 41.73, H 6.39, N 16.04; Ber. C 41.36, H 6.18, N 16.08.

Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 6 mit elementarem Schwefel: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-dicyclohexylamino-2-thia-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 16. Eine Lösung aus 4.33 g (13.8 mmol) **6** und 0.45 g (14.0 mmol) Schwefel in 20 ml Toluol wurde 4 d bei 65°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der gelbe Rückstand zweimal mit je 20 ml Petrolether 30/40 versetzt. Nach 20 min Rühren ließ man die ungelösten Bestandteile absetzen und zog die überstehende Lösung jeweils mit einer Spritze ab. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden im Vakuum bis auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, worauf **16** als weißer Niederschlag ausfiel, der über eine Umkehrfritte abgetrennt wurde. Der Niederschlag wurde zur Reinigung in 5 ml Dichlormethan gelöst und **16** durch Zugabe von 15 ml Petrolether 30/40 aus der Lösung ausgefällt.

Ausbeute: 2.35 g (49%); Fp: 129–130°C. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 1.06–1.90 ppm (m, $\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 2.88 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$, $^3J(\text{PH})$ = 13.7 Hz), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 25.01 ppm (s, $\text{C}(4)-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 26.48 ppm (s, $\text{C}(3)-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 26.83 ppm (s, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$), 32.98 ppm (s, $\text{C}(2)-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 58.13 ppm (d, $\text{C}(1)-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $^2J(\text{PC})$ = 3.7 Hz), 188.81 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 2.6 Hz), ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = 71.05 ppm (s). —MS: m/z (%) = 345 (35%), $[\text{M}]^+$, 243 (25%, $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CS}]^+$), 189 (15%, $[\text{S}=\text{PN}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_{11}]^+$), 180 (100%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$); 165 (5%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 136 (30%, $[\text{S}=\text{PN}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}]^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{PS}_2$ (345.55): Gef. C 52.45, H 8.66, N 12.16, S 18.66; Ber. C 52.13, H 8.18, N 12.16, S 18.56.

Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 6 mit Hexafluoracetone: Versuch der Darstellung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-5,8-dioxa-6,6,7,7-tetrais(trifluormethyl)-1,3-diaza-4 λ^5 -phosphaspiro-[3.4]octan-2-on 17a. Zu einer Lösung von 2.33 g (7.4 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan/Acetonitril (1:1) wurden in einem starkwandigen Glasrohr mit Teflon®-Hahn 10.52 g (63.4 mmol) Hexafluoracetone kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Hexafluoracetone und die Lösungsmittel wurden im Vakuum abkondensiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (81.0 MHz; CDCl_3) zeigte die Entstehung eines Produktgemisches. Der Rückstand wurde in 10 ml Diethylether/5 ml Acetonitril gelöst und bei –30°C aufbewahrt. Nach 60 d bildeten sich farblose Kristalle, die nach weiteren 7 d über eine Umkehrfritte abgetrennt wurden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung (81.0 MHz; in CDCl_3) ergab das Vorhandensein eines Produktgemisches, in dem unter anderem die Hauptprodukte **17a** und **17b** vorlagen. Eine erneute Kristallisation aus einem Gemisch von Diethylether und Acetonitril (1:1) gelang nicht.

17a: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (629.42); **17b:** $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$ (811.50).

MS von **17a**: m/z (%) = 629 (1%, $[\text{M}]^+$), 610 (5%, $[\text{M} - \text{F}]^+$), 560 (25%, $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$), 449 (50%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 434 (20%, $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 197 (10%, $[\text{POC}(\text{CF}_3)_2]^+$), 180 (45%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 179 (100%, $[(\text{CF}_3)_2\text{CNCH}_3]^+$), 70 (60%, $[\text{CH}_3\text{NCNCH}_3]^+$).

MS von **17b**: m/z (%) = 811 (2%, $[\text{M}]^+$), 792 (2%, $[\text{M} - \text{F}]^+$), 742 (1%, $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$), 631 (60%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 590 (30%, $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11} - 2\text{CF}_3]^+$), 197 (10%, $[\text{POC}(\text{CF}_3)_2]^+$), 180 (45%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 179 (100%, $[(\text{CF}_3)_2\text{CNCH}_3]^+$), 70 (60%, $[\text{CH}_3\text{NCNCH}_3]^+$).

NMR-Spektren des Produktgemisches: ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 1.14–1.99 ppm (m, C_6H_{11}), 2.81 ppm (d, $J(\text{PH})$ = 12.6 Hz), 3.10 ppm (d, $J(\text{PH})$ = 10.5 Hz), 3.17 ppm (d, $J(\text{PH})$ = 4.5 Hz), 3.23 ppm (s), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = {25.38 ppm (s), 25.51 ppm (s), 25.69 ppm (s), 25.76 ppm (s), 26.41 ppm (s), 26.66 ppm (s), 26.1 ppm (s), 27.35 ppm (s), $(\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)$, 28.36 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC})$ = 4.4 Hz), 32.98 ppm (s), 34.28 ppm (s), 34.34 ppm (s), 38.70 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC})$ = 3.4 Hz), 59.81 ppm (d, $\text{C}(1)$, $^2J(\text{PC})$ = 5.6 Hz), 117.8 bis 130.0 ppm (m, $\text{C}(\text{CF}_3)_2$), 156.39 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, $^2J(\text{PC})$ = 17.8 Hz), 188.12 ppm (s, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}$), ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. CFCl_3): δ = –64.6 bis –65.3 ppm (breit), –66.26 ppm (sept), –66.2 bis –66.7 ppm (breit), –67.13 ppm (sept, $^4,5J(\text{FF})$ = 8.2 Hz), –67.8 bis –68.4 ppm (breit), –69.15 ppm (sept, $^4,5J(\text{FF})$ = 8.4 Hz), –69.7 bis –70.5 ppm, (breit), –70.05 ppm (sept), –71.8 bis –72.1 ppm (breit), –72.3 bis –72.7 ppm (breit), –74.8 bis –75.2 ppm, (breit), –79.55 ppm (d, $J(\text{F})$ = 4.3 Hz), ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = –26.93 ppm (s), –34.23 ppm (s), –50.87 ppm (s).

Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 6 mit Tetrachlororthobenzochinon: Darstellung von 4-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-5,8-dioxa-6,7-perchlorbenzo-1,3-diaza-4 λ^5 -phosphaspiro[3.4]octan-2-thion 18. Zu einer Lösung von 1.38 g (4.4 mmol) **6** in 10 ml Dichlormethan wurde bei –10°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.08 g (4.4 mmol) Tetra-

chlororthobenzochinon in 5 ml Dichlormethan getropft. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst und bei -30°C aufbewahrt. Nach 2 d hatte sich ein graubrauner Niederschlag gebildet, der über eine Umkehrfritte abgetrennt wurde. Der Feststoff wurde in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und erneut bei -30°C gelagert. Nach 7 d hatte sich **18** in Form farbloser Kristalle abgeschieden, die über eine Umkehrfritte abfiltriert wurden.

Ausbeute: 1.43 g (58%); Fp: 219°C .

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 0.92\text{--}1.80$ ppm (m, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 3.11 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 12.4$ Hz). — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 25.25$ ppm (s, $\text{C}(4)\text{--C}_6\text{H}_{11}$), 26.71 ppm (s, $\text{C}(3)\text{--C}_6\text{H}_{11}$), 30.89 ppm (s, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$), 33.50 ppm (s, $\text{C}(2)\text{--C}_6\text{H}_{11}$), 57.75 ppm (d, $\text{C}(1)\text{--C}_6\text{H}_{11}$, $^3J(\text{PC}) = 5.2$ Hz), 115.36 ppm (d, $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$, $^3J(\text{PC}) = 14.5$ Hz), 125.23 ppm (s, $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{CCl}$), 140.22 ppm (s, $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}(\text{Cl})\text{--}\text{CCl}$), 187.65 ppm (s, $\text{C}=\text{S}$). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = -27.16$ ppm (s, —MS; m/z (bezogen auf ^{35}Cl) (%) = 557 (5%, $[\text{M}]^+$), 522 (15%, $[\text{M} - \text{Cl}]^+$), 487 (95%, $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$), 474 (40%, $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}]^+$), 377 (40%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$), 372 (35%, $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NPO}_2\text{C}_6\text{Cl}_4]^+$), 275 (50%, $[\text{PO}_2\text{C}_6\text{Cl}_4]^+$), 180 (100%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]^+$). $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (559.34): Gef. C 45.16, H 5.10, N 7.45; Ber. C 45.09, H 5.05, N 7.51.

TABELLE XII Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **6**.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|---------------|---------|
| S | 3488(3) | -1144(2) | 3755(2) | 727(12) |
| P | 642(2) | 1100(1) | 4582(1) | 305(7) |
| N(1) | 1100(7) | 634(4) | 3609(4) | 360(25) |
| N(2) | 2549(7) | 247(4) | 4811(4) | 373(25) |
| N(3) | 714(6) | 2305(4) | 4264(4) | 275(22) |
| C(1) | 2411(9) | -101(5) | 4041(6) | 397(33) |
| C(2) | 167(11) | 584(7) | 2854(6) | 661(47) |
| C(3) | 3441(10) | -321(6) | 5644(6) | 635(41) |
| C(4) | 1811(7) | 2625(5) | 3616(4) | 261(25) |
| C(5) | 2908(7) | 3043(5) | 4049(5) | 351(29) |
| C(6) | 4009(8) | 3339(6) | 3329(5) | 418(33) |
| C(7) | 3154(9) | 4133(5) | 2456(5) | 427(33) |
| C(8) | 2087(8) | 3718(5) | 2019(5) | 412(31) |
| C(9) | 986(8) | 3398(5) | 2714(5) | 365(30) |
| C(10) | -289(7) | 3087(5) | 4692(5) | 292(27) |
| C(11) | 107(8) | 2811(5) | 5736(5) | 356(30) |
| C(12) | -882(8) | 3634(6) | 6172(5) | 415(33) |
| C(13) | -2575(8) | 3787(5) | 5970(5) | 330(28) |
| C(14) | -2946(8) | 4060(6) | 4931(5) | 394(31) |
| C(15) | -1983(7) | 3249(5) | 4482(5) | 326(28) |
| S' | 1487(3) | 11123(2) | -1832(2) | 664(11) |
| P' | 4380(2) | 8941(1) | 86(1) | 293(7) |
| N(1') | 3940(7) | 9402(4) | -1111(4) | 335(24) |
| N(2') | 2449(6) | 9785(4) | -89(4) | 325(24) |
| N(3') | 4315(6) | 7735(4) | 363(3) | 251(21) |
| C(1') | 2583(8) | 10120(5) | -1036(6) | 383(31) |
| C(2') | 4851(10) | 9435(7) | -1896(6) | 617(42) |
| C(3') | 1546(10) | 10342(6) | 458(6) | 598(41) |
| C(4') | 3226(7) | 7412(5) | -96(4) | 255(25) |
| C(5') | 2109(7) | 7022(5) | 556(5) | 329(28) |
| C(6') | 1002(8) | 6716(5) | 19(5) | 390(31) |
| C(7') | 1833(8) | 5906(6) | -470(5) | 409(32) |
| C(8') | 2900(8) | 6299(5) | -1136(5) | 393(31) |
| C(9') | 4034(8) | 6609(5) | -624(5) | 346(30) |
| C(10') | 5306(7) | 6970(5) | 1185(5) | 269(26) |
| C(11') | 6992(7) | 6831(5) | 1048(5) | 287(26) |
| C(12') | 7970(8) | 6013(5) | 1886(5) | 353(29) |
| C(13') | 7540(8) | 6289(5) | 2795(5) | 365(30) |
| C(14') | 5854(8) | 6439(6) | 2920(5) | 423(32) |
| C(15') | 4873(8) | 7251(5) | 2081(5) | 366(29) |

TABELLE XIII Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung 10.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| P | 5217.2(5) | 1758.0(8) | 2268.3(4) | 281(2) |
| S | 5729.9(5) | 194.2(8) | 2941.3(5) | 391(3) |
| Si | 6701.8(5) | 3177.0(9) | 1437.3(5) | 343(3) |
| N(1) | 5699(1) | 2370(2) | 1497(1) | 314(8) |
| N(2) | 4391(1) | 1463(2) | 1338(1) | 305(8) |
| N(3) | 4943(2) | 1937(2) | 17(1) | 347(8) |
| N(4) | 4930(1) | 3016(2) | 2818(1) | 291(8) |
| C(1) | 4970(2) | 1891(3) | 819(2) | 298(10) |
| C(2) | 3777(2) | 314(3) | 1168(2) | 438(12) |
| C(3) | 4121(2) | 1497(3) | -611(2) | 455(12) |
| C(4) | 6419(3) | 4780(3) | 827(2) | 579(15) |
| C(5) | 7338(2) | 2074(4) | 874(3) | 674(17) |
| C(6) | 7296(2) | 3459(5) | 2580(2) | 658(16) |
| C(11) | 4426(2) | 4159(3) | 2298(2) | 312(10) |
| C(12) | 3428(2) | 4151(3) | 2298(2) | 424(12) |
| C(13) | 2919(2) | 5257(3) | 1694(2) | 517(13) |
| C(14) | 3339(2) | 6641(3) | 1942(2) | 498(13) |
| C(15) | 4337(2) | 6642(3) | 1963(2) | 423(12) |
| C(16) | 4857(2) | 5536(3) | 2561(2) | 338(10) |
| C(21) | 5016(2) | 3044(3) | 3778(2) | 317(10) |
| C(22) | 4448(2) | 1972(3) | 4086(2) | 375(11) |
| C(23) | 4542(2) | 2083(3) | 5069(2) | 481(13) |
| C(24) | 5522(2) | 2024(3) | 5571(2) | 517(14) |
| C(25) | 6059(2) | 3144(3) | 5289(2) | 470(12) |
| C(26) | 5991(2) | 3063(3) | 4312(2) | 379(11) |

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 18: Bindungslängen und Bindungswinkel, Kristalldaten bzw. Atomkoordinaten sind in Tabelle X, Tabelle XIV bzw. Tabelle XII aufgeführt.

Umsetzung von 2-Diphenylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetid-4-thion 7 mit Tetrachlororthobenzochinon: Darstellung von 4-Diphenylamino-1,3-dimethyl-5,8-dioxo-6,7-perchlorbenzo-1,3-diaza-4 λ^5 -phosphaspiro[3.4]octan-2-thion 19. Zu einer Lösung von 3.72 g (12.3 mmol) 7 in 10 ml Dichlormethan wurde bei -40°C innerhalb 30 min eine Lösung von 3.04 g (12.4 mmol) Tetrachlororthobenzochinon in 20 ml Dichlormethan getropft. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedampft, der grün-braune Rückstand in 20 ml Chloroform aufgenommen und 12 h bei -20°C aufbewahrt. Der entstandene graue Niederschlag von 19 wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt und mit 5 ml Chloroform gewaschen.

Fp: 145°C ; Ausbeute: 2.83 g (42%). — ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 2.78 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$, $^3J(\text{PH})$ = 13.1 Hz), 6.98–7.30 ppm (m, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 29.41 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 3.3 Hz), 115.36 ppm (d, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $^2J(\text{PC})$ = 15.2 Hz), 125.48 ppm (s, $\text{P}-\text{O}-\text{C}-\text{CCl}_3$), 127.33 ppm (s), 127.35 ppm (s), 127.82 ppm (d, ortho-C, $^2J(\text{PC})$ = 3.0 Hz), 129.42 ppm (s), 129.45 ppm (s), 129.47 ppm (s), 140.44 ppm (s), 140.49 ppm (s), 143.75 ppm (d, ipso-C, $^2J(\text{PC})$ = 6.8 Hz), 187.43 (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 3.6 Hz). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = -39.64 ppm (s), —MS: m/z (%) = 545 (5%, $[\text{M}]^+$), 475 (15%, $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$), 377 (20%, $[\text{M} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$), 168 (100%, $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (547.23): Gef. C 46.03, H 2.77, N 6.91; Ber. C 46.09, H 2.95, N 7.68.

Kristallstrukturanalyse der Verbindungen 6, 10 und 18

Die Kristalle wurden unter Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ P3 mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Die Daten wurden mit monochromatisierter Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich von 20 – 23° verfeinert. Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und einer konventionellen Least-Squares-Verfeinerung unterworfen (Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$. Weitere Einzelheiten sind in den Tabellen XI–XIV aufgeführt. Die vollständigen Daten (einschließlich Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karls-

TABELLE XIV Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung 18.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|----------|
| P | 4347(1) | 2500 | 5039(1) | 318(4) |
| S | 1368(1) | 2500 | 5681(1) | 680(7) |
| Cl(1) | 6922(1) | 4273(1) | 6074(1) | 786(5) |
| Cl(2) | 8997(1) | 3379(1) | 6594(1) | 706(4) |
| O | 5114(2) | 3174(1) | 5632(2) | 395(8) |
| N(1) | 3297(2) | 3082(2) | 5273(3) | 441(10) |
| N(2) | 4680(3) | 2500 | 3612(3) | 316(12) |
| C(1) | 2618(4) | 2500 | 5409(4) | 448(18) |
| C(2) | 3088(3) | 3887(3) | 5445(5) | 693(17) |
| C(3) | 6069(2) | 2890(2) | 5876(3) | 382(10) |
| C(4) | 6954(3) | 3298(2) | 6100(3) | 456(12) |
| C(5) | 7868(3) | 2899(2) | 6332(3) | 480(13) |
| C(6) | 4824(3) | 3221(2) | 2951(3) | 469(12) |
| C(7) | 5893(3) | 3488(3) | 2812(4) | 760(18) |
| C(8) | 6011(4) | 4242(3) | 2213(4) | 753(19) |
| C(9) | 5212(5) | 4513(4) | 1457(7) | 1605(40) |
| C(10) | 4165(4) | 4243(3) | 1613(4) | 719(18) |
| C(11) | 4022(4) | 3478(4) | 2183(7) | 1254(30) |

ruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitates sowie der Deponienummer CSD 56644 angefordert werden.

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG der Chemetall AG, der Daikin Kogyo Ltd., und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. M. Gruber und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **48**, 99 (1990).
2. M. Gruber und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 289 (1990).
3. M. Gruber, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1989.
4. J. Devillers, M. Willson und R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, 4670 (1968).
5. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, 136 (1971).
6. M. Berman und J. R. van Wazer, *J. Chem. Soc., Dalton*, 813 (1973).
7. E. Fluck und H. Richter, *Chem. Ber.*, **116**, 610 (1983).
8. G. Bettermann, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1986.
9. J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988.
10. J. Breker, U. Wermuth und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1398 (1990).
11. J. Breker, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **45b**, 1407 (1990).
12. J. Breker und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 1307 (1990).
13. J. Breker, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **53**, 193 (1990).
14. W. Walter, H. Kubel und H.-W. Lücke, *Liebigs Ann. Chem.*, 263 (1979).
15. H. Staudinger und S. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1919).
16. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **37**, 437 (1981).
17. Yu. G. Gololobov und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **48**, 1353 (1992).
18. H. Wurziger, *MERCK Kontakte Nr.*, **2**, 14 (1987).
19. J. Lorbeth, *J. Organomet. Chem.*, **71**, 159 (1974).
20. O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419**, 275 (1976).
21. E.-P. Flindt, H. Rose und H. C. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 155 (1977).
22. J. R. van Wazer und J. H. Letcher, in *Topics in Phosphorus Chemistry*, **5**, M. Grayson und E. J. Griffith (Hrsg.), Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1967,

- S. 170.
23. W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.*, **91**, 2871 (1958).
 24. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **46**, 1812 (1963).
 25. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1190 (1965).
 26. R. F. Hudson, *Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry*; Academic Press, London 1965, S. 172.
 27. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, *J. Org. Chem.*, **33**, 3787 (1968).
 28. F. Ramirez und I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. France*, 453 (1974).
 29. J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton*, 918 (1975).
 30. M. Witt, K. S. Dhathathreyan und H. W. Roesky, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (H. J. Emeleus und A. G. Sharpe (Hrsg.)), **30**, 223 (1986).
 31. N. Weferling und R. Schmutzler, *Am. Chem. Soc., Symposium Series* (Phosphorus Chemistry), (L. D. Quin und J. Verkade (Hrsg.)), **171**, 425 (1981).
 32. G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl und U. Thewalt, *Polyhedron*, **6**, 1823 (1987).
 33. *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 16. Auflage, Berlin, 1986.
 34. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
 35. H. Falius und M. Babin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **420**, 65 (1976).