

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>

PHOSPHORSUBSTITUIERTE N, N'- DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. I. MONOPHOSPHORSUBSTITUIERTE DERIVATE

Matthias Gruber^a; Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Gruber, Matthias and Schmutzler, Reinhard(1993) 'PHOSPHORSUBSTITUIERTE N, N'-DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. I. MONOPHOSPHORSUBSTITUIERTE DERIVATE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 181 – 194

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308036892

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036892>

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.

PHOSPHORSUBSTITUIERTE *N,N'*-DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. I. MONOPHOSPHORSUBSTITUIERTE DERIVATE

MATTHIAS GRUBER und REINHARD SCHMUTZLER*†

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

(Received October 28, 1992)

In the reaction of *N,N'*-dimethyl thiourea, **1** with phosphorus(III) chlorine compounds in the presence of triethylamine as an HCl acceptor the phosphorus(III) substituted derivatives, **2–9** were obtained. The compound *N*-diphenylphosphino-*N,N'*-dimethyl thiourea, **6** in solution underwent a transformation to the symmetrical compounds, *N,N'*-dimethyl thiourea, **1** and *N,N'*-diphenylphosphino-*N,N'*-dimethyl thiourea, **12** in the course of a few days.

The reaction of *N,N'*-dimethyl thiourea, **1** with di-*t*-butylchlorophosphine furnished the isothioure derivative, **11**. Variable temperature ¹H and ¹³C n.m.r. spectra of **11** were investigated.

Key words: *N,N'*-dimethyl thiourea; *N*-phosphorylation; *S*-phosphorylation.

Thioharnstoffverbrückte Diphosphorverbindungen

Während das Gebiet der *N,N'*-dimethylharnstoffverbrückten Diphosphorverbindungen intensiv bearbeitet wurde,^{1–3} steht die Untersuchung der Chemie der Thioharnstoff-Phosphor-Verbindungen erst am Anfang.

Vor fünfundzwanzig Jahren wurde die Bildung der ersten monophosphorsubstituierten Thioharnstoff-Verbindungen aus Senföl und einem Trisamid des dreiwertigen Phosphors beschrieben.⁴ Die Verbindungen wurden zumeist als Öle erhalten.

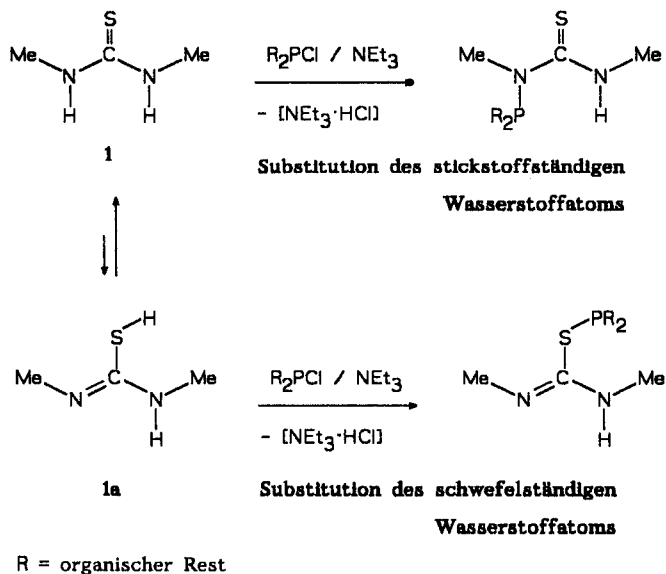
Fluck und seinen Mitarbeitern gelang durch Umsetzung von Phosphortrichlorid, Phenyldichlorphosphin bzw. Dimethylchlorphosphin mit *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** die Darstellung von *N,N'*-dimethylthioharnstoffverbrückten Diphosphorverbindungen mit einer PP-Bindung.^{5–7}

Eine *N,N'*-dimethylthioharnstoffverbrückte Diphosphor-Verbindung (Tetraazadiphosphapentalen = TDP) wurde mit Molybdänkomplexen des Typs [Mo(CO)₃(NN)(CH₃CN)] (NN = 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) unter Bildung von [Mo(CO)₃(NN)(TDP)] erfolgreich umgesetzt.⁸

Substitutionswege bei der Reaktion von N,N'-Dimethylthioharnstoff, 1, mit Phosphor(III)-Chlor-Verbindungen

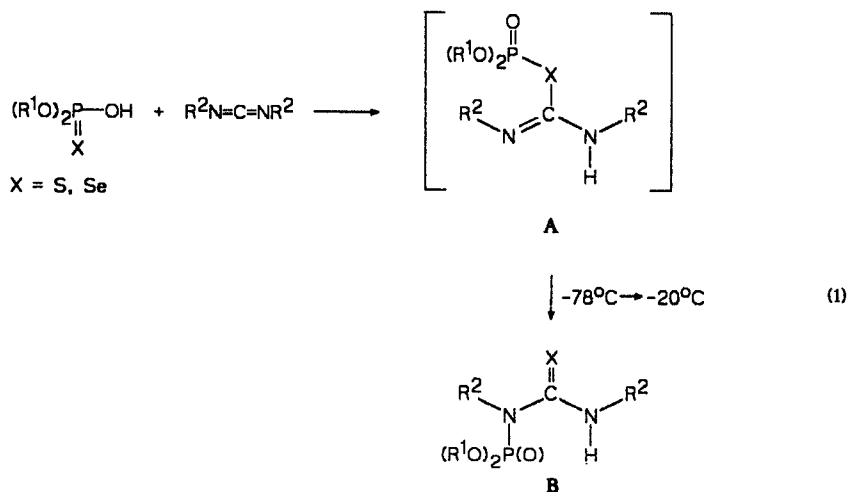
Prinzipiell sind bei der Darstellung von monophosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen zwei Arten von Produkten möglich. Dies er-

*†Doz. Dr. Alfred Kolbe zum 60. Geburtstag gewidmet.

SCHEMA 1 Substitution am *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1

klärt sich aus der Tatsache, daß der *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** sich in einem tautomeren Gleichgewicht mit der Mercaptoform **1a** befindet und somit eine Reaktion zu den *N*-Phosphino- bzw. *S*-Phosphinothioharnstoffen erfolgen kann (Schema 1). Für den Thioharnstoff ist dieses Gleichgewicht gut untersucht.⁹

Mikolajczyk und seine Mitarbeiter haben bei der Umsetzung von O,O-Dialkylthio- bzw. selenophosphaten mit Carbodiimiden entsprechend Gl. (1) die *N*-phosphorylierten Verbindungen **B** erhalten.^{10,11} Bei tiefen Temperaturen (-78°C) konnte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie die primär gebildete *S*-phosphorylierte Verbindung **A** nachgewiesen werden. Begünstigt wird die 1,3-Umlagerung möglicherweise durch die höhere Bindungsenergie einer *P-N*-Bindung gegenüber der *P-S*-Bindung.¹²

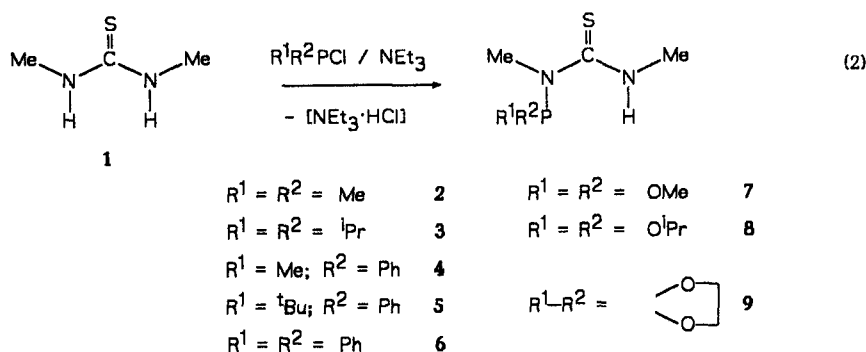


In einem Fall, bei der Reaktion von **1** mit Di(tert-butyl)chlorphosphin in Gegenwart von Triethylamin, konnte das Isothioharnstoff-Derivat **11** synthetisiert werden. Mit ähnlich raumerfüllenden Gruppen, wie z.B. dem tert-Butylphenylphosphin-Rest (**3**) oder dem Di-iso-propylphosphin-Rest (**5**) wurde die Substitution am Stickstoffatom beobachtet. Es wurden niemals Gemische von beiden Substitutionsprodukten (Thioharnstoff/Isothioharnstoff) nachgewiesen.

Möglicherweise bildet sich durch nucleophilen Angriff des Schwefelatoms auf das Phosphoratom entsprechend den o. a. Befunden von Mikolajczyk zuerst das Isothioharnstoffderivat **A** (Gl. (1)). Erst in einer anschließenden 1,3-Umlagerung kommt es zur Bildung der Thioharnstoffderivate **B**, **2–9**. Die Stabilisierung der Isothioharnstoffverbindung **11** könnte mit dem großen sterischen Einfluß der beiden tert-Butylgruppen erklärt werden.

Substitution am Stickstoffatom; monophosphorsubstituierte N,N'-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen 2–9

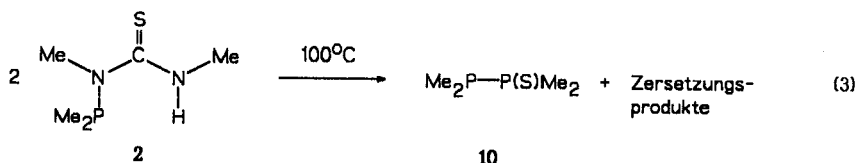
Zu den monophosphorsubstituierten N,N'-Dimethylthioharnstoffen gelangt man in einfacher Weise durch Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** mit einem Äquivalent einer Phosphor(III)-Chlor-Verbindung in Gegenwart eines Chlorwasserstoff-Akzeptors (Gl. (2)):



Nur die Produkte **5** und **6** sind gut kristallisierende Verbindungen. Dagegen sind die Alkoxyderivate **7–9** zum Teil äußerst schwierig rein zu isolieren und die Verbindungen **2–4** konnten nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Obwohl sie bei der Darstellung schon in hoher Reinheit anfielen, gelang die Kristallisation nicht. Lediglich bei der Darstellung von **6** wurden mehrere Produkte erhalten.

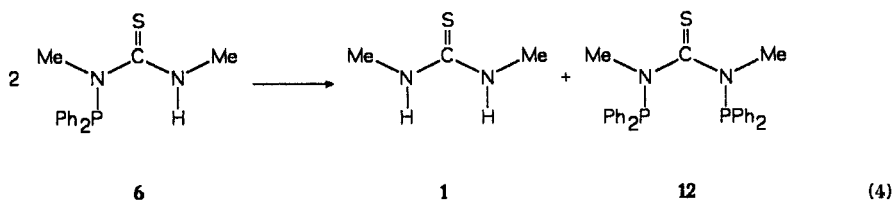
Die schon bei den Diazaphosphetidinringen beobachtete geringe thermische Belastbarkeit zeigte sich auch hier [siehe Teil IV]. Die Verbindungen **2** und **3** wurden bei einem Druck von 10^{-4} mm der Destillation unterworfen. Dabei zersetzte sich **3** ab 130°C in undefinierter Weise, während **2** bei 100°C siedete. Es sublimierte dabei ein weißer Feststoff in die Destillationsapparatur, der als Tetramethyldi-phosphinmonosulfid, **10** identifiziert wurde (Gl. (3)).

Verbindung **10** ist bekannt¹³ und NMR-spektroskopisch untersucht worden.¹⁴ Nach zwei Monaten Lagerung in Glasampullen (Vakuum, ca. 0.1 mm) konnten Kristalle von **10** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.¹⁵



Symmetrisierung von *N*-(Diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **6**

Aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften von **6** wurde die Verbindung in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur stengelassen, um brauchbare Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Nach 2 d wurden die erhaltenen Kristalle NMR-spektroskopisch untersucht und dabei festgestellt, daß sich **6** in die symmetrischen Verbindungen **1** und **12** umgewandelt hatte (Gl. (4)).



Die Identifizierung des *N,N'*-Dimethylthioharnstoffs, **1** erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Daten einer authentischen Probe. Die Neigung von phosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoffen zur Umwandlung in symmetrische Verbindungen wurde auch bei den unsymmetrisch diphosphorsubstituierten *N,N'*-Dimethylthioharnstoffen beobachtet [siehe Teil III].

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **2–9**

Die ^1H -NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. In den ^1H -NMR-Spektren von **2–9** finden sich, außer den Signalen für den jeweils verschiedenen Rest R am Phosphoratom (siehe Gl. (2)), die beiden NMe-Resonanzen und das NH-Signal.

Die Methylresonanz der N(H)Me-Gruppe zeigt durch die $^3J(\text{HH})$ -Kopplung mit dem Proton eine für die Verbindungen **2–9** charakteristische Aufspaltung zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 4.5–4.7 Hz. In wenigen Fällen, bei **6** und den Phosphit-Derivaten **7–9**, wurde eine weitere Aufspaltung dieser Resonanz durch eine $^5J(\text{PH})$ -Kopplung beobachtet.

Die beobachtbare $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstante der N(H)Me-Gruppe macht die Zuordnung der NMe-Resonanzen einfach. Die Resonanz der am Phosphoratom gebundenen NMe-Gruppe des *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Gerüsts erscheint gegenüber der der anderen NMe-Gruppe meist hochfeldverschoben. In zwei Fällen, für das Di-iso-propylphosphin-Derivat **3** und das Phenyl-(tert-butyl)phosphin-Derivat **5** wurde ein umgekehrtes Verhalten beobachtet.

Auffallend für die ^1H -NMR-Resonanz der an die PR^1R^2 -Gruppe gebundenen NMe-Gruppe des *N,N'*-Dimethylthioharnstoffgerüsts ist die, wenn überhaupt beobachtet, recht kleine $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 0.6–3.0 Hz.

TABELLE 1
¹H-NMR-Daten der monophosphorsubstituierten
N,N'-Dimethylthioharnstoffe 2–9

<div></div>								
Nr.	R ¹	R ²	δ(H) NCH ₃	⁵ J(PH) NCH ₃	δ(H) NCH ₃	³ J(PH) NCH ₃	δ(H) NH	³ J(HH) N(H)CH ₃
2	Me	Me	2.84	—	2.60	—	7.2–7.3	4.5
3	iPr	iPr	3.09	—	3.20	—	7.6–7.7	4.7
4	Ph	Me	3.14	—	3.03	—	7.6–7.8	4.7
5	Ph	tBu	3.12	—	3.27	—	7.9–8.1	4.6
6	Ph	Ph	3.20	0.6	3.12	0.6	7.8–7.9	4.6
7	OMe	OMe	2.98	1.1	2.81	0.9	6.6–6.7	4.5
8	O ⁱ Pr	O ⁱ Pr	3.06	3.0	2.95	0.6	6.6–6.7	4.5
9	<div></div>		3.08	0.9	2.85	—	6.2–6.3	4.6

TABELLE 2
¹³C-NMR-Daten der monophosphorsubstituierten
N,N'-Dimethylthioharnstoffe 2–9

<div></div>								
Nr.	R ¹	R ²	δ(C) NCH ₃	⁴ J(PC) NCH ₃	δ(C) NCH ₃	² J(PC) NCH ₃	δ(C) CS	² J(PC) CS
2	Me	Me	31.83	3.7	32.11	7.7	187.22	16.5
3	iPr	iPr	37.75	3.2	35.99	6.7	190.29	11.1
4	Ph	Me	33.05	3.6	35.65	7.3	189.29	15.5
5	Ph	tBu	33.16	3.6	40.18	7.0	190.50	13.5
6	Ph	Ph	33.24	3.5	37.70	6.7	189.40	16.5
7	OMe	OMe	29.93	>0.7	31.31	2.9	184.60	29.3
8	O ⁱ Pr	O ⁱ Pr	31.84	2.7	31.14	7.3	185.76	21.4
9	<div></div>		30.33	>0.7	31.22	2.0	183.65	26.5

Alle ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die instruktivste Resonanz ist die der >C=S -Gruppe. Gegenüber dem N,N' -Dimethylthioharnstoff¹⁶ ($\delta(\text{C}) = 182.7$) sind die beobachteten $\delta(\text{C})$ -Werte mehr oder weniger zu tiefem Feld verschoben. Eine Verschiebung zu tiefem Feld um bis zu 7.8 ppm wurde für **5** gefunden. Wenig Veränderung im $\delta(\text{C})$ -Wert erfährt die ^{13}C -Resonanz der >C=S -Gruppe durch am Phosphoratom befindliche Alkoxygruppen. Es wird jeweils eine $^2J(\text{PC})$ -Kopplung beobachtet, die bei den Verbindungen mit Phosphinsubstituenten **2–6** zwischen 11.1 und 16.5 Hz liegt. Bei den Phosphit-Derivaten **7–9** wurde mit 21.4 bis 29.3 Hz eine deutlich größere $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante beobachtet.

Wendet man sich den NMe-Gruppen zu, so kann im Falle der Verbindungen **2**, **3** und **7–9** keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, da die $\delta(\text{C})$ -Verschiebungswerte der beiden NMe-Gruppen zum einen sehr nahe beieinander liegen und zum anderen die $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten zum Teil sehr klein werden.

Für **6** kann die Zuordnung anhand der Daten für das Sauerstoffanalogon erfolgen¹⁷ und kann auf **4** und **5** übertragen werden.

Die nahezu konstanten $\delta(\text{C})$ -Werte von 33.05–33.24 für **4**, **5** und **6** und die dazugehörige kleine $^4J(\text{PC})$ -Kopplung von ungefähr 3.6 Hz geben Anlaß zu der Vermutung, daß es sich hier jeweils um die Resonanz der NH-ständigen Methylgruppe handelt. Demgegenüber verschieben sich die $\delta(\text{C})$ -Werte der am Phosphinrest gebundenen NMe-Gruppe (35.65–40.18) zum Teil deutlich zu tiefem Feld; auch ist die $^2J(\text{PC})$ -Kopplung mit 6.7–7.3 Hz etwas größer. Die $\delta(\text{P})$ -Werte für die Verbindungen **2–9** sind in Tabelle 3 aufgeführt.

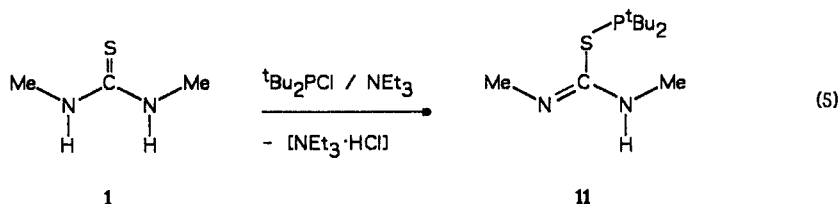
Substitution am Schwefelatom; Darstellung des Isothioharnstoff-Derivats **11**

Die Möglichkeit der Reaktion einer Phosphor(III)-Chlor-Verbindung am Schwefelatom eines Thioharnstoffs wurde nur in einem Fall beobachtet. Die Reaktion von Di-tert-butylchlorphosphin mit N,N' -Dimethylthioharnstoff, **1** gibt entsprechend Gl. (5) ausschließlich das schwefelsubstituierte Produkt **11**.

TABELLE 3

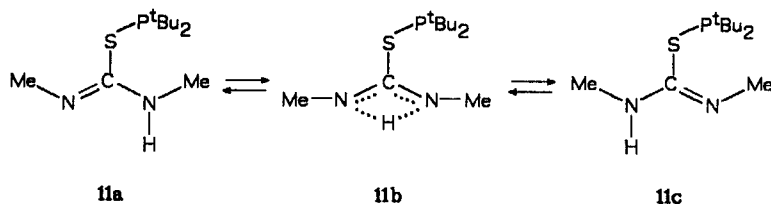
^{31}P -NMR-Daten der monophosphorsubstituierten N,N' -Dimethylthioharnstoffe **2–9**

$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{R}^1\text{R}^2\text{P} \quad \text{H} \end{array} $								
R	PMe_2	P^iPr_2	$\text{P}(\text{Me})\text{Ph}$	P^tBuPh	PPh_2	$\text{P}(\text{OMe})_2$	$\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2$	$\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array}$
Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9
$\delta(\text{P})$	27.13	64.9	35.22	62.77	45.03	128.86	132.15	112.05



NMR-spektroskopische Untersuchung von **11**

Die Isothioharnstoff-Struktur von **11** wurde insbesondere durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und das IR-Spektrum nahegelegt. NMR-spektroskopisch gut zu erkennen, sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, ist die Wanderung des Protons zwischen den beiden Stickstoffatomen des Isothioharnstoffsystems (Schema 2):

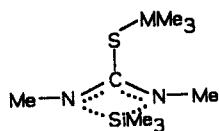


SCHEMA 2 Wanderung des Protons in **11**

Eine vergleichbare Gleichgewichtsreaktion ist bei der Reaktion von $\text{Me}_3\text{MN}(\text{Me})\text{-SiMe}_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit Methylisothiocyanat beobachtet worden. Die NMe-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen als Singulett, was als Hinweis auf die schnelle Wanderung der Trimethylsilylgruppe von einer NMe-Gruppe zur anderen anzusehen ist¹⁸ (Formel 1).

Im Gegensatz zu den stickstoffgebundenen λ^3 -Phosphorverbindungen **2–9** findet sich im ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** die Resonanz für das sp^2 -Kohlenstoffatom nicht im Bereich von 183 bis 202 ppm (siehe Tab. 1 und in Teil II, Tab. 1), da die >C=N -Bindung in **11** mit $\delta(\text{C})$ 150.87 eine deutliche Verschiebung zu hohem Feld bewirkt.

Im ^1H -NMR-Spektrum bei 60.0 MHz wird bei Raumtemperatur für die beiden unterschiedlichen NMe-Gruppen ein breites Singulett beobachtet. Auch im ^1H -NMR-Spektrum bei 200 MHz erkennt man nur eine unstrukturierte breite Absorption (Abb. 1). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Wanderung des Wasser-



FORMEL 1 Wanderung einer Trimethylsilylgruppe ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$)

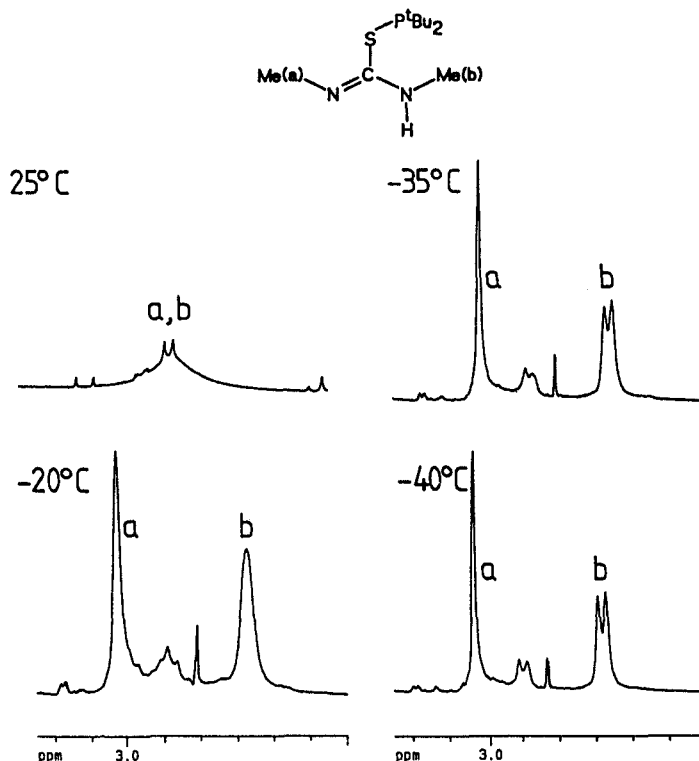


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektren von N,N' -Dimethyl-S-(di-tert-butylphosphino)isothioharnstoff **11** bei 25, -20, -35 und -40°C.

TABELLE 4
 ^1H -Tiefemperatur-NMR-Daten von
 N,N' -Dimethyl-S-(di-tert-butylphosphino)isothioharnstoff **11**

T in °C	$\delta(\text{H})$ NMe	$\delta(\text{H})$ N(H)Me	$^3\text{J}(\text{CHH})$ N(H)Me	$\delta(\text{H})^b$ NH	$\delta(\text{H})$ $\text{P}(\text{tBu})_2$	$^3\text{J}(\text{PH})$
25	3.1 - 2.7		—	5.6 - 5.8	1.19	12.80
-20	3.04	2.68	—	5.6 - 5.8	1.10	12.90
-35	3.02	2.66	4.16	5.7 - 5.9	1.07	12.97
-40	3.01	2.66	4.35	5.7 - 5.9	1.07	12.97

^a Lösungsmittel: CDCl_3 , Meßfrequenz: 200 MHz. ^b breites Signal.

stoffatoms vom $\text{C}=\text{N}$ -Stickstoffatom zum $\text{C}-\text{N}$ -Stickstoffatom, relativ zur NMR-Zeitskala, schnell erfolgt. Bei Abkühlung auf -20°C ist der Prozeß soweit verlangsamt, daß die beiden NMe-Resonanzen getrennt beobachtet werden können.

^1H -Tiefemperatur-NMR-Daten von **11** sind in Tabelle 4 enthalten.

Erst bei -40°C ist die Methyl-Resonanz der N(H)Me-Gruppe bei $\delta(\text{H}) = 2.66$

soweit aufgelöst, daß ein Dublett mit $^3J(\text{HH}) = 4.35 \text{ Hz}$ beobachtet wird. Die Methyl-Resonanz der NMe-Gruppe ist demgegenüber um 0.35 pm ($\delta(\text{H}) = 3.01$) tieffeldverschoben und erscheint als Singulett.

Die bei tiefen Temperaturen zunehmende Lokalisierung des Wasserstoffatoms (Schema 2 und Abb. 2) führt folgerichtig zu einer fixierten >C=N -Bindung. Diese wiederum ermöglicht die Existenz einer *cis*- und *trans*-Form (Formel 2). Die Beobachtung eines Singulett ($\delta(\text{H}) = 2.81$) und eines Dubletts ($\delta(\text{H}) = 2.87$;

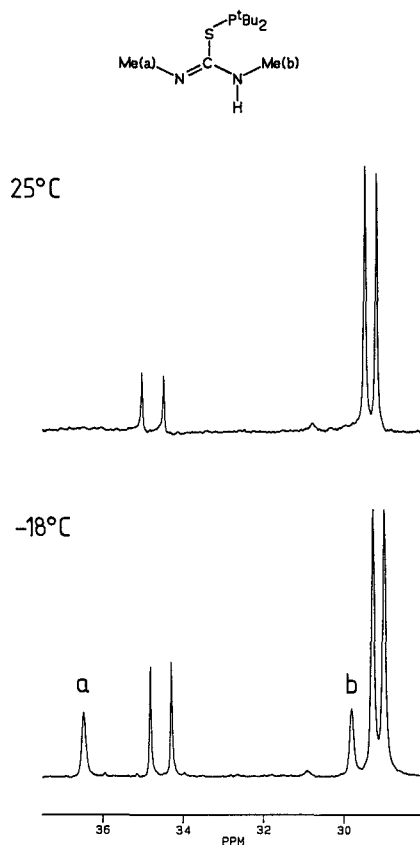
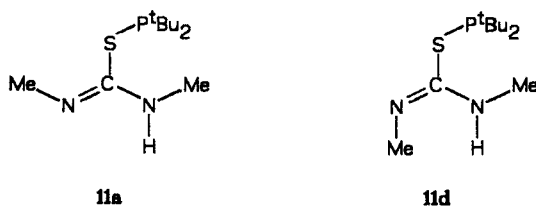


ABBILDUNG 2 ^{13}C -NMR-Spektren von *N,N'*-Dimethyl-S-(di-tert-butylphosphino)-isothioharnstoff 11 bei 25 und -18°C .



FORMEL 2 *cis*- und *trans*-Isomer von 11

$^3J(\text{HH}) = 4.38 \text{ Hz}$ bei -40°C bestätigt die Überlegungen. Das Intensitätsverhältnis beider Formen beträgt *ca.* 4:1. Möglicherweise handelt es sich bei dem geringeren Anteil um die *trans*-Form **11d**.

Hochtemperatur-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C) von **11** wurden aufgenommen, haben jedoch wegen beginnender Zersetzung wenig Aussagekraft.

Das dynamische Verhalten von **11** äußerte sich auch im "Fehlen" der NMe-Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur (Abb. 2). Durch Abkühlung auf -18°C konnten beide NMe-Resonanzen ($\delta(\text{C}) = 36.47$ und 29.80) schließlich beobachtet werden. Das Signal bei $\delta(\text{C}) = 36.47$ wurde der NMe-Gruppe an der >C=N -Doppelbindung zugeordnet, während die Resonanz der NMe-Gruppe an der C—N-Einfachbindung mit $\delta(\text{C}) = 29.80$ demgegenüber weiter hochfeldverschoben zu erwarten ist. Die ^{13}C -NMR-Daten für **11** sind in Tabelle 5 enthalten.

Die >C=N -Schwingung im Infrarot-Spektrum erscheint bei 1650 cm^{-1} im für diese Verbindungsklasse typischen Bereich.¹⁹

TABELLE 5
 ^{13}C -Tiefemperatur-NMR-Daten von
N,N'-Dimethyl-*S*-(di-*tert*-butylphosphino)isothioharnstoff **11**

T in $^\circ\text{C}$	$\delta(\text{C})$ C=N	$^2J(\text{PC})$	$\delta(\text{C})$ NMe	$\delta(\text{C})$ N(H)Me	$\delta(\text{C})$ PC	$^1J(\text{PC})$	$\delta(\text{C})$ P(^tBu) ₂	$^2J(\text{PC})$
25	150.87	6.2	—	—	34.89	27.6	29.45	14.6
-18	151.13	6.2	36.47	29.80	34.54	27.6	29.13	14.3

^a Lösungsmittel: CDCl_3 , Meßfrequenz 50.3 MHz.

TABELLE 6
Fragmentierung im Massenspektrum von **11** bei 20°C

Fragment	Masse m/z	Intensität in %
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{—P}(\text{S})^t\text{Bu}_2$	354	1
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{—P}(\text{S})^t\text{Bu}_2 - \text{S}$	322	5
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{—P}(\text{S})^t\text{Bu}_2 - ^t\text{Bu}$	297	38
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{—P}(\text{S})^t\text{Bu}_2 - ^t\text{Bu} - \text{Me}$	282	52
$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})\text{—P}(\text{S})^t\text{Bu}_2 - ^t\text{Bu} - \text{Me} - ^t\text{Bu}$	225	100
$\text{M} - ^t\text{Bu}$	191	56
$\text{MeNCNMe} + \text{H}$	71	51
^tBu	57	20

Massenspektrometrische Untersuchung von **11**

Das Massenspektrum von **11** zeigt oberhalb der Masse für das erwartete Molekölion ($m/z = 248$) mehrere Peaks. Dies erklärt sich daraus, daß sich **11** unter Bildung von Tetra-tert-butyldiphosphindisulfid umwandelt und dieses schließlich fragmentiert. In Tabelle 6 sind einige Fragmente von **11** aufgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff²⁰ durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.²¹

Die NMR-Spektren wurden auf einem NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker aufgenommen: ¹H (200 MHz), ¹³C (50.3 MHz), und ³¹P (81.0 MHz), wobei s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und m = Multipllett bedeutet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Das IR-Spektrum von **11** wurde auf einem Beckman IR 4260 Spektrometer aufgenommen. Die Absorptionsfrequenzen sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Abkürzung dmth steht für Verbindung **1**.

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 von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und von der BAYER AG, Leverkusen durchgeführt.

Die dargestellten Verbindungen sind in Lösung bei Raumtemperatur nur begrenzte Zeit beständig; nach etwa 1 h ist eine merkliche Zersetzung der Substanzen zu beobachten. Besonders für die zeitaufwendigeren ¹³C-NMR-Untersuchungen (sp^2 -Kohlenstoffatom der C=S-Gruppe) wurde deshalb für jede NMR-Messung eine frische Probe präpariert.

Die nachstehend aufgeführten Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben synthetisiert: Diphenylchlorphosphin²² und Di-tert-butyldichlorphosphin.²³

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Phosphorylierung von N,N'-Dimethylthioharnstoff **1**.* N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** und Triethylamin wurden in Diethylether/Tetrahydrofuran gelöst und in der Regel bei -20°C mit der Diorganophosphor(III)chlor-Verbindung, gelöst in Diethylether, innerhalb von 30 min versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom Triethylammoniumchlorid abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und die so erhaltene Lösung im Vakuum (ca. 0.1 mm) eingeengt.

*Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** mit Dimethylchlorphosphin: Versuch der Darstellung von N-(Dimethylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff **2**.* Thermische Zersetzung zu Tetramethyldiphosphinmonosulfid **10**. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (6.55 g; 62.9 mmol); Triethylamin (13.6 g; 135 mmol); 300 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2:1); Reaktionstemperatur -40°C ; Dimethylchlorphosphin (5.3 g; 55 mmol) in 100 ml Diethylether. Es wurden 6.9 g des öligen Rohproduktes **10** erhalten. Bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm und einer Badtemperatur von 100°C wurde destilliert, dabei erstarrte das Produkt **10** in der Destillationsbrücke.

Daten von **2**: ¹H-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): NMR- $\delta = 0.94$ (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PH}) = 4.5$ Hz, $\delta = 2.60$ ppm (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH}) = 4.5$ Hz), 2.84 ppm (s, NCH_3), 7.2–7.3 ppm (breit, NH), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 13.26$ ppm (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{PC}) = 15.5$ Hz), 31.83 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^4J(\text{PC}) = 3.7$ Hz), 32.11 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC}) = 7.7$ Hz), 187.22 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 16.5$ Hz), ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 27.13$ ppm (s).

NMR-Daten von **10**: Ausbeute 1.5 g (15%). ¹H-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 1.19$ ppm (dd, $\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PH}) = 17.2$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 3.7$ Hz), 1.74 ppm (dd, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PH}) = 5.7$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 11.7$ Hz), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 7.79$ ppm (dd, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{PC}) = 17.2$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 2.8$ Hz), 20.56 ppm (dd, $\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{PC}) = 46.1$ Hz, $^2J(\text{PC}) = 15.4$ Hz), ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 37.98$ ppm (d, $\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{PP}) \approx 220$ Hz), -55.49 ppm (d, $\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $^1J(\text{PP}) = 220$ Hz); Lit.¹⁵, $\delta = 35.6$ ppm, -58.7 ppm, $^1J(\text{PP}) \approx 220$ Hz.

*Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** mit Di-iso-propylchlorphosphin: Darstellung von N-(Di-iso-propylphosphino)-N,N'-dimethylthioharnstoff **3**.* N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (6.7 g; 64.3 mmol); Triethylamin (9.1 g; 90 mmol); 400 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (3:1); Di-iso-propylchlorphosphin (9.6 g; 62.9 mmol) in 50 ml Diethylether. Die erhaltene klare, ölige Flüssigkeit konnte aus Dichlormethan oder Diethylether auch durch wiederholtes Abkühlen auf Temperaturen bis -90°C nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde versucht, die Verbindung durch Kugelrohrdestillation rein

zu erhalten. Bei einem Vakuum von 10^{-4} mm zersetzte sich die Verbindung bei ca. 150°C unter Schwarzfärbung. Die Elementaranalyse wurde am Rohprodukt durchgeführt.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 0.96$ ppm (dd, $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_3))_2$, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 13.3$ Hz), 1.08 ppm (dd, $\text{P}(\text{CHCH}_3(\text{CH}_3))_2$, $^3J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{PH}) = 18.2$ Hz), 2.05 ppm (dsept, $\text{P}(\text{CHMe}_2)_2$, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 5.6$ Hz), 3.09 (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH}) = 4.7$ Hz), 3.20 ppm (s, PNCH_3), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 26.04$ ppm (d, $\text{P}(\text{CHMe}_2)_2$, $^1J(\text{PC}) = 13.7$ Hz), 35.99 ppm (d, NCH_3 , $^2J(\text{PC})$ oder $^4J(\text{PC}) = 6.7$ Hz), 37.75 ppm (d, NCH_3 , $^2J(\text{PC})$ oder $^4J(\text{PC}) = 3.2$ Hz), 190.29 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 11.1$ Hz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 64.9$ ppm (s).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PS}$ (220.31) Anal. Ber.: C 49.06, H 9.61, N 12.71, P 14.06; Gef.: C 48.21, H 9.56, N 12.03, P 12.93.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Methylphenylchlorphosphin: Darstellung von N-[Methyl(phenyl)phosphino]-N,N'-dimethylthioharnstoff 4. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (8.1 g; 78 mmol); Triethylamin (14.5 g; 144 mmol); 750 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2:1); Reaktionstemperatur -40°C ; Methylphenylchlorphosphin (12.4 g; 78 mmol) in 100 ml Diethylether. Die gelbgefärbte, viskose Flüssigkeit ließ sich aus Dichlormethan oder Diethylether bei tiefen Temperaturen (-80°C ; 3 h) nicht kristallisieren. Die Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch an der Lösung des Rohproduktes.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 1.59$ ppm (d, $\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_3$, $^2J(\text{PH}) = 5.6$ Hz), 3.03 ppm (s, PNCH_3), 3.14 ppm (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH}) = 4.7$ Hz), ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 11.03$ ppm (d, $\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_3$, $^1J(\text{PC}) = 16.8$ Hz), 33.05 ppm (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^4J(\text{PC}) = 3.6$ Hz), 35.65 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC}) = 7.4$ Hz), 128.78 ppm (d, m-Ph, $^3J(\text{PC}) = 5.2$ Hz), 129.14 ppm (s, p-Ph), 129.47 ppm (d, o-Ph, $^2J(\text{PC}) = 16.7$ Hz), 136.68 ppm (d, ipso-Ph, $^1J(\text{PC}) = 9.3$ Hz), 189.29 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 15.5$ Hz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 35.22$ ppm (s).

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Phenyl(tert-butyl)chlorphosphin: Darstellung von N-[Phenyl(tert-butyl)phosphino]-N,N'-dimethylthioharnstoff 5. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (8.55 g; 82 mmol); Triethylamin (15.6 g; 154 mmol); 750 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (5:1); Phenyl-tert-butylchlorphosphin (17.0 g; 85 mmol) in 50 ml Diethylether. Der erhaltene weiße Feststoff wurde zuerst aus 20 ml Dichlormethan und dann aus 30 ml Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 4.9 g (22%) Schmp.: 119°C . ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 1.27$ ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PH}) = 14.3$ Hz), 3.15 ppm (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH}) = 4.6$ Hz), 3.27 ppm (s, PNCH_3), 7.37–7.32 ppm (m, PC_6H_5), 8.1–7.9 ppm (m, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 28.16$ ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(\text{PC}) = 16.1$ Hz), 33.16 ppm (d, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^4J(\text{PC}) = 3.6$ Hz), 34.60 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(\text{PC}) = 19.5$ Hz), 40.18 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC}) = 7.0$ Hz), 128.72 ppm (s, meta/para-C), 128.82 ppm (s, meta/para-C), 130.57 ppm (d, o-C, $^2J(\text{PC}) = 16.3$ Hz), 134.55 ppm (d, ipso-C, $^1J(\text{PC}) = 18.0$ Hz), 190.50 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 13.5$ Hz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 62.77$ ppm (s). — MS: m/z (%) 211 (100, M–Bu), 71 (44, MeNCNMe + H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PS}$ (268.35) Anal. Gef.: C 58.69, H 8.34, N 10.53, P 11.62; Ber.: C 58.18, H 7.89, N 10.44, P 11.54.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Diphenylchlorphosphin: Darstellung von N-(Diphenylphosphino)-N,N'-Dimethylthioharnstoff 6. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (9.95 g; 95.5 mmol); Triethylamin (31.3 g; 310 mmol); 600 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (3:1); Diphenylchlorphosphin (21.4 g; 97.0 mmol) in 100 ml Diethylether. Der so erhaltene Feststoff wurde in 10 ml Acetonitril gelöst und 2 h bei Temperaturen um -30 bis -50°C gehalten, wobei das Produkt auskristallisierte.

Ausbeute: 12.1–17.3 g (44–63%) Schmp.: 92°C . ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.12$ ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH}) = 0.6$ Hz), 3.20 ppm (dd, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH}) = 4.6$ Hz, $^5J(\text{PH}) = 0.6$ Hz), 7.42–7.33 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.85–7.75 ppm (m, NH). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 33.24$ ppm (d, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^4J(\text{PC}) = 3.5$ Hz), 37.70 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)$, $^2J(\text{PC}) = 6.7$ Hz), 128.91 ppm (d, m-C, $^3J(\text{PC}) = 6.6$ Hz), 129.90 ppm (s, para-C), 131.95 ppm (d, o-C, $^3J(\text{PC}) = 20.3$ Hz), 133.28 ppm (d, ipso-CH, $^1J(\text{PC}) = 10.0$ Hz), 189.40 (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 16.5$ Hz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 45.03$ ppm (s). — MS: m/z (%) = 288 (3, M^+), 183 (10, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$), 152 (4, Biphenylen), 104 (100, dmth), 74 (40, SCNMe + H), 60 (13, PNMe).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PS}$ (288.33) Anal. Gef.: C 62.42, H 6.12, P 10.55; Ber. C 62.48, H 5.94, P 10.74.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Dimethylchlorphosphit: Darstellung von N-(Dimethylphosphito)-N,N'-dimethylthioharnstoff 7. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (6.45 g; 61.8 mmol); Triethylamin (11.1 g; 110 mmol); 300 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2:1); 8.8 g (68.5 mmol) Dimethylchlorphosphit in 20 ml Diethylether. Kristallisationsversuche aus Diethylether bei tiefen Temperaturen (bis -70°C) waren nicht erfolgreich. So wurde die Substanz nur als viskose Flüssigkeit erhalten

und so weiter eingesetzt. Eine Menge von etwa einem Gramm kristallisierte nach 5 d in einem Röhrchen von 0.5 cm Durchmesser. Die Elementaranalyse wurde am Rohprodukt durchgeführt.

Rohausbeute: 9.8 g (81%). ^1H -NMR-Spektrum CDCl_3 (rel. TMS): δ = 2.81 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH})$ = 1.1 Hz), 2.98 ppm (dd, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH})$ = 4.5 Hz, $^3J(\text{PH})$ = 0.9 Hz), 3.35 ppm (d, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J(\text{PH})$ = 11.8 Hz), 6.7 ppm (s breit, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 29.93 ppm (s, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$), 31.31 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC})$ = 2.9 Hz), 51.01 ppm (d, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $^2J(\text{PC})$ = 18.1 Hz), 184.60 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 29.3 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = 128.86 ppm (s).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{PO}_2\text{S}$ (196.20) Anal. Gef.: C 30.35, H 7.25, P 15.84; Ber.: C 30.61, H 6.68, P 15.78.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Di-iso-propylchlorphosphit: Darstellung von N-(Di-iso-propylphosphito)-N,N'-dimethylthioharnstoff 8. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (8.9 g; 86.0 mmol); Triethylamin (13.8 g; 137 mmol); 500 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (4:1); 16.3 g (88.3 mmol) Di-iso-propylchlorphosphit in 50 ml Diethylether. Die erhaltene viskose Lösung wurde in 30 ml Diethylether aufgenommen. Kristallisationsversuche bei Temperaturen bis -60°C blieben erfolglos. Die Substanz kristallisierte schließlich bei -20°C nach einem Monat und wurde zweimal mit 3-ml-Portionen Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 2.8 g (13%). Schmp.: 34°C . ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 1.13 ppm (d, $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH})$ = 6.2 Hz), 1.39 ppm (d, $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH})$ = 6.2 Hz), 2.95 ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{PH})$ = 3.0 Hz), 3.06 ppm (dd, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH})$ = 4.5 Hz, $^3J(\text{PH})$ = 0.6 Hz), 4.23 ppm (dsept, $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH})$ = 9.1 Hz, $^3J(\text{HH})$ = 6.2 Hz). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 23.96 ppm (d, $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $^2J(\text{PC})$ = 4.4 Hz), 24.12 ppm (d, $\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $^2J(\text{PC})$ = 4.5 Hz), 31.14 ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{PC})$ = 7.3 Hz), 31.84 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^4J(\text{PC})$ = 2.7 Hz), 68.83 ppm (d, $\text{P}(\text{OCH}(\text{Me})_2)_2$, $^2J(\text{PC})$ = 20.7 Hz), 185.76 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 21.4 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = 132.15 ppm (s). – MS: m/z (%) 252 (38, M^+), 210 (9, $\text{M}-\text{C}_3\text{H}_8$), 194 (48, $\text{M}-\text{Me}_2\text{CO}$), 71 (86, $\text{MeNCNMe} + \text{H}$).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (252.31) Anal. Gef.: C 42.81, H 8.15, P 12.11; Ber.: C 42.84, H 8.39, P 12.27.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan: Darstellung von N-(1,3,2-Dioxaphospholano)-N,N'-dimethylthioharnstoff 9. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (10.2 g; 98.0 mmol); Triethylamin (21 g; 208 mmol); 700 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2.5:1); Reaktionstemperatur 0°C ; 12.3 g (97 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan in 50 ml Diethylether. Der erhaltene Rückstand wurde in 20 ml Diethylether aufgenommen. Das Produkt kristallisierte nach 36 h bei -20°C .

Ausbeute: 4.3 g (23%). Schmp.: 81°C . ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 2.85 ppm (s, PNCH_3), 3.08 ppm (dd, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$, $^4J(\text{PH})$ = 0.9 Hz, $^3J(\text{HH})$ = 4.6 Hz), 4.051 ppm (d $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $^3J(\text{PH})$ = 5.1 Hz), 4.054 ppm (d, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $^3J(\text{PH})$ = 6.4 Hz), 6.2 ppm (s breit, NH). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 30.33 ppm (s, $\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$), 31.22 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)$, $^2J(\text{PC})$ = 2.0 Hz), 64.69 (d, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $^2J(\text{PC})$ = 9.0 Hz), 183.63 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC})$ = 26.5 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 112.05 ppm (s). – MS: m/z (%) 104 (100, dmth), 91 (16, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (194.18) Anal. Gef.: C 30.67, H 5.88, P 15.87; Ber.: C 30.92, H 5.71, P 15.95.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff 1 mit Di-tert-butylchlorphosphin: Darstellung von N,N'-Dimethyl-S-(di-tert-butylphosphino)isothioharnstoff 11. N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** (8.5 g; 82 mmol); Triethylamin (16.5 g; 163 mmol); 700 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (2.5:1); 14.7 g (81 mmol) Di-tert-butylchlorphosphin in 50 ml Diethylether. Der Rückstand wurde zweimal aus 50 ml Diethylether umkristallisiert. Das Produkt kristallisierte nach 6 h bei -20°C . Verbindung **11** ist bei Raumtemperatur nicht lagerfähig. Vielmehr beobachtet man nach 2–3 Tagen eine zunehmende Verflüssigung. Bei -20°C kann **11** dagegen unzersetzt aufbewahrt werden.

Ausbeute: 5.5 g (27%). Schmp.: 54°C . ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): δ = 1.19 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(\text{PH})$ = 12.8 Hz), 3.1–2.7 ppm (breit, $\text{H}_3\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}=\text{NCH}_3$), 5.6 ppm (s breit, NH). ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 bei -40°C (rel. TMS): δ = 1.07 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PH})$ = 13.0 Hz), 2.66 ppm (d, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$, $^3J(\text{HH})$ = 4.4 Hz), 3.01 ppm (s, NCH_3), 5.7–5.9 ppm (breit, NH). ^1H -NMR-Spektrum (60.0 MHz) in CDCl_3 (rel. TMS ext.): δ = 1.28 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^3J(\text{PH})$ = 13.0 Hz), 3.05 ppm (s, breit, $\text{H}_3\text{C}(\text{H})\text{N}-\text{C}=\text{NCH}_3$), 5.73 ppm (s, NH). ^{13}C -NMR-Spektrum CDCl_3 (rel. TMS): δ = 29.45 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(\text{PC})$ = 14.6 Hz), 34.89 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(\text{PC})$ = 27.6 Hz), 150.87 ppm (d, $\text{Bu}_2\text{P}-\text{S}-\text{C}$, $^2J(\text{PC})$ = 6.2 Hz), die beiden NCH_3 -Signale sind nicht aufgelöst. ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 bei -18°C (rel. TMS): δ = 29.13 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^2J(\text{PC})$ = 14.3 Hz), 29.80 ppm (s, $\text{C}-\text{N}(\text{H})\text{CH}_3$), 34.54 ppm (d, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$, $^1J(\text{PC})$ = 7.6 Hz), 36.47 ppm (s, $\text{C}=\text{NCH}_3$), 151.13 ppm (d, Bu_2PSC , $^2J(\text{PC})$ = 6.2 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): δ = 63.47 ppm (s). – IR-Spektrum in CH_2Cl_2 (komp.): ν ($\text{C}=\text{N}$) = 1650 cm^{-1} . – MS: m/z (%) 354 (1, $\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Bu}_2$), 322 (5, $\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Bu}_2$), 297 (38, $\text{Bu}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Bu}$), 282 (52, $\text{Bu}(\text{CMe}_2)\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Bu}$), 225 (100, $\text{Me}_2\text{CP}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{Bu}$), 191 (56, $\text{M}-\text{Bu}$), 71 (51, $\text{MeNCNMe} + \text{H}$), 57 (20, Bu).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}$ (248.36) Anal. Gef.: C 53.32, H 9.92, P 12.29; Ber.: C 53.19, H 10.15, P 12.47.

DANKSAGUNG

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL GmbH und HOECHST AG für die Unterstützung mit Chemikalien sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

LITERATUR

1. N. Weferling, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 167.
2. G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl und U. Thewalt, *Polyhedron*, **6**, 1823 (1987).
3. W. S. Sheldrick, S. Pohl, H. Zamankhan, M. Banek, D. Amirzadeh-Asl und H. W. Roesky, *Chem. Ber.*, **114**, 2131 (1981).
4. G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, *Chem. Ber.*, **97**, 891 (1964).
5. S. Kleemann, E. Fluck und W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 137 (1981).
6. H. Riffel, S. Kleemann, H. Hess und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **508**, 61 (1984).
7. E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **28**, 21 (1986).
8. J. Granifo, M. E. Vargas, J. Costamagna und M. A. Francois, *Polyhedron*, **7**, 489 (1988).
9. W. Walter, E. Schaumann und H. Rose, *Tetrahedron*, **28**, 3233 (1972).
10. M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski und Z. Goszczynska, *J. Org. Chem.*, **42**, 3629 (1977).
11. M. Mikolajczyk, P. Kielbasinski und W. Basinski, *J. Org. Chem.*, **49**, 899 (1984).
12. J. R. van Wazer, *Phosphorus and its Compounds* (Vol. I—Chemistry); Interscience Publishers, Inc., New York, 1958, S. 887.
13. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 275 (1962).
14. R. K. Harris und R. G. Hayter, *Can. J. Chem.*, **42**, 2282 (1964).
15. M. Gruber, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 289 (1990).
16. H.-O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.*, **86**, 43 (1974).
17. J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988.
18. K. Itoh, T. Katsura, I. Matsuda und Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.*, **34**, 63 (1972).
19. H. Günzler und H. Böck, "IR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 238.
20. D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", R. E. Krieger, Publishing Co., Malabar, Florida, (Reprint), 1982, S. 139 ff.
21. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals"; Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, 1966.
22. L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **94**, 2122 (1961).
23. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **14**, 4 (1973).