

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. II. SYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE

Matthias Gruber^a; Peter G. Jones^a; Reinhard Schmutzler^a

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

To cite this Article Gruber, Matthias , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1993) 'PHOSPHORSUBSTITUIERTE N,N -DIMETHYLTHIOHARNSTOFFVERBINDUNGEN. II. SYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 80: 1, 195 – 203

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308036893

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036893>

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. II. SYMMETRISCH BISPHOSPHORYLIERTE DERIVATE

MATTHIAS GRUBER, PETER G. JONES und
 REINHARD SCHMUTZLER*†

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

(Received October 28, 1992)

The symmetrical *N,N'*-diphosphorus(III)-substituted derivatives **2–4** were obtained in the reaction of *N,N'*-dimethyl thiourea, **1** with the appropriate phosphorus(III) chlorine compound in the presence of an HCl acceptor.

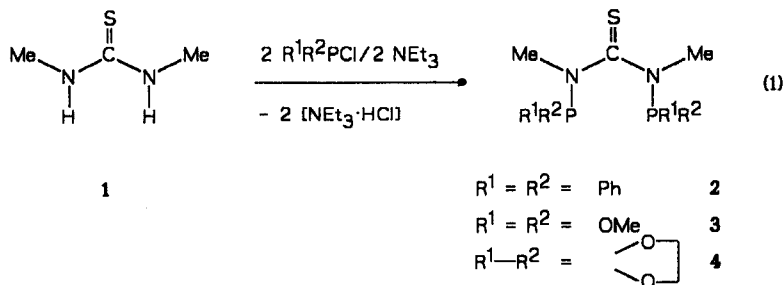
An X-ray structure analysis of compound **2** [*C*2/*c*, *a* = 1646.1 pm, *b* = 948.1 pm, *c* = 1731.4 pm, β = 115.86°, *R* = 0.036] shows that the molecule possesses crystallographic twofold symmetry along the C—S bond. The nonbonding phosphorus-phosphorus distance is 290 pm.

In the reaction of the mono-*Pr*₂P(III)-substituted derivative of thiourea, **5** with further diisopropylchlorophosphine, the *S*-substituted isomer, **6** (see part I of this series) was formed initially. Subsequently, in a second step, compound **6**, at –20°C, underwent transformation into *N,N'*-bis(di-isopropylamino)-*N,N'*-dimethyl thiourea, **7**. An attempt at the synthesis of the bis(di-*tert.*-butylphosphino)-derivative, **9** was unsuccessful.

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

Synthese der Verbindungen 2–4

Die Synthese symmetrisch diphosphor(III)substituierter *N,N'*-Dimethylthioharnstoff-Verbindungen gelingt in einfacher Weise durch Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** mit zwei Äquivalenten Phosphor(III)-Chlor-Verbindung (Gl. (1)):



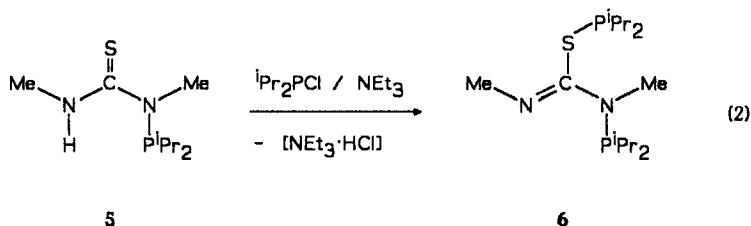
Bei der Darstellung von **3** wurde vom monosubstituierten Derivat ausgegangen, das mit der zweifach äquivalenten Menge an Dimethylchlorphosphit umgesetzt wurde. Bei der Umsetzung im Sinne von Gl. (1) wurde nur die Bildung des monosubstituierten Produktes beobachtet.

*†Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

Umsetzung von N,N'-Dimethylthioharnstoff, 1 mit zwei Äquivalenten Diisopropylchlorphosphin

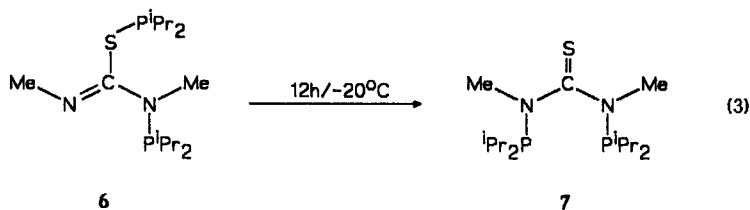
Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Di-iso-propylchlorphosphin ergab ein Produktgemisch. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtete man u.a. die Resonanz des Eduktes Di-iso-propylchlorphosphin ($\delta(\text{P}) = 134.6$), die der monosubstituierten Verbindung ($\delta(\text{P}) = 65.5$) und die Resonanzen der disubstituierten Verbindung **6** (zwei Dubletts bei $\delta(\text{P})$ 60.3 und 71.2 mit gleicher $J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten von ca. 48 Hz).

Vermutlich fand bei der Zweitsubstitution am N,N'-Dimethylthioharnstoff-Gerüst eine Reaktion am Schwefelatom statt. Möglicherweise ist die Raumerfüllung der Isopropylgruppe so bedeutend, daß primär eine Reaktion nach Gl. (2) erfolgt:



Für diese Vermutung sprechen die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten zwei Dubletts. Beide Phosphoratome kommen sich in Verbindung **6** demnach räumlich so nahe, daß eine Phosphor-Phosphor-Wechselwirkung erfolgt. Die Möglichkeit einer $^4J(\text{PP})$ -Kopplung kann dabei nicht ausgeschlossen werden.

Ein nach 12 h erneut aufgenommenes ^{31}P -NMR-Spektrum der Probe zeigte lediglich ein Singulett bei $\delta(\text{P}) = 87.4$. Die zwei Dubletts für Verbindung **6** waren verschwunden. Im Verschiebungsbereich des Kohlenstoffatoms der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe war im ^{13}C -NMR-Spektrum neben der bekannten Resonanz für die monosubstituierte Verbindung ein Triplett bei $\delta(\text{C}) = 202.48$ mit einer $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von 11.9 Hz zu beobachten. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Bildung der symmetrischen Verbindung **7** (Gl. (3)) erklären.



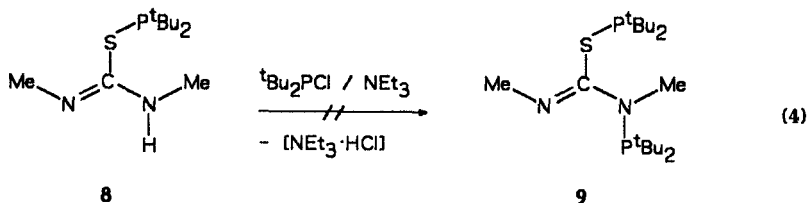
Die nach Gl. (2) entstandene disubstituierte Verbindung **6** ist offensichtlich nicht stabil. Das völlige Verschwinden des doppelten Dubletts im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta(\text{P})$ 60.3, 71.2, $J(\text{PP})$ ca. 48) zugunsten der Entstehung eines Singulets ($\delta(\text{P})$ 87.4) scheint Verbindung **7** zu favorisieren (Gl. (3)). Die Resonanz der Verbindung **6** war auch schon im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes enthalten, allerdings in sehr geringer Intensität.

Der mehrfach durchgeführte Versuch erbrachte schwankende Anteile der disubstituierten Verbindung **6**. Bei der Darstellung von **7** wurden jeweils mehrere

Nebenprodukte ^{31}P -NMR-spektroskopisch beobachtet. Eine Reindarstellung war nicht möglich.

Umsetzung von N,N' -Dimethylthioharnstoff, 1 mit zwei Äquivalenten Di-tert-butylchlorphosphin

Die Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten Di-tert-butylchlorphosphin ergab nur das über das Schwefelatom monosubstituierte Produkt 8. Auch nach 24 h bei 35°C wurde kein disubstituiertes Produkt 9 beobachtet (Gl. (4)):



Die Ausbeute an 8 ließ sich bei der Umsetzung von N,N' -Dimethylthioharnstoff, 1 mit zwei Äquivalenten Di-tert-butylchlorphosphin gegenüber dem äquimolaren Einsatz von Di-tert-butylchlorphosphin geringfügig von ca. 25 auf 35% steigern.

NMR-spektroskopische Untersuchung von 2–4 und 7

Für die beiden NMe-Gruppen der Verbindung 2 beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett ($^3J(\text{PH})$ -Kopplung) bei $\delta(\text{H}) = 3.11$, während für 3 und 4 jeweils "Pseudotriplets" bei $\delta(\text{H}) = 3.04$ bzw. 3.01 erscheinen. Die "Pseudotriplets" entstehen durch eine $^3J(\text{PH})$ - und eine weitere $^nJ(\text{PH})$ -Kopplung ($n = 1, 4$ oder 5) der Phosphoratome mit den Protonen der NMe-Gruppen. Während die Kopplung des einen Phosphoratoms mit den Protonen der NMe-Gruppe über drei Bindungen erfolgt ($^3J(\text{PH})$), gibt es für das zweite Phosphoratom mehrere Möglichkeiten: zum einen kann das Phosphoratom über das Thioharnstoffgerüst und damit über fünf Bindungen ($^5J(\text{PH})$) mit den Protonen der NMe-Gruppe in Wechselwirkung treten; zum anderen besteht die Möglichkeit, je nach Konformation des N,N' -Dimethylthioharnstoff-Gerüsts, zu einer $^2J(\text{PH})$ - bzw. $^4J(\text{PH})$ -Kopplung. Die ermittelten N(PH)-Kopplungskonstanten ($N(\text{PH}) = ^3J(\text{PH}) + ^nJ(\text{PH})$; $n = 2, 4$ oder 5) sind klein und liegen zwischen 0.7 und 2.8 Hz.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 2 konnte über den Abstand der ^{13}C -Satelliten die $^1J(\text{CH})$ -Kopplungskonstante der NMe-Gruppe zu 140 Hz bestimmt werden. Sie liegt damit im üblichen Bereich.¹

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz des Kohlenstoffatoms der NMe-Gruppe der Verbindung 2 als "Pseudotriplett" bei $\delta(\text{C}) = 40.63$ mit einer N(PC)-Kopplungskonstanten ($N(\text{PC}) = ^2J(\text{PC}) + ^nJ(\text{PC})$; $n = 1, 3$ oder 4) von 6.4 Hz. Für die Phosphit-Derivate 3 und 4 wurde lediglich ein Singulett bei $\delta(\text{C}) = 32.85$ bzw. 34.82 für die Kohlenstoffatome der NMe-Gruppe beobachtet. Die NMe-Resonanzen der Verbindungen 2, 3 und 4 sind gegenüber denen der monosubstituierten Derivate um 2.9, 1.5 bzw. 3.6 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Ein weiterer Hinweis auf einen Spektrentyp höherer Ordnung wurde aus den ^{13}C -Resonanzen des Phenylrings in 2 erhalten. Bis auf das para-Kohlenstoffatom

TABELLE 1

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der symmetrisch phosphorsubstituierten N,N' -Dimethylthioharnstoff-Verbindungen **2**–**4** und **7**

Nr.	$\text{R}^1 = \text{R}^2$	$\delta(\text{H})$ CH_3	N(PH)^a	$\delta(\text{C})$ CH_3	N(PC)^b	$\delta(\text{C})$ CS	$^2\text{J(PC)}$	$\delta(\text{P})$
2	Ph	3.11	0.7	40.63	6.4	201.14	16.3	63.5
3	OMe	3.04	1.2	32.85	<0.7	194.45	20.0	144.0
4		3.01	2.8	34.82	<0.7	193.77	17.2	134.1
7	iPr	—	—	—	—	202.48	11.2	87.4

$^a \text{N(PH)} = ^3\text{J(PH)} + ^n\text{J(PH)}, n = 1,4,5; ^b \text{N(PC)} = ^2\text{J(PC)} + ^n\text{J(PC)}, n = 1,3,4.$

des Phenylrings sind alle ^{13}C -Resonanzen zu Triplets aufgespalten. Es wurden folgende N(PC) -Kopplungskonstanten ermittelt: ipso-C (13.2 Hz), ortho-C (23.0 Hz), meta-C (5.8 Hz). Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen erfolgte anhand der Daten für bekannte einfache Triphenylphosphinderivate.²

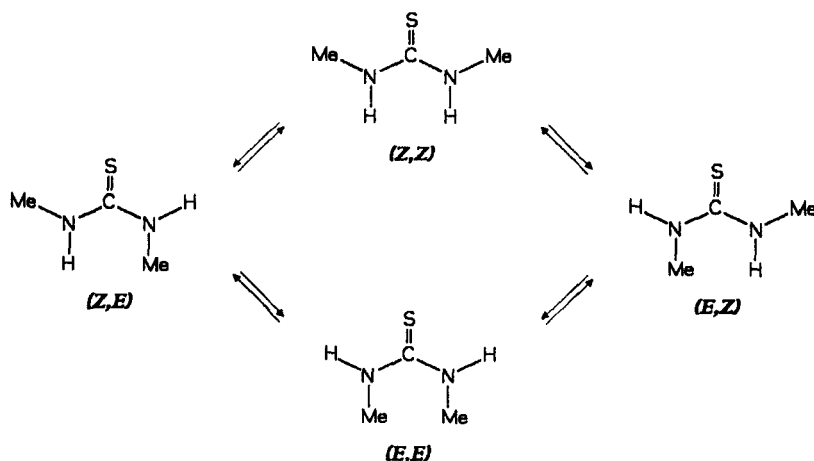
Für die Methoxy-Kohlenstoffatome in **3** wurde der $\delta(\text{C})$ -Wert ($\delta(\text{C}) = 51.88$) als Triplett mit einer N(PC) -Kopplungskonstanten von 21.0 Hz beobachtet. Die N(PC) -Kopplungskonstante setzt sich aus einer $^2\text{J(PC)}$ - und vermutlich einer über den Raum wirksamen $J(\text{PC})$ -Kopplung zusammen.

Einen deutlichen Einfluß hat die Zweitsubstitution auf die $\delta(\text{C})$ -Werte des Kohlenstoffatoms der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe. Die Resonanzen erscheinen gegenüber denen der monosubstituierten Derivate um 11.7 (**2**), 9.9 (**3**), 10.1 (**4**) und 12.1 ppm (**7**) zu tieferem Feld verschoben. Während die ^{13}C -Resonanz des Kohlenstoffatoms der $\text{C}=\text{S}$ -Gruppe im unsubstituierten N,N' -Dimethylthioharnstoff³ bei $\delta(\text{C}) = 182.7$ beobachtet wird, registriert man für **2** ($\delta(\text{C}) = 201.14$) und **7** ($\delta(\text{C}) = 202.48$) eine Verschiebung um fast 20 ppm.

Die ^{31}P -Resonanzen sind gegenüber denen der monosubstituierten Verbindungen um 18.5 (**2**), 15.1 (**3**), 22.0 (**4**) und 21.9 ppm (**7**) zu tiefem Feld verschoben.

Zur Struktur von substituierten Thioharnstoffen in Lösung

Die dargestellten symmetrisch phosphorsubstituierten N,N' -Dimethylthioharnstoffverbindungen können in vier isomeren Formen auftreten. Die dabei möglichen

SCHEMA 1 Konfigurationsisomere von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1

Formen sind die *Z,Z*-, *E,Z*-, *Z,E*- und *E,E*-Isomere, wobei die *E,Z*- und *Z,E*-Isomere identisch sind (Schema 1). Am Beispiel des gut untersuchten *N,N'*-Dimethylthioharnstoffs soll die Problematik verdeutlicht werden.

Bei den symmetrisch substituierten Thioharnstoffen sollte das (*Z,Z*)-Isomer gegenüber dem (*E,Z*)-Isomer elektronisch und sterisch so stark begünstigt sein, daß das Vorliegen des (*E,E*)-Isomers in verdünnten Lösungen ausgeschlossen werden kann.^{4,5}

¹³C-NMR-Untersuchungen^{6,7} ergaben für den *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 bei Temperaturniedrigung von -38°C auf -83°C einen Anstieg des (*E,Z*)-bzw. (*Z,E*)-Isomerenanteils von 80 auf 91%. Der Anteil des (*Z,Z*)-Isomers erniedrigte sich dabei auf 9%. Das (*E,E*)-Isomer wurde nicht beobachtet.

Die Isomerenverhältnisse sind von der Konzentration der untersuchten Lösung stark abhängig.⁸ Der Anteil der (*Z,Z*)-Form steigt mit zunehmender Konzentration der Lösung, was mit der bei Thioharnstoffen beobachteten Bildung von Assoziaten zusammenhängt.⁹

Die Wahl des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluß auf das Verhältnis des Anteils des (*Z,Z*)-Isomers zu dem der (*E,Z*)/(*Z,E*)-Isomeren. So wurde ein deutlicher Anstieg der (*Z,Z*)-Form bei der Zugabe von $\text{d}_6\text{-DMSO}$ beobachtet.⁸ Diese Tatsache kann man sich durch die Bildung von cyclischen Assoziaten erklären.

Die Energiebarriere der Rotation um die C—N-Bindung wurde für verschiedene Thioharnstoffe bestimmt und beträgt *ca.* 46–71 kJ/Mol.^{5,6}

Röntgenstrukturanalyse von *N,N'*-(Diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff, 2 im Kristall

Das Molekül von Verbindung 2 (Abb. 1, Tab. 2) besitzt eine 2-zählige Symmetrieachse, auf der das Kohlenstoffatom C1 und das Schwefelatom liegen.

Aus der Winkelsumme für das Stickstoffatom (359.1°) geht hervor, daß dieses weitgehend planar (Abweichung aus der PC_2 -Ebene = 14 pm) und damit sp^2 -hybridisiert ist. Dies macht sich auch in der Verkürzung der C1-N-Einfachbindung

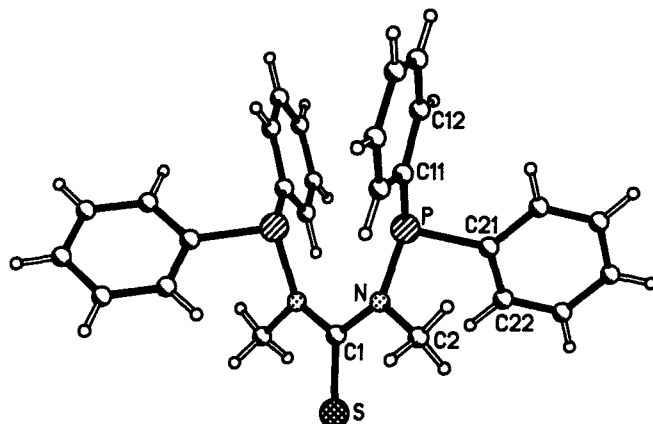


ABBILDUNG 1 Struktur von *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **2** im Kristall. Radien sind willkürlich. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert.

TABELLE 2
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung **2**

P-N	174.4 (2)	P-C(11)	183.2 (2)
P-C(21)	183.8 (2)	S-C(1)	167.6 (3)
N-C(1)	137.5 (2)	N-C(2)	147.4 (2)
C(11)-C(12)	139.3 (3)	C(11)-C(16)	138.5 (4)
C(12)-C(13)	137.9 (4)	C(13)-C(14)	136.6 (5)
C(14)-C(15)	137.3 (4)	C(15)-C(16)	138.5 (4)
C(21)-C(22)	139.0 (3)	C(21)-C(26)	139.2 (3)
C(22)-C(23)	138.2 (4)	C(23)-C(24)	137.9 (3)
C(24)-C(25)	136.7 (4)	C(25)-C(26)	138.1 (3)
N-P-C(11)	103.9(1)	N-P-C(21)	98.9(1)
C(11)-P-C(21)	103.6(1)	P-N-C(1)	120.6(1)
P-N-C(2)	119.7(1)	C(1)-N-C(2)	117.3(2)
S-C(1)-N	121.2(1)	N-C(1)-N(i)	117.7(2)
P-C(11)-C(12)	116.5(2)	P-C(11)-C(16)	125.6(2)
C(12)-C(11)-C(16)	117.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	121.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)	C(11)-C(16)-C(15)	120.8(2)
P-C(21)-C(22)	117.2(1)	P-C(21)-C(26)	124.3(2)
C(22)-C(21)-C(26)	118.1(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121.0(2)
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.7(3)
C(24)-C(25)-C(26)	120.8(2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.4(2)

Symmetrieoperator (i) : 1-x,y,1.5-z

von 147 pm auf 137.5 pm bemerkbar, deren Länge damit genau zwischen der einer C—N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung (128 pm) liegt.¹⁰ Die C—S-Bindung ist dagegen mit 167.6 pm etwas länger als eine C=S-Doppelbindung (161 pm)¹¹ und etwas kürzer als im unsubstituierten Thioharnstoff (171 pm).¹¹ Die Abweichung vom idealen Tetraeder (mittlerer Bindungswinkel = 109.47°)¹² am Phosphoratom ist nicht sehr groß (mittlerer Bindungswinkel = 106.5°).

Der nichtbindende Abstand der beiden Phosphoratome von 290 pm ist deutlich geringer als die Summe der van der Waals-Radien mit 380 pm,¹³ liegt aber deutlich über dem Wert von ca. 220 pm für eine Phosphor-Phosphor-Einfachbindung.¹⁴

Die Konformation der Atomsequenz $P-N-C1-N^i-P^i$ lässt sich durch den Torsionswinkel $P-N-C1-N^i - 29^\circ$ beschreiben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Teil I dieser Reihe sind Einzelheiten zu entnehmen. Die Abkürzung dmth steht für Verbindung **1** und s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, p = pseudo.

Die nachstehend aufgeführten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: Diphenylchlorphosphin¹⁵ und Di-tert-butylchlorphosphin.¹⁶

Allgemeine Arbeitsvorschrift. *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) eingengt.

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1 mit zwei Äquivalenten Diphenylchlorphosphin: Darstellung von *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **2**.** *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** (7.26 g; 70 mmol); Triethylamin (25.1 g; 250 mmol); 600 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (4:1), Diphenylchlorphosphin (31.0 g; 140 mmol) in 80 ml Diethylether. Das erhaltene Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und in 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach 12 h bei -20°C kristallisierte das Produkt aus.

Ausbeute: 22.0 g (67%); Schmelz.: $149-158^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung). ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.11$ ppm (pd, PNCH_3 , $\text{N}(\text{PH}) = 0.7$ Hz), 7.50–7.37 ppm (m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 40.63$ ppm (pt, PNCH_3 , $\text{N}(\text{PC}) = 6.4$ Hz), 128.31 ppm (pt, meta-C, $\text{N}(\text{PC}) = 5.8$ Hz), 129.26 ppm (s, para-C), 132.54 ppm (pt, ortho-C, $\text{N}(\text{PC}) = 23.0$ Hz), 135.40 ppm (pt, ipso-C, $\text{N}(\text{PC}) = 13.2$ Hz), 201.14 ppm (t, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 16.3$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 63.47$ ppm (s). MS: m/z (%) = 472 (<1, M^+), 402 (1, $\text{Ph}_2\text{P-P}(\text{S})\text{Ph}_2$), 370 (10, Ph_2PPH_2), 288 (10, $\text{M} - \text{PPH} + \text{H}$), 262 (10, Ph_3P), 217 (100, Ph_2PS), 183 (58, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$), 154 (18, Biphenyl), 152 (12, Biphenylen), 108 (20, PhP), 71 (96, $\text{MeNCNMe} + \text{H}$).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (472.50) Anal. Gef.: C 68.51, H 5.57, N 5.70, P 13.13; Ber.: C 68.63, H 5.55, N 5.93, P 13.11

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1 mit zwei Äquivalenten Dimethylchlorphosphit: Bildung von *N,N'*-Bis(dimethoxyphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **3**.** *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** (4.8 g; 46 mmol); Triethylamin (30.5 g; 302 mmol); 400 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (3:1), Dimethylchlorphosphit (13.5 g; 105 mmol) in 50 ml Diethylether. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom gebildeten Hydrochlorid abfiltriert und die Reaktionslösung im Vakuum (ca. 0.1 mm) eingengt. Zurück blieb Verbindung **3** als ein gelbes Öl, das, gelöst in 5 ml Diethylether, nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.04$ ppm (pt, NCH_3 , $\text{N}(\text{PH}) = 2.5$ Hz), 3.56 ppm (pt, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{N}(\text{PH}) = 12.9$ Hz). ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 32.85$ ppm (ps, NCH_3), 51.88 ppm (pt, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{N}(\text{PC}) = 21.0$ Hz), 194.45 ppm (t, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 20.0$ Hz); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 144.0$ ppm (s).

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1 mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan. Bildung von *N,N'*-Bis-(1,3,2-dioxaphospholan-yl)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **4**.** *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** (9.2 g; 88 mmol); Triethylamin (35 g; 347 mmol); 650 ml Diethylether/Tetrahydrofuran (5:1), 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan (22.2 g; 176 mmol) in 100 ml Diethylether. Die gelb gefärbte Lösung wurde bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 1000 ml Diethylether aufgenommen. Nach 12 h bei -20°C kristallisierten 6.1 g eines weißen Feststoffes, der auch durch nochmalige Kristallisation nicht von einem weiteren phosphorhaltigen Produkt ($\delta(\text{P}) = 121.8$, Intensität < 10%) abgetrennt werden konnte. Nach zweimaligem Versuch der Kristallisation aus Diethylether fiel **4** nur noch als gelbes Öl an.

Rohausbeute: 6.1 g (24%); ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.01$ ppm (pt, NCH_3 , $\text{N}(\text{PH}) = 2.8$ Hz), 4.04–4.13 ppm (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 4.27–4.33 ppm (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 34.82$ ppm (ps, PNCH_3), 65.60 ppm (pt, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{N}(\text{PC}) = 8.6$ Hz), 193.77 ppm (t, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 17.2$ Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 134.07$ ppm (s).

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1 mit zwei Äquivalenten Di-iso-propylchlorphosphin: Versuch der Darstellung von *N,N'*-(Di-iso-propylphosphino)-*N,N'*-dimethylthioharnstoff **7**.** *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1** (3.6 g; 34.3 mmol); Triethylamin (13.1 g; 130 mmol); 150 ml Diethylether/

TABELLE 3
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung 2

	x	y	z	U(eq)
P	4570.6(3)	1179.1(5)	6570.2(3)	38(1)
S	5000	5369.5(8)	7500	64(1)
N	4342(1)	2851(2)	6846(1)	40(1)
C(1)	5000	3602(3)	7500	40(1)
C(2)	3551(1)	3643(2)	6237(1)	51(1)
C(11)	3608(1)	114(2)	6488(1)	42(1)
C(12)	3624(2)	-1309(2)	6295(2)	60(1)
C(13)	2952(2)	-2217(3)	6254(2)	74(1)
C(14)	2261(2)	-1735(3)	6420(2)	74(1)
C(15)	2242(2)	-345(3)	6633(2)	68(1)
C(16)	2911(1)	574(2)	6669(1)	54(1)
C(21)	4328(1)	1526(2)	5446(1)	42(1)
C(22)	4770(2)	2657(3)	5287(1)	54(1)
C(23)	4690(2)	2915(3)	4471(2)	67(1)
C(24)	4176(2)	2030(3)	3803(2)	68(1)
C(25)	3749(2)	901(3)	3954(1)	64(1)
C(26)	3814(1)	646(3)	4764(1)	52(1)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der
Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tetrahydrofuran (2:1), 10.8 g (70.8 mmol) Di-iso-propylchlorphosphin in 25 ml Diethylether. Nach dem Einengen der Reaktionslösung verblieb eine leicht gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit (6.2 g). Die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums ergab das Vorliegen von Di-iso-propylchlorphosphin ($\delta(\text{P}) = 134.4$; rel. Intensität ($I = 1$), der Diphosphorverbindungen **6** ($\delta(\text{P}) = 60.3$, d, δ 71.2, d, $J(\text{PP})$ 48; $I = 2$) und **7** ($\delta(\text{P}) = 65.5$; $I = 2$) und Resonanzen anderer phosphorhaltiger Verbindungen sehr geringer Intensität. Nach 12 h Lagerung bei -20°C verschwand die ^{31}P -Resonanz der Verbindung **6** zugunsten eines Singulets bei $\delta(\text{P}) = 87.4$ für Verbindung **7**.

NMR-Daten von **7**: ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 202.48$ ppm (t, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 11.2$ Hz), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 87.4$ ppm (s).

Röntgenstrukturbestimmung von Verbindung 2

Kristalldaten: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$, $M = 472.50$, monoklin, Raumgruppe C2/c , $a = 1646.1(3)$, $b = 948.1(2)$, $c = 1731.4(3)$ pm, $\beta = 115.86(2)^\circ$, $U = 2.432$ nm 3 , $Z = 4$, $D_x = 1.295$ Mg m $^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.069$ pm, $\mu = 0.27$ mm $^{-1}$, $F(000) = 992$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Datensammlung und- reduktion: Ein farbloses Prisma $0.6 \times 0.5 \times 0.45$ mm wurde in einer Glaskapillare montiert. Bis $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$ wurden auf einem R3-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens 3119 Reflexe gemessen, von denen 2157 unabhängig und 1700 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im Bereich $2\theta 20\text{--}23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und- verfeinerung: Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.036 (wR 0.045) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichts-schema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002F^2$. 149 Parameter; S 1.9; max. Δ/σ 0.001; max. $\Delta\rho$ 0.19×10^{-6} e pm $^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse (H-Atomkoordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD 56876 angefordert werden.

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. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie"; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, S. 447.
2. G. A. Gray, *J. A. Chem. Soc.*, **95**, 7736 (1973).
3. V. L. Foss, Yu. A. Veits, V. V. Kudinova, A. A. Borisenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **43**, 1000 (1973).
4. W. Walter und K.-P. Rueß, *Liebigs Ann. Chem.*, **746**, 54 (1971).
5. H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1595.
6. R. H. Sullivan und E. Price, *Org. Magn. Res.*, **7**, 143 (1975).
7. R. H. Sullivan, P. Nix, E. L. Summers, Jr. und S. L. Parker, *Org. Magn. Reson.*, **21**, 293 (1983).
8. W. Walter, H. Kubel und H.-W. Lüke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 263.
9. L. V. Khazhakyann und T. R. Ovsepyan, *Arm. Khim. Zh.*, **22**, 389 (1969); C.A. 75767e (1969).
10. A. F. Wells, "*Structural Inorganic Chemistry*," 5th Ed. Clarendon Press, Oxford (Reprint), 1986, S. 916.
11. Lit. 10, S. 926.
12. L. Pauling, "*Die Natur der chemischen Bindung*," Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 111.
13. Lit. 12, S. 272 und dort zitierte Literatur.
14. Lit. 12, S. 217.
15. L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **94**, 2122 (1961).
16. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **14**, 4 (1973).