

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. IV. N,N'- DIMETHYLDIAZAPHOSPHETIDINTHIONE

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. IV. N,N'-DIMETHYLDIAZAPHOSPHETIDINTHIONE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 219 — 239

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426509308036895](https://doi.org/10.1080/10426509308036895)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036895>

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. IV. *N,N'*-DIMETHYLDIAZAPHOSPHETIDINTHIONE

MATTHIAS GRUBER und REINHARD SCHMUTZLER*

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

(Received November 2, 1992)

In the reaction of *N,N'*-dimethyl thiourea, **1** with *n*-butyl lithium, followed by some dichlorophosphorus(III) compounds, in the presence of triethylamine the phosphadiazetidine thiones, **2–5** were obtained. In contrast to the analogous urea derivatives dynamic behavior was observed in the room temperature ^1H and ^{13}C n.m.r. spectra of **2–5**.

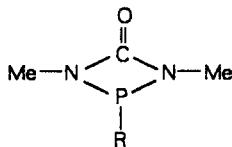
Oxidation reactions at the $\lambda^3\text{P}$ atom of **2** are described, involving as oxidizing agents bis(trimethylsilyl)peroxide (\rightarrow **6**), elemental sulfur (\rightarrow **7**), tetrachloro-o-benzoquinone (TOB) (\rightarrow **9**), and phenyl azide (\rightarrow **10**).

An unusual reaction with hexafluoroacetone (HFA) was observed for the dimethylamino-substituted diazadiphosphetidine thione, **2**: two molecules of HFA were oxidatively added to the $\lambda^3\text{P}$ atom, producing a perfluoropinacol ring system, while a further molecule of HFA was inserted into a PN bond of the diazadiphosphetidine thione ring system.

Key words: *N,N'*-dimethyl thiourea; diazadiphosphetidine thiones; P—N-rotation; hexafluoroacetone insertion.

Diazaphosphetidinone

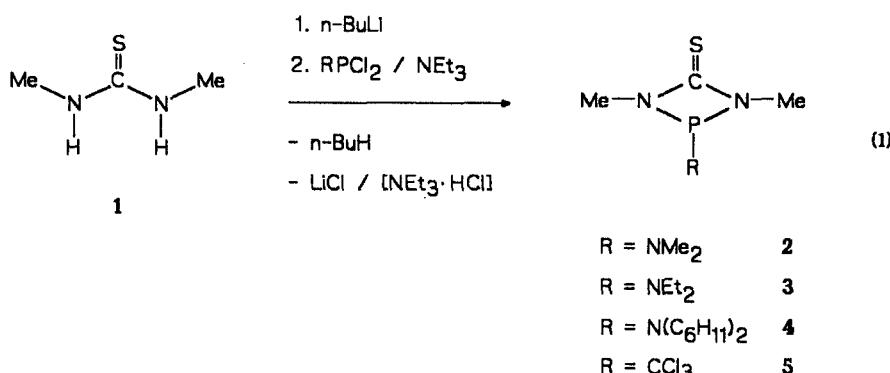
Diazaphosphetidinone, d.h. Vierringsysteme mit Phosphor, Kohlenstoff und zwei Stickstoffatomen als Ringgliedern sind bekannt. Im speziellen Fall der *N,N'*-Dimethylharnstoff derivate wurden bisher folgende Verbindungen synthetisiert, wobei R die dritte Valenz am Phosphor(III) besetzt: R = NMe₂,¹ NEt₂,^{2,3} N(CH₂)₄,⁴ N(C₆H₁₁)₂,⁴ NPh₂,⁴ OMe⁵ und CCl₃.⁶



Diazaphosphetidinthione

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Diazaphosphetidinthione diente der *N,N'*-Dimethylthioharnstoff **1**. Nach Metallierung mit *n*-Butyllithium und Zugabe einer Mischung aus Triethylamin und der entsprechenden Dichlorphosphor(III)-Verbindung waren die Produkte **2–5** entsprechend Gl. (1) zugänglich:

*Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.



Die Isolierung der Verbindungen **2**, **4** und **5** gelang durch Kristallisation. **3** konnte destillativ bei $95^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ mm gewonnen werden. Eine Destillation, wie sie bei den entsprechenden Harnstoffderivaten oft erfolgreich angewandt wurde, ist wegen der geringeren thermischen Belastbarkeit der Thioharnstoffderivate keine gute Trennmethode.

N,N'-Dimethylthioharnstoff **1** wurde entsprechend Gl. (1) mit weiteren Phosphor(III)-Verbindungen umgesetzt. So wurde versucht, die CHCl₂- (vgl. die CCl₃-Gruppe in **5**), die MeO-, die PhO- und die 'Bu-Gruppe einzuführen. Zum Teil waren die Verbindungen in erheblichem Umfang mit Zersetzungprodukten verunreinigt.

Die Dialkylaminoderivate **2–4** sind stabil. Dies erklärt sich durch die Befähigung des Stickstoffatoms zu p_{π} - d_{π} -Wechselwirkungen mit dem Phosphoratom. Daraus folgt eine geringere Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares und eine Verkürzung der P—N Bindung, was die insgesamt verringerte Reaktivität dieser Produkte verständlich macht.⁷

Nur durch stark elektronenziehende Gruppen, wie z.B. die Trichlormethylgruppe in **5**, lassen sich Alkylderivate stabilisieren.⁸

NMR-spektroskopische Untersuchung der Diazaphosphetidinthione 2–5

In Tabelle 1 sind die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2–5** aufgeführt.

TABELLE 1

¹H-, ¹³C-, und ³¹P-NMR-Daten der N,N'-Dimethyldiazaphosphatidinthione 2-5

Nr.	R	δ (H)	3J (PH)	δ (C)	2J (PC)	δ (C)	2J (PC)	δ (P)
		Ring-CH ₃	[Hz]	Ring-CH ₃	[Hz]	CS	[Hz]	
2	NMe ₂	3.00	7.4	28.79	9.0	187.92	8.0	110.3
3	NEt ₂	3.07	7.4	28.21	9.2	187.18	8.2	106.9
4	N(C ₆ H ₁₁) ₂	2.93	7.7	28.44	9.6	186.69	9.6	100.9
5	CCl ₃	3.15	6.8	29.18	5.7	192.97	5.7	119.9

Für die Dialkylaminoderivate **2–4** beobachtet man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ähnliche Verschiebungswerte und Kopplungskonstanten. In den ^{31}P -NMR-Spektren von **2–4** erkennt man einen leichten Trend (9.4 ppm) der Verschiebungswerte zu höherem Feld mit zunehmender Größe des Substituenten.

In den ^{13}C -NMR-Spektren zeigt sich der Einfluß der elektronenziehenden CCl_3 -Gruppe, die den $\delta(\text{C})$ -Wert für die >C=S -Resonanz in **5** gegenüber dem des Dimethylaminoderivates **2** um 9.6 ppm bei tieferem Feld erscheinen läßt.

Der $\delta(\text{P})$ -Wert von **2** ist gegenüber dem des Harnstoffanalogen² um 21.8 ppm zu tiefem Feld verschoben. Für **5** wurde sogar eine Verschiebung um 33 ppm beobachtet.⁴

Die Dialkylaminoderivate **2–4** liefern temperaturabhängige ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. **2** und **3** wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Die Bestimmung der Phosphor-Stickstoff-Rotationsbarriere mit Hilfe temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren publizierten Dewar und Mitarbeiter⁹ 1968. Dabei beobachteten sie für das Chlor(dimethylamino)phenylphosphin ein Dublett ($\delta(\text{H})$ 2.6; $^3J(\text{PH})$ 12.6 Hz) bei 30°C und eine Aufspaltung zu zwei Doublets ($\delta(\text{H})$ 2.78, 2.25; $^3J(\text{PH})$ 19.2 Hz, 6.7 Hz) bei –80°C.

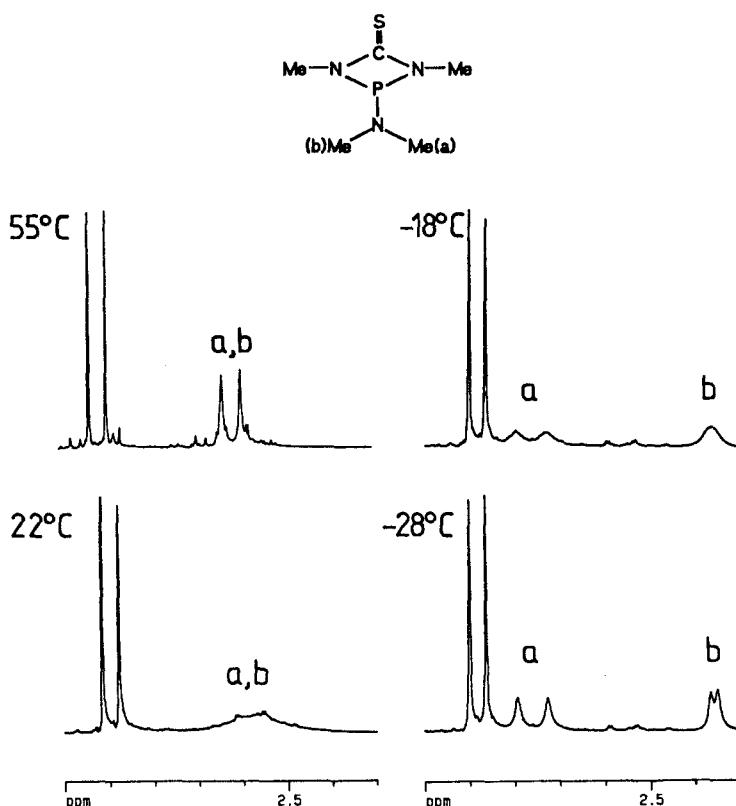


ABBILDUNG 1 ^1H -NMR-Spektren von **2** bei 55, 22, –18 und –28°C

Es zeigte sich, daß die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante in Phosphor(III)-Stickstoffverbindungen merklich von deren Stereochemie abhängig ist. Für die *cis*-ständige Methylgruppe, Me(a), in Chlor(dimethylamino)phenylphosphin wurde mit + 33.9 Hz ein größerer Wert als für die *trans*-ständige Methylgruppe, Me(b), (- 11.4 Hz) beobachtet.¹⁰

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Diazaphosphetidinthione 2 und 3

An zwei Beispielen, den Verbindungen **2** (Abb. 1) und **3** (Abb. 2) soll der Einfluß der Temperatur auf die Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Bindung illustriert werden.

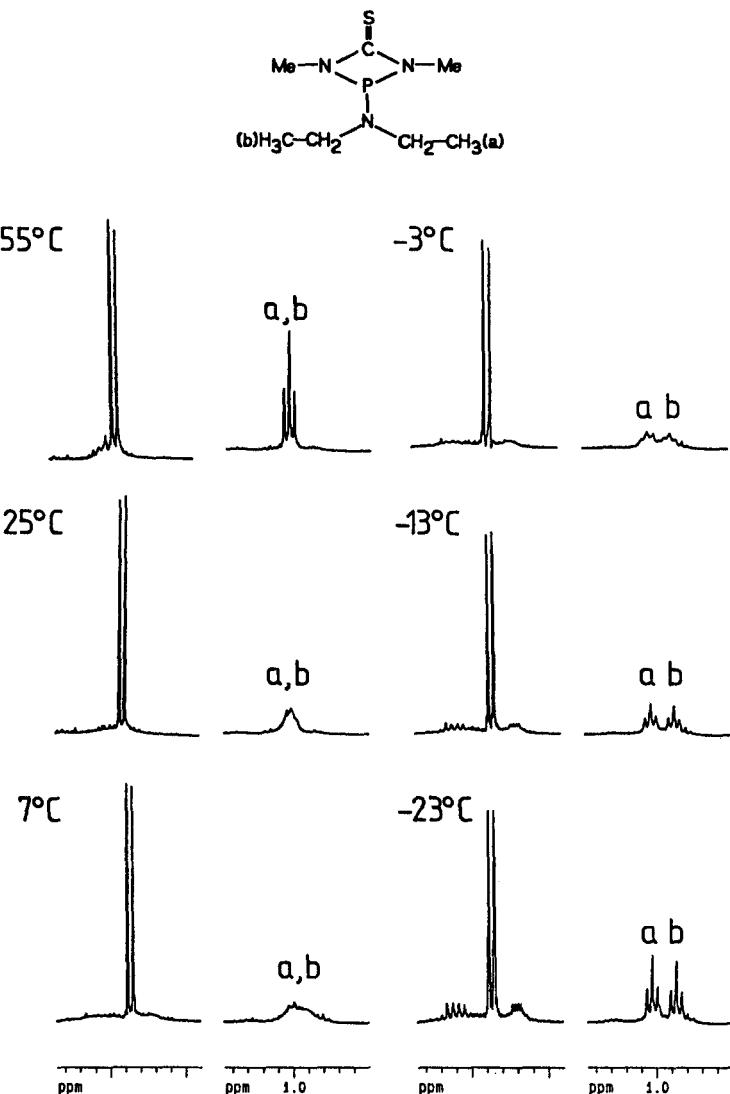


ABBILDUNG 2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** bei 55, 25, 7, -3, -13 und -23°C

Für **2** ist das Gebiet des schnellen Austausches bei 55°C erreicht. Für die phosphorständige Dimethylaminogruppe wird das erwartete Dublett mit einer $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 8.4 Hz beobachtet. Bei Raumtemperatur befindet man sich im Koaleszenzgebiet und registriert lediglich einen "Berg" für die NMe_2 -Resonanz. Bei Abkühlung auf -28°C ist der Prozeß der schnellen Rotation um die Phosphor-Stickstoff-Bindung soweit verlangsamt, daß er durch NMR-Spektroskopie erfassbar wird. Man erkennt deutlich zwei getrennte Signale für die NMe_2 -Gruppen (Tab. 2).

Die signifikant unterschiedlichen $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 13.4 und 3.0 Hz der beiden NMe_2 -Resonanzen in **2** lassen vermuten, daß die größere Kopplung die NMe_2 -Gruppe *cis* zum Elektronenpaar des Phosphoratoms und die kleinere Kopplung die NMe_2 -Gruppe in *trans*-Stellung dazu betrifft. Schema 1 soll dies verdeutlichen.

Der Mittelwert beider $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten ($13.4 + 3.0 = 16.4$; $16.4/2 = 8.2$ Hz) in **2** sollte bei gleichem Vorzeichen dem Wert des schnellen Austausches (8.4 Hz), also bei hoher Temperatur (55°C) entsprechen, was in der Tat der Fall ist.

Für Verbindung **3** war die Auswertung des relevanten Methylenbereichs der

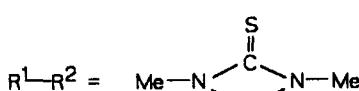
TABELLE 2
 ^1H -NMR-Daten von **2**

T in °C	$\delta(\text{H})$ NCH_3^{b}	$\delta(\text{H})$ NCH_3^{a}	$^3J(\text{PH})$ NCH_3^{b}	$^3J(\text{PH})$ NCH_3^{a}	$\delta(\text{H})$ Ring- CH_3	$^3J(\text{PH})$ Ring- CH_3
55	2.63		8.4		2.93	7.5
25	2.57 - 2.82 ^c		—		3.00	7.4
- 28	2.36	2.76	3.0	13.4	2.88	7.4
- 43	2.35	2.75	2.8	13.4	2.88	7.3

^a zum Elektronenpaar des Phosphoratoms *cis*-ständige Methylgruppe,

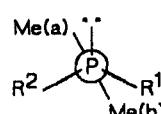
^b zum Elektronenpaar des Phosphoratoms *trans*-ständige Methylgruppe,

^c breites Signal.



Me(a) = zum Elektronenpaar des
Phosphoratoms *cis*-ständig

Me(b) = zum Elektronenpaar des
Phosphoratoms *trans*-ständig



SCHEMA 1 Newman-Projektion von **2** entlang der P—N-Bindung

TABELLE 3
¹H-NMR-Daten von **3**

T in °C	$\delta(\text{H})$ $\text{NCH}_2\text{CH}_3^b$	$\delta(\text{H})$ $\text{NCH}_2\text{CH}_3^a$	$^3J(\text{HH})$	$\delta(\text{H})$ Ring-CH ₃	$^3J(\text{PH})$ Ring-CH ₃
55		1.06	7.1	2.94	7.5
25		0.75 - 1.10 ^c	—	2.92	7.5
- 13	0.88	1.03	7.1	2.87	7.4
- 23	0.86	1.02	7.1	2.86	7.4

^a die zum Elektronenpaar des Phosphoratoms *cis*-ständige Ethylgruppe,

^b die zum Elektronenpaar des Phosphoratoms *trans*-ständige Ethylgruppe,

^c breites Signal.

NCH₂CH₃-Gruppe nicht möglich. Die diastereotopen Methylenprotonen lassen kein einfaches Aufspaltungsmuster erwarten. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man lediglich zwei Sätze von vier intensitätsgleichen Linien. Die Auswertung ist ohne weitere Entkopplungsexperimente nicht möglich.

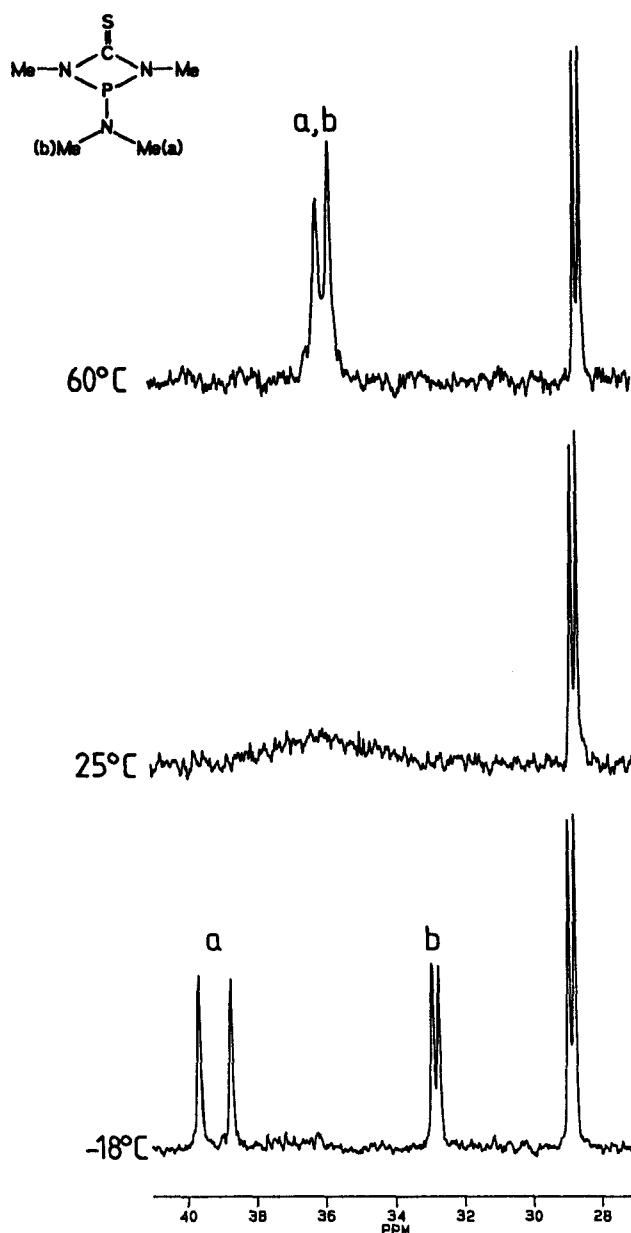
Die Auswirkung der Stereochemie ist deutlich im Vorhandensein von zwei nichtäquivalenten Methylgruppen bei -13°C zu erkennen. Die Resonanz der zum Phosphoratom vermutlich *cis*-ständigen Methylgruppe der einen NCH₂CH₃-Gruppe erscheint bei $\delta(\text{H}) = 1.03$, während die der zweiten Methylgruppe bei $\delta(\text{H}) = 0.88$ beobachtet wird. Sämtliche ¹H-NMR-Daten von **3** sind in Tabelle 3 enthalten.

Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Daten von **2** und **3**

Für die Verbindungen **2** (Abb. 3) und **3** wurden jeweils ¹³C-NMR-Spektren im Gebiet des schnellen Austausches, der Koaleszenz und des langsamen Austausches aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 4 und 5 wiedergegeben.

Für **2** und **3** wurden bei tiefer Temperatur für die tieffeldverschobene NCH₃- bzw. NCH₂-Resonanz beachtlich große ²J(PC)-Kopplungskonstanten (46.2 und 46.1 Hz) gefunden. Dies deutet darauf hin, daß sich die NCH₃- bzw. NCH₂-Gruppe zu dem am Phosphoratom befindlichen Elektronenpaar in *cis*-Stellung befinden (Schema 1). Eine deutlich kleinere ²J(PC)-Kopplungskonstante von 9.2 (**2**) bzw. 8.0 Hz (**3**) wird für die hochfeldverschobene NCH₃- bzw. NCH₂-Resonanz beobachtet. Diese Gruppen befinden sich *trans* zum Elektronenpaar des Phosphoratoms (Schema 1).

Ein Vergleich der bei hoher und tiefer Temperatur gefundenen ²J(PC)-Kopplungskonstanten der *cis*- bzw. *trans*-ständigen NCH₃- bzw. NCH₂-Gruppe läßt erkennen, daß diese unterschiedliche Vorzeichen haben müssen. Bei tiefer Temperatur beobachtet man ²J(PC)-Kopplungskonstanten von 46.2 und 9.2 Hz für **3** und 46.1 und 8.6 Hz für **2**. Da der Mittelwert der ²J(PC)-Kopplungskonstanten bei hoher Temperatur für **3** 18.2 Hz und für **2** 18.4 Hz beträgt, haben die ²J(PC)-Kopplungskonstanten der *cis*- bzw. *trans*-ständigen NCH₃- bzw. NCH₂-Gruppen unterschiedliches Vorzeichen.

ABBILDUNG 3 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2 bei 60, 25 und -18°C

Beachtenswert bei der Auswertung der ^{13}C -NMR-Daten von 3 (Tab. 5) ist die ermittelte $^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 4.1 Hz für die ^{13}C -Resonanz der Methylgruppen. Die bei 70°C beobachtete $^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante von 3.5 Hz dürfte dieser Me-Resonanz entsprechen. Für die hochfeldverschobene Methylresonanz wurde keine Kopplung beobachtet.

TABELLE 4
¹³C-NMR-Daten von 2

T in °C	δ (C) NCH ₃ ^b	δ (C) NCH ₃ ^a	2J (PC) NCH ₃ ^b	2J (PC) NCH ₃ ^a	δ (C) Ring-CH ₃	3J (PHD)	δ (C) CS	2J (PC)
60	35.92			18.2	28.59	8.9	188.39	8.0
25	33 - 37 ^c			—	28.79	9.0	187.80	8.0
-18	32.80	39.18	9.2	46.2	28.85	8.7	186.81	8.4

^{a,b,c} siehe Tab. 3.

TABELLE 5
¹³C-NMR-Daten von 3

T in °C	δ (C) NCH ₂ ^b	δ (C) NCH ₂ ^a	2J (PC) NCH ₂ ^b	2J (PC) NCH ₂ ^a	δ (C) NCH ₂ CH ₃ ^b	δ (C) NCH ₂ CH ₃ ^a	3J (PC) CH ₃ ^b	3J (PC) CH ₃ ^a
70	39.37			18.4		15.00		3.5
25	35.8 ^c	41.7 ^c	—	—	14.0 ^c	15.8 ^c	—	—
-20	34.96	41.30	8.6	46.1	13.54	15.61	—	4.1

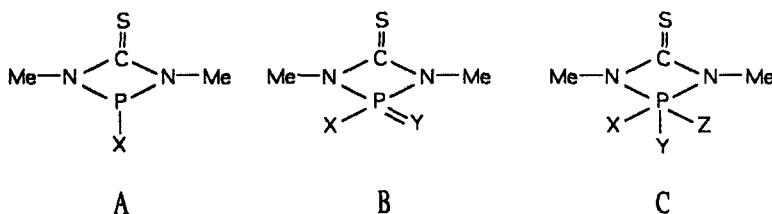
^{a,b,c} siehe Tab. 3.

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung¹¹ ($\Delta G^* [\text{kJ/mol}] = 4.184 \cdot 4.57 \cdot T_c \cdot (9.97 + \log T_c/\Delta\nu)$) wobei ΔG^* = Rotationsbarriere bei der Temperatur T_c). lässt sich die Rotationsbarriere ΔG^* um die Phosphor-Stickstoff-Bindung der Verbindungen 2 und 3 auf vereinfachte Weise bestimmen. $\Delta\nu$ (in Hz) errechnet sich aus dem Abstand der beiden Resonanzen bei tiefen Temperaturen. Da es sich um ein Koaleszenzgebiet handelt, ist die Koaleszenztemperatur T_c (in K) nicht genau bestimmbar. Die Genauigkeit bei den hier durchgeföhrten Messungen liegt bei ca. ± 10 K.

Die Phosphor-Stickstoff-Inversionsbarriere konnte auf diese Weise zu 59 (2) und 58 kJ/mol (3) aus den ¹³C-NMR-Spektren bestimmt werden und liegt damit im erwarteten Bereich.¹²

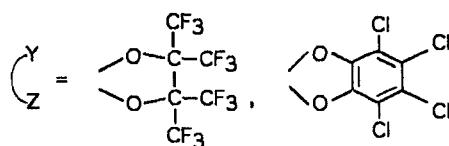
Oxidation von N,N'-Dimethyldiazaphosphetidinthionen

Die Darstellung von Phosphorverbindungen mit dem N,N'-Dimethyl-diazaphosphetidinthion-Baustein als Grundgerüst lässt je nach Oxidationsstufe bzw-Koordinationszahl des Phosphors drei verschiedene Substitutionsmuster zu:



$X = \text{Alkyl, Aryl, Halogen}$

$Y = \text{O, S, NPh}$



Die Diazaphosphetidinthione des Typs **A** sind im vorhergehenden Abschnitt behandelt worden. Im Folgenden wird die Darstellung von Diazaphosphetidinthionen der Typen **B** und **C** beschrieben.

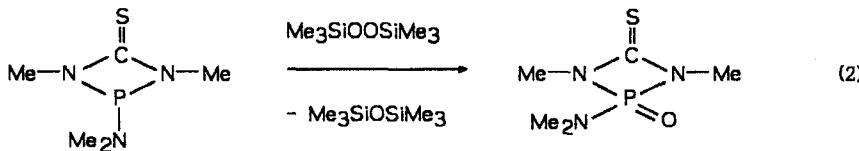
Die Darstellung der $\lambda^4\text{P}$ -Diazaphosphetidinthione vom Typ **B** und **C** erfolgte allgemein durch Oxidation des $\lambda^3\text{-Phosphoratoms}$ in **A** durch:

- Bis(trimethylsilyl)peroxid,
- elementaren Schwefel,
- Phenylazid,
- Tetrachlororthobenzochinon (TOB),
- Trimethylsilylazid,¹³
- Hexafluoraceton (HFA).¹⁴

Oxidation von 2 mit Bis(trimethylsilyl)peroxid

Umsetzungen von Phosphinen und Phosphiten mit Bis(trimethylsilyl)peroxid sind bekannt.^{15,16} Bis(trimethylsilyl)peroxid stellt ein reaktives, aber dennoch selektives Oxidationsreagenz dar.¹⁷ Bei der Oxidation entsteht als Koprodukt Hexamethyl-disiloxan, das in der Regel gut abgetrennt werden kann.

Die Umsetzung von **2** mit Bis(trimethylsilyl)peroxid wurde bei -20°C in Diethylether durchgeführt und lieferte die kristalline Verbindung **6** in 43%-iger Ausbeute (Gl. (2)):



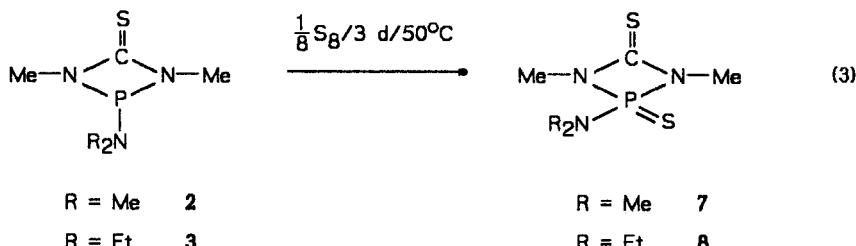
2

6

Oxidation von **2** und **3** mit elementarem Schwefel

Der Reaktionsmechanismus der Schwefelung von Phosphinen mit elementarem Schwefel ist untersucht worden.¹⁸ Dabei ist der nucleophile Angriff des Phosphoratoms auf den S₈-Ring geschwindigkeitsbestimmend.

Umsetzungen der Diazaphosphetidinthione **2** und **3** mit elementarem Schwefel liefern im allgemeinen die Thiophosphorylverbindungen (Gl. (3)). Die Reaktionsgeschwindigkeit war trotz Erwärmung auf ca. 50°C so niedrig, daß vollständige Umsetzung erst nach 3 d beobachtet wurde. Diese langsame Umsetzung wurde auch schon bei der Reaktion von Diazaphosphetidinonen mit elementarem Schwefel beobachtet.⁴

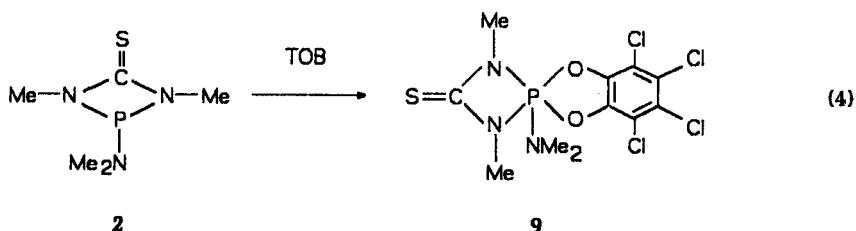


Die Verbindungen **7** und **8** konnten nicht rein dargestellt werden. Die Isolierung durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wie Diethylether, Dichlormethan und Acetonitril bei tiefen Temperaturen war nicht erfolgreich.

Oxidation von **2** mit Tetrachlororthobenzochinon

Die Umsetzung von ortho-Chinonen mit trivalenten Phosphorverbindungen ist bekannt.¹⁹ Dabei addiert sich das Chinonsystem an das λ^3 -Phosphoratom unter Bildung eines Phosphorans.

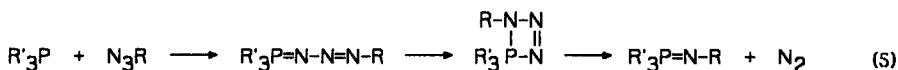
Repräsentativ für die Diazaphosphetidinthione wurde eine Oxidation der Verbindung **2** zu **9** durchgeführt (Gl. (4)). Die Umsetzung erfolgte bei 0°C in Dichlormethan. Der Verlauf der Reaktion konnte an der kontinuierlichen Entfärbung der roten Lösung von Tetrachlororthobenzochinon (TOB) verfolgt werden.



Oxidation von λ^3 -Phosphor-Verbindungen mit Phenylazid

Trivalente Phosphorverbindungen werden leicht von kovalenten Aziden oxidiert. Für diese als Staudinger-Reaktion²⁰ bekannte Umsetzung wird ein komplexer Reaktionsmechanismus diskutiert.¹² In einem ersten Schritt bildet sich dabei eine

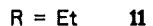
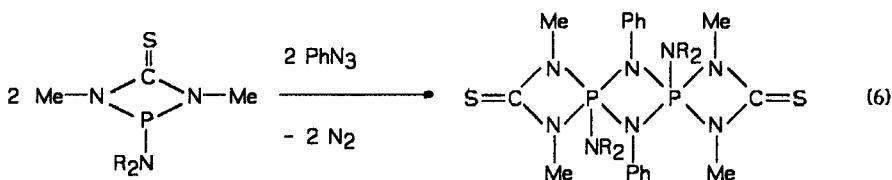
Phosphazid-Zwischenstufe, die dann über einen viergliedrigen Übergangszustand zum Phosphinimin zerfällt (Gl. (5)):



Das entstandene Phosphinimin kann unter bestimmten Umständen zu einem Diazadiphosphetidin dimerisieren.²² Die viergliedrigen Diazadiphosphetidine mit alternierenden P—N-Bindungen entstehen dabei bevorzugt, wenn das nach Gl. (5) entstehende Phosphinimin ein stark elektrophiles Phosphoratom und ein genügend nucleophiles Stickstoffatom besitzt.

Oxidation von 2 und 3 mit Phenylazid

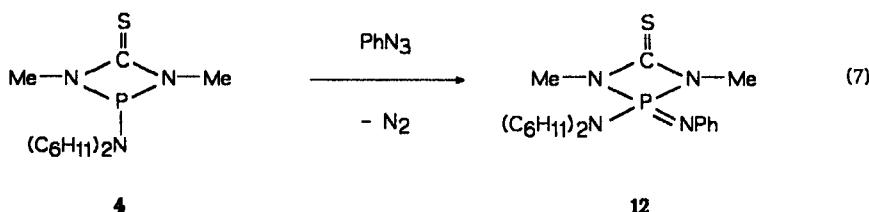
Die Umsetzung der Verbindungen **2** und **3** mit Phenylazid wurde in Acetonitril bei -10°C durchgeführt. Der Verlauf der Reaktion wurde anhand der Stickstoffentwicklung verfolgt. Entsprechend Gl. (6) wurden die Diazadiphosphetidine, **10** und **11** erhalten, die durch die starke Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz im für λ^5 -Phosphorverbindungen typischen Bereich nachgewiesen wurden. Ein monomeres Produkt wurde nicht beobachtet.



Die zu **10** harnstoffanaloge Verbindung zerfällt beim Umkristallisieren unter Verlust von Dimethylcarbodiimid.⁴ Diese Beobachtung wurde bei **10** und **11** nicht gemacht.

Oxidation von 4 mit Phenylazid

Es sollte nun überprüft werden, ob es möglich ist, die Dimerisierung der Phosphinimin-Gruppe (Gl. (5)) durch Einführung großer Reste zu verhindern. Durch die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Dicyclohexylaminoderivates, **4** konnte bei der Umsetzung mit Phenylazid das monomere Produkt **12** erhalten werden (Gl. (7)). Die Lage der ^{31}P -Resonanz bei $\delta(\text{P}) = 3.8$ entspricht dem Bereich, der für λ^4 -Phosphorverbindungen typisch ist.²³



*NMR-spektroskopische Untersuchung der
N,N'-Dimethyl-diazaphosphetidinthione, 6–9 und 12 und der
N,N'-Dimethyl-diazadiphosphetidinthione, 10 und 11*

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Daten der Diazaphosphetidinthione (Tabelle 6) fällt auf, daß die MeN-Resonanz des Ringsystems bei nahezu konstantem $\delta(\text{H})$ -Wert beobachtet wird ($\delta(\text{H}) = 2.95 - 3.05$). Die entsprechenden $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten liegen ebenfalls in einem engen Bereich (11.7–13.7 Hz). Die deutliche Vergrößerung der $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten gegenüber den eingesetzten λ^3 -Phosphorverbindungen (7.4–7.7 Hz) zeigt, daß der Betrag der $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten deutlich von der Koordinationszahl des Phosphoratoms und weniger von den am Phosphoratom befindlichen Substituenten bestimmt wird. Da in λ^3 -Phosphorverbindungen hauptsächlich *p*-Orbitale zur Ausbildung der Bindungen herangezogen werden,²⁴ ist die Zunahme der $^3J(\text{PH})$ -Werte dem höheren *s*-Anteil in den vorliegenden λ^4 -Phosphorverbindungen zuzuschreiben.

Die Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren der Thiophosphorylverbindungen 7 und 8 sind gegenüber denen der Phosphorylverbindung 6 deutlich zu tieferem Feld verschoben. Vermutlich hat eine $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkung in den Thiophosphorylverbindungen²⁵ nicht die gleiche Bedeutung wie für die Phosphor-Sauerstoff-Bindung in Phosphorylverbindungen.

Die Bildung der monomeren Verbindung 12 wird durch die beobachtete Aufspaltung der NMe-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum zu einem Dublett ($^3J(\text{PH})$ -Kopplung) nahegelegt.

Die NMR-Daten der Diazadiphosphetidinthione 10 und 11 sind in Tabelle 7

TABELLE 6
 ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten der Diazaphosphetidinthione (dmth)P(X)Y^a 6–9 und 12

Nr.	(dmth)P(X)Y ^a		$\delta(\text{H})$ Ring-CH ₃	$^3J(\text{PH})$ [Hz]	$\delta(\text{C})^b$ Ring-CH ₃	$\delta(\text{C})$	$\delta(\text{P})$
	X	Y					
6	O	NMe ₂	2.99	12.5	27.58	188.60	23.6
7	S	NMe ₂	2.97	13.7	— ^c	— ^c	77.7
8	S	NEt ₂	3.03	13.3	— ^c	— ^c	76.2
9	TOB	NMe ₂	3.05	12.4	29.82	188.34 ^d	- 30.7
12	NPh	N(C ₆ H ₁₁) ₂	2.95	11.7	33.62	189.26	3.8

^a dmth = N,N'-Dimethylthioharnstoff-Gerüst, ^b $^2J(\text{PC})$ wurde nicht beobachtet,

^c konnte infolge von Verunreinigungen nicht bestimmt werden, ^d $^2J(\text{PC}) = 3.3$ Hz.

TABELLE 7

¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten der Diazadiphosphetidinthione [(dmth)P(X)Y]₂^a **10** und **11**

Nr.	[(dmth)P(X)Y] ₂ ^a		$\delta(\text{H})$ Ring-CH ₃	N(PH) ^b	$\delta(\text{C})^c$ Ring-CH ₃	$\delta(\text{C})^c$ C=S	$\delta(\text{P})$
	X	Y					
10	NPh	NMe ₂	2.70	13.1	32.29	188.80	- 57.81
11	NPh	NEt ₂	2.29	11.7	32.16	188.19	- 57.95

^a dmth = N,N'-Dimethylthioharnstoff-Gerüst, ^b N(PH) = ³J(PH) + ⁵J(PH);^c ²J(PC) wurde nicht beobachtet.

enthalten. Die beobachteten Resonanzen sind aufgrund der ähnlichen Substituenten, NMe₂ bzw. NEt₂, fast identisch. Lediglich die NMe-Resonanz des Rings weist im ¹H-NMR-Spektrum für das Diethylaminoderivat **11** gegenüber **10** eine Hochfeldverschiebung um 0.41 ppm auf.

Die Bildung der dimeren Verbindungen **10** und **11** lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum aus der Struktur der NMe-Resonanzen ableiten. Im Falle der monomeren Verbindungen wäre ein Dublett durch die ³J(PH)-Kopplung zu erwarten. In den dimeren Verbindungen **10** und **11** liegt ein Spektrum des Typs A₃XX'A₃' (A, A' = Protonen der NMe-Gruppe; X, X' = Phosphoratome) vor. Bei symmetrischer Substitution am Phosphoratom sollte die NMe-Resonanz zu einem "Pseudotriplett" aufgespalten sein, was auch beobachtet wurde.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Für **6**, **9** und **12** wurden zum Teil recht intensive Molekülpeaks beobachtet (100%, 54%, 20%). Die Fragmentierung von **10** war besonders instruktiv (Tab. 8). Die intensivsten Fragmente sind in Tabelle 8 aufgeführt. **10** fragmentiert zuerst unter dem Verlust einer und dann einer zweiten MeN=C=NMe-Einheit. Sehr intensiv für **10** und **11** ist jeweils das [M/2]⁺-Fragment (99 bzw. 100%).

Oxidation von λ^3 -Phosphor-Verbindungen mit Hexafluoraceton (HFA)

In Abhängigkeit von der Natur des Reaktionspartners bestehen bei der Umsetzung von λ^3 -Phosphor-Verbindungen mit HFA verschiedene Reaktionswege:

- Insertion in eine aktivierte Einfachbindung
- Oxidative Addition an niedervalente Atome

Aufgrund der verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten ist eine Reihe von Produkten denkbar. Über dieses Thema wurde verschiedentlich berichtet (vgl. z.B.²⁶⁻³¹).

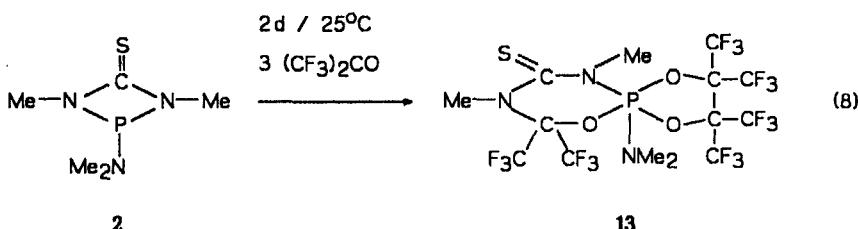
Oxidative Addition von Hexafluoraceton (HFA)

Über die Fähigkeit des Hexafluoracetons bei der Umsetzung mit **3** als $\begin{array}{c} > \text{C}=\text{S} \\ \rightarrow \end{array}$ $\begin{array}{c} > \text{C}=\text{O} \end{array}$ -Austauschreagenz zu fungieren, wurde bereits berichtet.¹⁴

TABELLE 8
Massenspektrometrische Fragmentierung von **10** bei 100°C

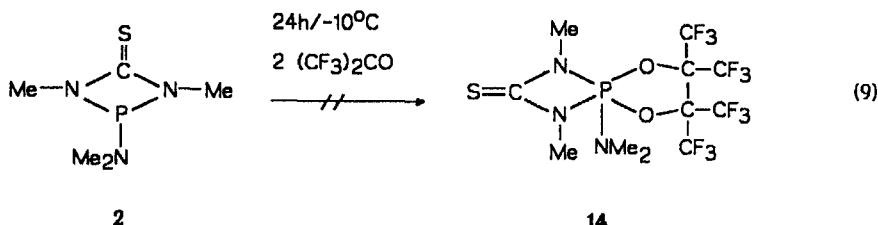
Fragment	m/z	Intensität in %
M - MeN=C=NMe \rightleftharpoons^+	466	1
M - 2 MeN=C=NMe \rightleftharpoons^+	396	56
M/2 \rightleftharpoons^+	268	99
PhNP(S)NMe ₂ \rightleftharpoons^+	198	60
PhNPS \rightleftharpoons^+	154	44
PhNP \rightleftharpoons^+	122	100
Ph \rightleftharpoons^+	77	26
PNMe \rightleftharpoons^+	60	34
NMe ₂ \rightleftharpoons^+	44	48

Die Umsetzung von **2** mit HFA wurde im Molverhältnis 1:2 durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril. Nach 2 d Röhren bei Raumtemperatur wurde **13** erhalten (Gl. (8)). Die Bildung von **13** war nicht unbedingt erwartet worden, da HFA nicht in grossem Überschuß eingesetzt wurde.



Interessanterweise wurden bei der Bildung von **13** zwei verschiedenartige Reaktionsschritte durchlaufen. Vermutlich erfolgte im ersten Schritt eine Additions-/Oxidations-Reaktion von HFA an das λ^3 -Phosphoratom in **2**. In einer anschließenden Insertionsreaktion von HFA in eine Phosphor-Stickstoff-Bindung kam es zur Bildung der Spiroverbindung **13**, in der das λ^5 -Phosphoratom in einen fünf- und einen sechsgliedrigen Ring eingebunden ist. Dabei wird offenbar die axiale Position am vermutlich trigonal-bipyramidalen λ^5 -Phosphoratom eher vom Sauerstoff- als vom Stickstoffatom des sechsgliedrigen Rings besetzt.³²

Der Versuch, bei einer Temperatur von -10°C und 24 h Röhren nur das Additions-/Oxidationsprodukt entsprechend Gl. (9) zu erhalten, schlug fehl. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung war die Resonanz von 2 vollständig verschwunden. Während 13 ($\delta(\text{P}) = -45.1$) schon zu einem bedeutenden Anteil vorhanden war, ist das mit geringer Intensität vorliegende Signal bei $\delta(\text{P}) = -40.8$ möglicherweise auf das Additions-/Oxidationsprodukt 14 zurückzuführen.



¹⁹F-NMR-Spektrum von 13

In Abb. 4 erkennt man separate Resonanzen aller sechs CF_3 -Gruppen, deren NMR-Daten in Tabelle 9 enthalten sind.

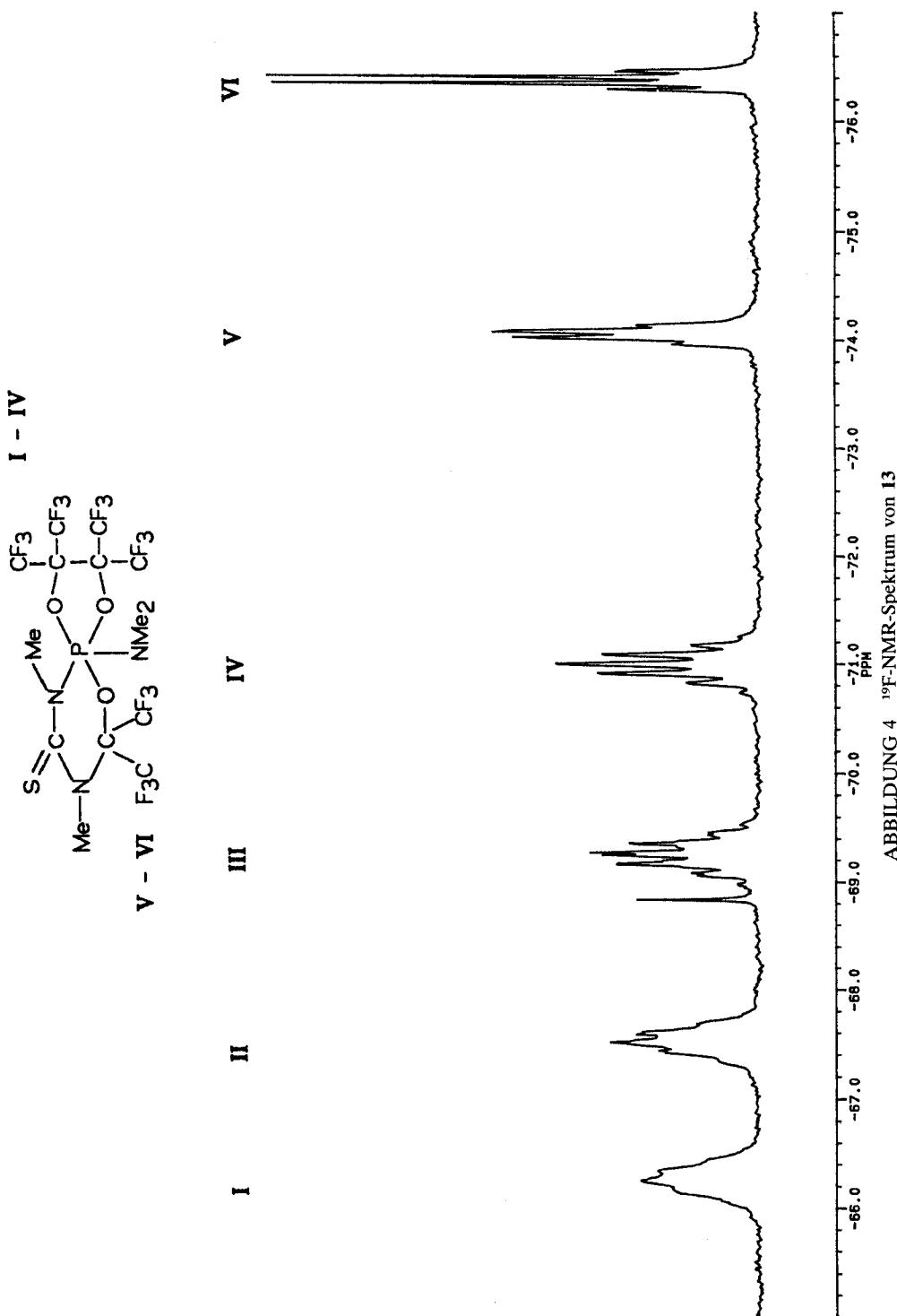
Die beiden hochfeldverschobenen Quartetts ($\delta(F) = -74.05$ und -76.37) werden den beiden an den Sechsring gebundenen CF_3 -Gruppen **V** und **VI** (siehe Abb. 4) zugeordnet. Die Unterscheidung der CF_3 -Gruppen **V** und **VI** ist durch den Sechsring bedingt. In ihm ist das Vorhandensein je einer axialen und einer äquatorialen CF_3 -Gruppe möglich. Die Wechselwirkung beider CF_3 -Gruppen drückt sich in der $^4J(FF)$ -Kopplungskonstanten von 10.5 Hz aus.

Für die am Perfluorpinacolyl-Rest gebundenen CF_3 -Gruppen **I**, **II**, **III** und **IV** der Verbindung **13** sind die Wechselwirkungen untereinander nicht in allen Fällen deutlich zu erkennen, was sich bei den tieffeldverschobenen Resonanzen für **I** und **II** im Vorliegen breiter Absorptionen bemerkbar macht. Bei den CF_3 -Resonanzen **III** und **IV** ("Septett") wurde eine Wechselwirkung miteinander beobachtet ($^4J(\text{FF})$ ca. 16 Hz), wobei die Resonanz **III** mit 5.4 Hz zu einem doppelten "Septett" (siehe oben) aufgespalten ist. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine $^4J(\text{PF})$ -Kopplung.

TABELLE 9

	$\delta(F)$	$^4J(FF)$	$^4J(FF)$
I ^a	- 66.0 bis - 66.6		
II	- 67.2 bis - 67.8		
III	- 69.27	15.5	5.4
IV	- 71.00	16.4	
V	- 74.05	10.5	
VI	- 76.37	10.6	

^a Index, siehe Abb. 4.



EXPERIMENTELLER TEIL

In Teil I dieser Reihe sind Einzelheiten angegeben. Die Abkürzung dmth steht für Verbindung 1, cyc für den Cyclohexyl-Rest und s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett und p = pseudo.

Die nachstehend aufgeführten Verbindungen wurden entsprechend den Literaturangaben synthetisiert: Bis(trimethylsilyl)peroxid,¹⁷ Diethylaminodichlorphosphin,³⁴ Dimethylaminodichlorphosphin,³⁵ Diphenylchlorphosphin,³⁶ tert-Butyldichlorphosphin,³⁷ Phenylazid³⁸ und Trichlormethyldichlorphosphin.³⁹

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 mit Dimethylaminodichlorphosphin: Darstellung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 2. Zu einer Lösung von 30 g (0.288 mol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 in 400 ml Tetrahydrofuran wurden bei einer Temperatur von -20 bis -30°C 129 g einer 15%-igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (19.3 g; 0.3 mol *n*-Butyllithium) innerhalb 1 h gegeben. Anschließend wurde bei -20°C eine Mischung aus 41.6 g (0.285 mol) Dimethylaminodichlorphosphin und 32.3 g (0.32 mol) Triethylamin in 100 ml Diethylether innerhalb 1 h zugetropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und alle leichten Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt (44 g) wurde in Toluol aufgenommen. Es kristallisierte in der Kälte bei -20°C.

Ausbeute: 37.5 g (73%); Schmp.: 67°C. ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 2.57–2.82 ppm (breit, PN(CH₃)₂), 3.00 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 7.4 Hz), ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS) bei -28°C: δ = 2.36 ppm (d, N(CH₃)CH₃, ³J(PH) = 3.0 Hz), 2.76 ppm (d, N(CH₃)CH₃, ³J(PH) = 13.4 Hz), 2.88 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 7.4 Hz), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 28.79 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ²J(PC) = 9.0 Hz), 33–37 ppm (breit, N(CH₃)₂), 187.92 ppm (d, C=S, ²J(PC) = 8.0 Hz), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS) bei -18°C: δ = 28.85 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ²J(PC) = 8.7 Hz), 32.80 ppm (d, N(CH₃)CH₃, ²J(PC) = 9.2 Hz), 39.18 ppm (d, N(CH₃)CH₃, ²J(PC) = 46.2 Hz), 186.81 ppm (d, C=S, ²J(PC) = 8.4 Hz), ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. H₃PO₄): δ = 110.3 ppm (s). — MS: m/z (%) = 177 (100, M⁺), 162 (2, M-Me), 54 (60, PNMe), 44 (28, NMe₂).

C₅H₁₂N₃PS (177.22) Anal. Gef.: C 34.06, H 6.88, P 17.36; Ber.: C 33.88, H 6.83, P 17.48.

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 mit Diethylaminodichlorphosphin: Darstellung von 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 3. Zu einer Lösung von 32.1 g (0.308 mol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man innerhalb 1 h bei einer Temperatur von -20 bis -30°C 136.7 g einer 15%-igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (20.5 g; 0.32 mol *n*-Butyllithium). Zur Reaktionslösung wurde nun eine Mischung aus 48.7 g (0.28 mol) Diethylaminodichlorphosphin und 50 g (0.5 mol) Triethylamin in 100 ml Diethylether innerhalb 1 h bei -20°C getropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und alle leichten Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt (41 g) wurde bei 95°C und 10⁻⁴ mm destilliert. Ab 120°C zersetzte sich die Substanz zu einem viskosen braunen Öl.

Ausbeute: 17.4 g (30%); Siedepunkt: 95°C/10⁻⁴ mm. ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz) in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 1.15–0.95 ppm (breit, N(CH₂CH₃)₂), 2.93 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 7.4 Hz), 3.2–2.7 ppm (breit, N(CH₂CH₃)₂), ¹H-NMR-Spektrum (200.1 MHz) in CDCl₃ (rel. TMS) bei -13°C: δ = 0.88 ppm (t, N(CH₂CH₃)₂CH₂CH₃, ³J(HH) = 7.1 Hz), 1.03 ppm (t, N(CH₂CH₃)₂CH₂CH₃, ³J(HH) = 7.1 Hz), 2.87 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 7.4 Hz), ¹H-NMR-Spektrum (60.0 MHz) (reine Flüssigkeit) (CHCl₃ ext.): δ = 1.27 ppm (t, N(CH₂CH₃)₂, ³J(HH) = 7 Hz), 3.07 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 7.4 Hz), Quartett von N(CH₂CH₃)₂ liegt unter dem Dublett bei 3.07 ppm., ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 14.0 ppm (breit, N(CH₂CH₃)CH₂S, 15.8 ppm (breit, N(CH₂CH₃)CH₂CH₃), 28.21 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ²J(PC) = 9.2 Hz), 35.8 ppm (breit, N(CH₂CH₃)CH₂CH₃), 41.7 ppm (breit, N(CH₂CH₃)CH₂CH₃), 187.18 ppm (d, C=S, ²J(PC) = 8.2 Hz), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS) bei -13°C: δ = 13.54 ppm (s), 15.61 ppm (d, N(CH₂CH₃)CH₂S, ²J(PC) = 4.1 Hz), 34.96 ppm (d, N(CH₂CH₃)CH₂CH₃, ²J(PC) = 8.6 Hz), 41.30 ppm (d, N(CH₂CH₃)CH₂CH₃, ²J(PC) = 46.1 Hz), 186.14 ppm (d, C=S, ²J(PC) = 8.5 Hz), ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum CDCl₃ (rel. TMS): δ = 106.9 ppm (s). — MS: m/z (%) = 205 (100, M⁺), 176 (44, M-Et), 133 (22, M-NEt₂), 60 (40, PNMe).

C₇H₁₆N₃PS (205.25) Anal. Gef.: C 40.46, H 7.73, P 15.40; Ber.: C 40.96, H 7.86, P 15.09.

Umsetzung von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 mit Dicyclohexylaminodichlorphosphin: Darstellung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 4. Einer Lösung von 5.0 g (48 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1 in 200 ml Tetrahydrofuran wurden innerhalb von 15 min bei -20°C 21.3 g einer 15%-igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (3.2 g; 50 mmol *n*-Butyllithium) zugesetzt. Zur Reaktionsmischung wurde nun eine Mischung aus 13.6 g (48 mmol) Dicyclohexylaminodichlorphosphin und 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 50 ml Diethylether innerhalb 1 h gegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch 1 h gerührt. Es wurde vom Niederschlag

abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der erhaltene weiße Feststoff wurde aus 70 ml Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 7.3 g (49%); Schmp.: 116°C. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 2.1\text{--}1.0$ ppm (breit, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 2.93 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $^3J(\text{PH}) = 7.7$ Hz), - ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 24.75$ ppm (s, $\text{C}_4\text{-cyc}$), 25.21 ppm (s, $\text{C}_3\text{-cyc}$), 26.47 ppm (s, $\text{C}_2\text{-cyc}$), 28.44 ppm (d, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2\text{CS}$, $^2J(\text{PC}) = 9.6$ Hz), $\delta = 53.25$ ppm (s, $\text{C}_1\text{-cyc}$), - $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 100.9$ ppm (s). — MS: m/z (%) = 313 (47, M^+), 243 (50, $\text{M}-\text{MeNCNMe}$), 210 (80, $\text{M}-\text{(dmth-H)}$), 180 (52, $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$), 104 (100, dmth), 60 (70, PNMe).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{PS}$ (313.43) Anal. Gef.: C 57.59, H 8.96, P 9.70; Ber.: C 57.47, H 9.00, P 9.88.

Umsetzung von N,N' -Dimethylthioharnstoff 1 mit Trichlormethyldichlorphosphin: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-trichlormethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 5. Zu einer Lösung von 10 g (96 mmol) N,N' -Dimethylthioharnstoff 1 in 200 ml Tetrahydrofuran gab man bei -20°C innerhalb 30 min 42.7 g einer 15%-igen Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (6.4 g, 0.1 mol *n*-Butyllithium). Anschließend wurde eine Mischung aus 19 g (86 mmol) Trichlormethyldichlorphosphin und 12 g (119 mmol) Triethylamin in 50 ml Diethylether, ebenfalls bei -20°C , innerhalb von 30 min zugetropft. Die rot-gelb gefärbte Reaktionsmischung wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum (0.5 mm) abgezogen. Die verbleibende Lösung wurde in 30 ml Acetonitril aufgenommen, wobei in der Kälte bei -20°C nach 12 h das Produkt auskristallisierte. Der Kristallisierungsvorgang wurde noch einmal wiederholt.

Ausbeute: 4.2 g (17%); Schmp.: 164°C. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.15$ ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $^3J(\text{PH}) = 6.8$ Hz), - ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 29.18$ ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $^2J(\text{PC}) = 5.7$ Hz), 192.97 ppm (d, $\text{C}=\text{S}$, $^2J(\text{PC}) = 4.7$ Hz), - $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 119.9$ ppm (s). — MS: m/z (%) = 250 (50, M^+ bezogen auf ^{35}Cl), 133 (19, $\text{M}-\text{CCl}_3$), 60 (100, PNMe).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PS}$ (251.49) Anal. Gef.: C 19.0, H 2.5, Cl 41.9, N 11.2; Ber.: C 19.1, H 2.40, Cl 42.29, N 11.14.

Oxidation von N,N' -Dimethyldiazaphosphetidinthionen

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 2 mit Trimethylsilylperoxid: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-2-oxo-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 6. Zu einer Mischung von 4.7 g (26.5 mmol) 2 in 10 ml Diethylether wurden 4.8 g (37 mmol) Trimethylsilylperoxid bei -20°C getropft. Anschließend wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum (0.1 mm) abgezogen und das kristalline Rohprodukt aus 10 ml Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.2 g (43%); Schmp.: 97°C. ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 2.99$ ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $^3J(\text{PH}) = 12.5$ Hz), 2.79 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 10.8$ Hz), - ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 27.58$ ppm (s, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$), 35.72 ppm (d, $\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2J(\text{PC}) = 5.1$ Hz), 188.60 ppm (s, $\text{C}=\text{S}$), - $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 23.57$ ppm (s), — MS: m/z (%) = 193 (100, M^+).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3\text{OPS}$ (193.22) Anal. Gef.: C 30.98, H 6.39, P 15.95; Ber.: C 31.08, H 6.26, P 16.03.

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 2 mit elementarem Schwefel: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-2-thio-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 7. In 10 ml Toluol wurden 3.25 g (18.3 mmol) 2 und 0.7 g (21.8 mmol) Schwefel gelöst. Nach 3 d Röhren bei 35°C zeigte ein ^{31}P -NMR-Spektrum eine Umsetzung von ca. 20% an. Es wurde weitere 5 d bei 35°C gerührt, bis vollständige Umsetzung erfolgt war. Die Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen. Der überschüssige Schwefel kristallisierte und wurde abfiltriert. Aus der Lösung konnte 7 weder durch Abkühlen auf -60°C noch durch Wahl eines anderen Lösungsmittels (Acetonitril) zur Kristallisation gebracht werden.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 2.86$ ppm (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH}) = 12.3$ Hz), 2.93 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $^3J(\text{PH}) = 13.7$ Hz), - $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 77.7$ ppm (s).

Umsetzung von 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 2 mit elementarem Schwefel: Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-2-thio-1,3-diaza-2 λ^4 -phosphetidin-4-thion 8. Einer Lösung von 3.4 g (16.6 mmol) 2 in 15 ml Toluol wurden 1.0 g (31.2 mmol) elementarer Schwefel zugesetzt und die Reaktionsmischung 5 d bei 50°C gerührt. In der Kälte (-20°C) kristallisierte der Schwefel und wurde abfiltriert. 8 blieb nach Entfernung des Toluols als öliges Produkt zurück.

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. TMS): $\delta = 3.03$ ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{CS}$, $J(\text{PH}) = 13.3$ Hz), - $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 (rel. H_3PO_4): $\delta = 76.2$ ppm (s).

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 2 mit Tetrachlororthobenzochinon: Darstellung von 4-Dimethylamino-1,3-dimethyl-5,8-dioxa-6,7-perchlorbenzo-1,3-diaza-

4λ⁵-phosphaspiro[3.4]octan-2-thion 9. Zu einer Lösung von 2.2 g (12.4 mmol) **2** in 5 ml Dichlormethan wurde bei 0°C eine Lösung von 3.05 g (12.4 mmol) Tetrachlororthobenzochinon in 5 ml Dichlormethan innerhalb 10 min getropft. In der Kälte (−20°C) fiel ein grauer Niederschlag aus, der aus Dichlormethan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.8 g (53%); Schmp.: 187°C. ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 2.72 ppm (d, N(CH₃)₂, ³J(PH) = 13.0 Hz), 3.05 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 12.4 Hz), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 29.82 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ²J(PC) = 3.0 Hz), 39.32 ppm (d, PN(CH₃)₂, ²J(PC) = 5.8 Hz), 115.22 ppm (d, J(PC) = 14.8 Hz), 115.82 ppm (d, J(PC) = 13.2 Hz), 125.51 ppm (d, J(PC) = 6.2 Hz), 140.42 ppm (d, J(PC) = 2.8 Hz), 141.54 ppm (d, J(PC) = 4.6 Hz), 188.34 ppm (d, C=S, ²J(PC) = 3.3 Hz), ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. H₃PO₄): δ = −30.67 ppm (s). — MS: m/z (%) = 421 (54, M⁺ bezogen auf ³⁵Cl), 351 (64, M-MeNCNMe), 305 (44, MeN-P(O₂C₆Cl₄) + H), 275 (45, P(O₂C₆Cl₄), 60 (100, PNMe), 44 (95, NMe₂).

C₁₁H₁₂Cl₄N₃O₂PS (423.07) Anal. Gef.: C 31.19, H 2.74, Cl 33.53; Ber.: C 31.23, H 2.86, Cl 33.52.

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 2 mit Phenylazid: Darstellung von 4,6-Bis(dimethylamino)-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4λ⁵,6λ⁵-diphospha-dispiro[3.1.3.1]decan-2,8-dithion 10. Bei einer Temperatur von −10°C wurden zu einer Lösung von 3.6 g (20.3 mmol) **2** in 10 ml Acetonitril 2.4 g (20.1 mmol) Phenylazid in 5 ml Acetonitril gegeben. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (20 min) fiel das Produkt als weißer Niederschlag aus, der aus 20 ml Acetonitril umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.7 g (32%); Schmp.: 168°C. ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 2.27 ppm (pt, N(CH₃)₂, N(PH) = 11.7 Hz), 2.70 ppm (pt, P(NCH₃)₂CS, N(PH) = 13.1 Hz), 6.82–6.87 ppm (m, meta-CH), 7.02–7.10 ppm (m, ortho-CH), 7.22–7.30 ppm (m, para-CH), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 32.29 ppm (s, P(NCH₃)₂CS), 36.42 ppm (pt, PN(CH₃)₂, N(PC) = 3.3 Hz), 123.89 ppm (pt, ortho-C, N(PC) = 4.9 Hz), 124.41 ppm (s, para-C), 129.69 ppm (s, meta-C), 140.19 ppm (s, ipso-C), 188.80 ppm (s, C=S), ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = −57.81 ppm (s). — MS: m/z (%) = 466 (1, M-MeNCNMe), 396 (56, M-2 MeNCNMe), 353 (8, M-2 MeNCNMe-N(CH₂)CH₃), 268 (99, M/2), 198 (60, PhNP(S)NMe₂), 154 (44, PhNPS), 122 (100, PhNP), 77 (26, Ph), 60 (34, PNMe), 44 (48, NMe₂).¹

C₂₂H₃₄N₈P₂S₂ (536.62) Anal. Gef.: C 49.26, H 6.46, P 11.64; Ber.: C 49.24, H 6.39, P 11.54.

Umsetzung von 2-Diethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 3 mit Phenylazid: Darstellung von 4,6-Bis(diethylamino)-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexaaza-4λ⁵,6λ⁵-diphospha-dispiro[3.1.3.1]decan-2,8-dithion 11. Zu einer Lösung von 6.0 g (29.2 mmol) **3** in 10 ml Acetonitril wurden bei einer Temperatur von 0°C 3.6 g (30.2 mmol) Phenylazid gegeben. Bei 20°C wurde Stickstoffentwicklung beobachtet. Es wurde 1 h bei 40°C gerührt und die Reaktionsmischung anschließend soweit eingeengt, bis das Produkt gerade ausfiel. Mit 5 ml Dichlormethan wurde der weiße Feststoff wieder in Lösung gebracht. Das Produkt kristallisierte in der Kälte (−20°C) nach 6 h aus.

Ausbeute: 4.3 g (25%); Schmp.: 140°C. ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 1.05 ppm (t, N(CH₂CH₃)₂, ³J(HH) = 7.1 Hz), 2.29 ppm (pt, P(NCH₃)₂CS, N(PH) = 11.7 Hz), 3.10 ppm (N(CH₂CH₃)₂), 7.04–7.31 ppm (m, PC₆H₅), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 14.08 ppm (s, N(CH₂CH₃)₂), 32.16 ppm (s, P(NCH₃)₂CS), 38.82 ppm (pt, N(CH₂CH₃)₂, N(PC) = 3.2 Hz), 124.11 ppm (pt, ortho-C, N(PC) = 5.0 Hz), 124.20 ppm (s, para-C), 129.23 ppm (s, meta-C), 140.46 ppm (s, ipso-C), 188.19 ppm (s, C=S), ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. H₃PO₄): δ = −57.95 ppm (s). — MS: m/z (%) = 296 (100, M/2), 226 (18, M/2-MeNCNMe), 122 (39, PhNP), 72 (92, NEt₂), 60 (60, PNMe).

C₂₆H₄₂N₈P₂S₂ (592.72) Anal. Gef.: C 52.43, H 7.50, P 10.48; Ber.: C 52.68, H 7.14, P 10.45.

Umsetzung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-thion 4 mit Phenylazid: Darstellung von 2-Dicyclohexylamino-1,3-dimethyl-2-phenylimino-1,3-diaza-2λ⁴-phosphetidin-4-thion 12. In 10 ml Dichlormethan wurden 2.8 g (8.9 mmol) **4** gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.2 g (10.1 mmol) Phenylazid in 5 ml Dichlormethan innerhalb von 30 min versetzt. Nach kurzer Zeit setzte die N₂-Entwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 h bei 40°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde eingeengt und in 15 ml Acetonitril aufgenommen. Bei −20°C (6 h) kristallisierte die Substanz, die noch einmal aus 10 ml Acetonitril umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.6 g (72%); Schmp.: 108°C. ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 1.08–1.96 ppm (m, N(C₆H₁₁)₂), 2.95 ppm (d, P(NCH₃)₂CS, ³J(PH) = 11.7 Hz), 6.72–6.74 ppm (m, meta-CH), 6.83 ppm (dt, para-CH, ³J(HH) = 7.4 Hz, ⁵J(PH) = 1.0 Hz), 7.13–7.17 ppm (m, ortho-CH), ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. TMS): δ = 25.74 ppm (s, C₄-cyc), 27.00 ppm (s, C₃-cyc), 28.00 ppm (C₂-cyc), 33.62 ppm (s, PN(CH₃)₂CS), 55.97 ppm (d, C₁-cyc, ²J(PC) = 5.6 Hz), 120.40 ppm (s, para-C), 122.71 ppm (d, ortho-C, ³J(PC) = 18.6 Hz), 129.56 ppm (s, meta-C), 146.77 ppm (s, ipso-C), 189.26 ppm (s, C=S), ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum in CDCl₃ (rel. H₃PO₄): δ = 3.80 ppm (s). — MS:

m/z (%) = 404 (20, M^+), 321 (12, $M-C_6H_{11}$), 279 (17, $M-C_6H_{22}-S$), 180 (100, $N(C_6H_{11})_2$), 122 (14, PhNP), 60 (12, PNMe).

$C_{21}H_{33}N_4PS$ (404.53) Anal. Gef.: C 61.89, H 8.28, P 7.96; Ber.: C 62.35, H 8.22, P 7.66.

Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-thion 2 mit Hexafluoraceton: Darstellung von 1,3-Dimethyl-6-dimethylamino-4,4-bis-(trifluormethyl)-8,8,9,9-tetrakis-(trifluormethyl)-1,3-diaza-5,7,10-trioxa-6 λ^5 -phosphaspiro[4.5]decan-2-thion 13. In ein mit einem TEFILON®-Hahn versehenes 150-mL-Glasrohr wurden bei -196°C zu 2.6 g (14.8 mmol) 2 in 5 mL Acetonitril 5.2 g (31.3 mmol) Hexafluoraceton kondensiert und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Alle leichtflüchtigen Komponenten wurden aus der Reaktionsmischung abkondensiert. Der Rückstand wurde in 15 mL Acetonitril aufgenommen, wobei das Produkt nach 12 h bei -20°C kristallisierte.

Ausbeute: 1.6 g (23%) (bezogen auf Hexafluoraceton); Schmelzbereich: 56–59°C. 1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 2.93 ppm (d, $PN(CH_3)_2$, $^3J(PH)$ = 11.2 Hz), 3.05 ppm (d, $PNCH_3$, $^3J(PH)$ = 10.1 Hz), 3.22 ppm (s, NCH_3), 13C -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. TMS): δ = 34.37 ppm (s, $PNCH_3$), 38.19 ppm (d, NCH_3 , $J(PC)$ = 3.1 Hz), 43.35 ppm (s, $N(CH_3)_2$), 120.68 ppm (q, $P[OC(CF_3)_2]_2$), $^1J(FC)$ = 292 Hz, 122.10 ppm (q, $POC(CF_3)_2$, $^1J(FC)$ = 289 Hz), ^{19}F -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. $CFCl_3$): δ = 66.0–66.6 ppm (breit, $P[OC(CF_3)_2]_2$), 67.2–67.8 ppm (breit, $P[OC(CF_3)_2]_2$), 69.26 ppm (dsept, $P[OC(CF_3)_2]_2$), $^4J(FF)$ = 15.5 Hz, $^4J(PF)$ = 5.4 Hz), 71.00 ppm (dsept, $P[OC(CF_3)_2]_2$), $^4J(FF)$ = 16.4 Hz), 74.05 ppm (q breit, $POC(CF_3)_2$, $^4J(FF)$ 10.5 Hz), 76.37 ppm (q, $POC(CF_3)_2$, $^4J(FF)$ = 10.6 Hz), $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (rel. H_3PO_4): δ = 45.1 ppm (s). — MS: m/z (%) = 675 (3, M^+), 656 (3, $M-F$), 631 (27, $M-NMe_2$), 70 (100, $MeNCNMe$).

$C_{14}H_{12}F_{18}N_3O_3PS$ (675.26) Gef.: C 25.50, H 1.91, F 50.6; Ber.: C 24.90, H 1.79, F 50.64.

DANKSAGUNG

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

LITERATUR

1. J. Devillers, M. Willson und R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 4670.
2. M. Bermann und J. R. van Wazer, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 813.
3. E. Fluck und H. Richter, *Chem. Ber.*, **116**, 610 (1983).
4. J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988.
5. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 136.
6. G. Bettermann, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1986.
7. H. Goldwhite und D. G. Rowsell, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1969**, 713.
8. H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **113**, 1847 (1980).
9. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4185 (1968).
10. M.-P. Simonnin, R.-M. Lequan und F. W. Wehrli, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1972**, 1204.
11. I. O. Sutherland, "Annual Reports of NMR Spectroscopy," E. F. Mooney (Hrsg.), Academic Press, London, New York, 1971, Bd. 4, S. 71.
12. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4185 (1968).
13. M. Gruber und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 289 (1990).
14. M. Gruber und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **48**, 99 (1990).
15. D. Brandes und A. Blaschette, *J. Organometal. Chem.*, **73**, 217 (1974).
16. J. Kowalski, L. Wozniak und J. Chojnowski, *Phosphorus and Sulfur*, **30**, 125 (1987).
17. P. G. Cookson, A. G. Davis und N. Fazal, *J. Organometal. Chem.*, **99**, C 31 (1975).
18. R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry," Academic Press, London, 1965, S. 172.
19. L. Horner und E. Geyer, *Chem. Ber.*, **98**, 2016 (1965).
20. H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2**, 635 (1919).
21. Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukin, *Tetrahedron*, **37**, 437 (1981).
22. V. P. Kukhar und V. A. Gilyarov, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 891 (1980).
23. J. R. van Wazer und J. H. Letcher, in "Topics in Phosphorus Chemistry," M. Grayson, E. J. Griffith (Hrsg.); Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Bd. 5, 1967, S. 170 ff.
24. B. J. Walker, "Organophosphorus Chemistry," S. 22 f; Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 1972.

25. L. Almasi, in "Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry," Bd. 4, S. 48 ff, A. Senning (Hrsg.); Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1982.
26. F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot und A. S. Gulati, *J. Org. Chem.*, **33**, 3787 (1968).
27. E. Duff, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1973**, 972.
28. R. K. Oram und S. Trippett, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1973**, 1300.
29. F. Ramirez und I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. France*, **1974**, 453.
30. J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1975**, 918.
31. M. Witt, K. S. Dhaththathreyan und H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, H. J. Emelius und A. G. Sharpe (Hrsg.), **30**, 223 (1986).
32. R. G. Cavell, J. A. Gibson und K. I. The, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7841 (1977).
33. R. Bohlen, R. Francke und G.-V. Röschenthaler, *Chem.-Ztg.*, **112**, 343 (1988).
34. K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.*, **92**, 2681 (1959).
35. A. B. Burg und P. J. Slota, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1107 (1958).
36. L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **94**, 2122 (1961).
37. M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **14**, 4 (1973).
38. R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, *Org. Synth. Coll.*, **3**, 710 (1955).
39. R. Schmutzler und M. Fild, *Inorg. Synth.*, **12**, 290 (1970).