

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2- BENZODIAZAPHOSPHORINAN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHESE VON NEUARTIGEN N,N',N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINSUBSTITUIERTEN DERIVATEN MIT DREI- UND VIERFACH KOORDINIERTEM PHOSPHOR

Ion Neda^a; Thomas Kaukorat^a; Reinhard Schmutzler^a

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

To cite this Article Neda, Ion , Kaukorat, Thomas and Schmutzler, Reinhard(1993) 'VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2-BENZODIAZAPHOSPHORINAN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHESE VON NEUARTIGEN N,N',N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINSUBSTITUIERTEN DERIVATEN MIT DREI- UND VIERFACH KOORDINIERTEM PHOSPHOR', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 80: 1, 241 – 250

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308036896

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036896>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VERBINDUNGEN MIT DEM 1,3,2-BENZODIAZAPHOSPHORINAN-4-ON GRUNDGERÜST: SYNTHESE VON NEUARTIGEN N,N',N'-TRIMETHYLETHYLENDIAMINSUBSTITUIERTEN DERIVATEN MIT DREI- UND VIERFACH KOORDINIERTEM PHOSPHOR¹

ION NEDA, THOMAS KAUORAT und REINHARD SCHMUTZLER†
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig*

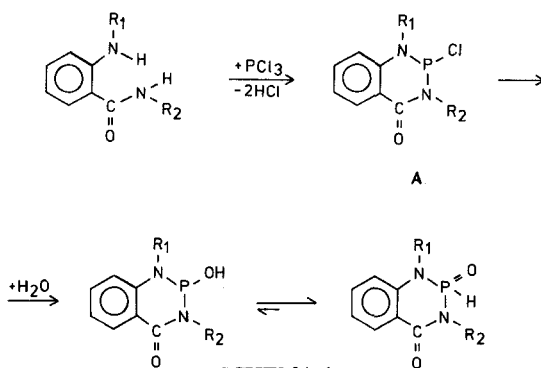
(Received August 25, 1992; in final form September 8, 1992)

The reaction of N,N'-dimethylantranilic amide with phosphorus trichloride furnished **3**, the first compound of P(III), involving the 1,3,2-benzodiazaphosphorinanone ring system. In the reaction of **3** with N-trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylenediamine **2** the product **4** was formed. The possibility of intramolecular donor-acceptor-interaction between the nitrogen atom of the (CH₃)₂N group and the λ³P atom was investigated by ¹H n.m.r. studies. No interaction was observed. Oxidative addition of elemental sulfur at the λ³P atom of **4** gave the λ⁴P-thiophosphoryl compound **5** while the reaction of **4** with methyl iodide and bromine, in an unusual reaction, furnished the ammonium salts **6** and **7**. The N-Br bond in **7** was established by IR-spectroscopy. In the reaction of **4** with C₇H₈Cr(CO)₄ (C₇H₈ = norbornadiene) a substitution product **8**, involving intramolecular coordination of **4** to Cr(0) via λ³P and the nitrogen atom of the (CH₃)₂N grouping was formed. By contrast, the reaction of C₇H₈Mo(CO)₃ (C₇H₈ = cycloheptatriene) with **4** (= L) yielded the complex L₃Mo(CO)₃ **9** in which three ligands **4** are coordinated to Mo(0) via the λ³P atom only.

Key words: 1,3,2-Benzodiazaphosphorinan-4 one; N,N',N'-trimethylethylenediamine; intramolecular interactions; coordination compounds; ammonium salt; phosphonium salt.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von N-substituierten Anthranilamiden mit Phosphortrichlorid wurde erstmals von Coppola *et al.*^{2,3} beschrieben. Es wurden Benzodiazaphosphorinanone isoliert, wobei ein N-substituiertes Chlor-benzodiazaphosphorinanon **A** nur als Zwischenprodukt postuliert wurde, aber nicht isoliert werden konnte:



Über ähnliche Ergebnisse berichteten Chen und Bao.⁴

†Author to whom correspondence should be addressed.

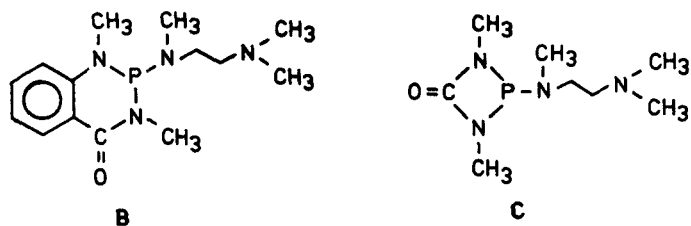


ABBILDUNG 1 N,N',N'-Trimethylethylendiaminsubstituierte Phosphor(III)-Verbindungen des Typs **B** und **C** mit sechs- und viergliedrigem Heterocyclus.

In dieser Arbeit wird erstmals die Darstellung und Charakterisierung des N,N'-dimethylsubstituierten Intermediats **A** beschrieben, das aus der Reaktion von N,N'-Dimethylantranilamid mit Phosphortrichlorid erhalten wurde. Dieser neuartige Heterocyclus zeigt interessante NMR-spektroskopische Eigenschaften und bietet ein großes Potential zur Darstellung neuer phosphorsubstituierter N,N'-Dimethylbenzodiazaphosphorinanone. Es werden einige Substitutions- und Oxidationsreaktionen am Phosphoratom von **A** beschrieben und das Koordinationsverhalten eines N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierten Derivats von **A** gegenüber Carbonylverbindungen des Chroms und des Molybdäns untersucht.

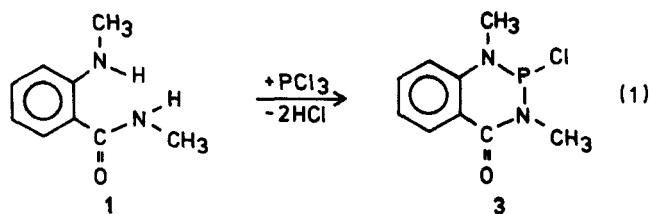
Eine Übersicht über die Chemie des Phosphors als Heteroatom in verschiedenen Ringsystemen findet sich in Lit.⁵

Vergleichende Betrachtungen über N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierte N,N'-Dimethylphosphorinanonderivate **B** mit den analogen Verbindungen **C**, mit dem viergliedrigen Diazaphosphetidinon-Ringsystem (Abbildung 1) werden ausgestellt.

Die Anbindung eines Phenylrings an einen sechsgliedrigen Heterocyclus **B** hat, im Vergleich zu **C**, entscheidenden Einfluß auf die Elektrophilie des Phosphoratoms, so daß bei Oxidations- und Additionsreaktionen zum Teil völlig andersartige Produkte isoliert werden. Weiterhin sind die Stickstoffatome des sechsgliedrigen Rings in **B**, im Gegensatz zu denen im viergliedrigen Ring von **C** chemisch nicht äquivalent, wodurch die elektronischen Verhältnisse am benachbarten Phosphoratom jeweils verschieden sind.

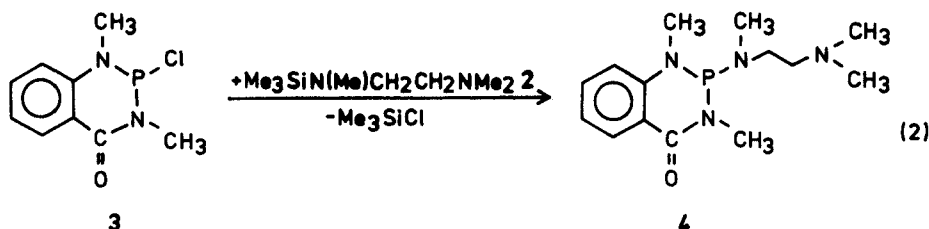
DISKUSSION

Die Umsetzung von N,N'-Dimethylantranilamid mit Phosphortrichlorid in äquimolarem Verhältnis lieferte unter den im Experimentellen Teil beschriebenen Reaktionsbedingungen nach Gleichung (1) Verbindung **3**:



Verbindungen des dreifach koordinierten Phosphors mit dem 1,3,2-Benzodiazaphosphorinanonsystem sind bisher nicht untersucht worden. Die Reaktionsführung nach Gleichung (1) erfolgte in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre und Ausschluß von Feuchtigkeit, so daß das von Coppola² beschriebene Intermediat (A) als N,N'-Dimethylderivat **3** in Substanz als farbloser Feststoff in guter Ausbeute erstmalig isoliert werden konnte. Die Charakterisierung von **3** durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigte die vorgeschlagene Struktur. Massenspektrometrisch konnte das Molekulation [M]⁺ nachgewiesen werden und die Elementaranalyse bestätigte zusätzlich die Existenz des ersten Monochlorderivats mit N,N'-Dimethylantranilamid als Bestandteil des sechsgliedrigen Ringsystems.

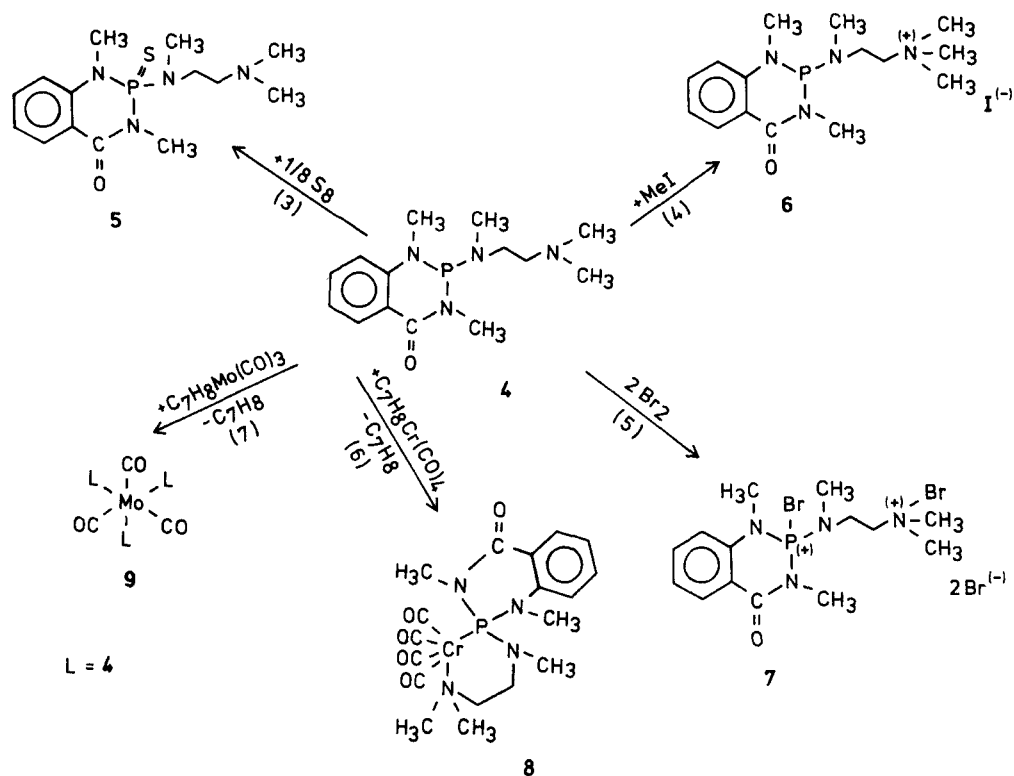
Die Umsetzung von **3** mit N-Trimethylsilyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin,⁷ **2**, lieferte nach Gleichung (2) die N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierte Phosphor(III)-Verbindung **4**.



Phosphor(III)-Verbindungen mit der N,N',N'-Trimethylethylendiamineinheit sind erst seit kurzem bekannt.⁸⁻¹³ Eine besondere Eigenschaft dieser Substanzen ist die Fähigkeit zur Ausbildung intramolekularer Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung und dem Phosphoratom unter bestimmten Bedingungen. Die Umsetzung von **2** mit **3** nach Gleichung (2) sollte zeigen, ob das offenkettige, aminosubstituierte Benzodiazaphosphorinanonderivat **4** gebildet wird oder ob eine spontane intramolekulare Me₂N → P-Koordination unter Bildung einer spirocyclischen Verbindung erfolgt. Die Me₂N → P-Koordination kann ¹H-NMR-spektroskopisch leicht nachgewiesen werden. Während für die ¹H-NMR-Resonanzen der Me₂N-Protonen der offenkettigen Verbindung nur ein Singulett registriert wird, liefert die spirocyclische Verbindung mit Me₂N → P-Koordination infolge ³J(PH)-Kopplung ein Dublett für die Methylprotonen mit einer charakteristischen Kopplungskonstanten von ca. 10–15 Hz.

Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten kann das Produkt aus der Umsetzung nach Gleichung (2) eindeutig als Verbindung **4** identifiziert werden. Eine intramolekulare Me₂N → P-Wechselwirkung wird nicht beobachtet. Die NMR-Daten sind im Einklang mit denen der verwandten N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierten Phosphor(III)-Verbindung **C** (Abbildung 1).

Die Oxidation des Phosphors in **4** durch Schwefel nach Gleichung (3) (Schema 2) lieferte Verbindung **5**. Die oxidative Addition von Schwefel sollte die Elektrophilie des Phosphoratoms erhöhen und eine intramolekulare Me₂N → P-Koordination ermöglichen. NMR-spektroskopisch kann eine solche Wechselwirkung nicht beobachtet werden. Für die ¹H-NMR-Resonanz der Me₂N-Gruppierung wird ein



SCHEMA 2

Singulett beobachtet, das für die offenkettige Verbindung **5** (Gleichung (3)) spricht. Das stark elektronenziehende N,N'-Dimethylanthranilamid-Ringsystem hat zusätzlich einen entscheidenden Einfluß auf die Elektrophilie des Phosphoratoms. Oxidationsreaktionen von Phosphor(III)-Verbindungen mit elementarem Schwefel liefern im allgemeinen in exothermen Reaktionen Phosphinsulfide.^{14,15} Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Schwefelung von Phosphor(III)-Verbindungen ist der nukleophile Angriff des Phosphors auf den S₈-Ring.¹⁶ Während das zu **4** analoge diazaphosphetidinon⁶ mit Schwefelblüte bei Raumtemperatur exotherm reagiert, konnte eine Umsetzung von **4** mit Schwefel nur durch Energiezufuhr (Erhitzen der Reaktionslösung) erzielt werden. Der -I-Effekt der C(=O)-Gruppierung und der des Aromaten im N,N'-Dimethylbenzodiazaphosphorinanonring von **4** vermindert die Elektronendichte am Phosphoratom derart, daß die Reaktion mit Schwefel nicht mehr spontan abläuft.

Die Umsetzung von **4** mit Methyljodid nach Gleichung (4) lieferte das gleiche Ergebnis wie die in Lit.⁶ beschriebene Umsetzung von Methyljodid mit der zu **4** analogen N,N',N'-trimethylethylendiaminsubstituierten Phosphor(III)-Verbindung **C** (Abbildung 1). Es wurde eine Methylierung des Stickstoffatoms der endständigen Dimethylaminogruppierung des Trimethylethylendiaminrestes in **4** unter Bildung des Ammoniumiodids **6** beobachtet. Eine oxidative Addition der Methylgruppe an das Phosphoratom von **4** unter Bildung eines Phosphoniumiodids bzw. eines spirocyclischen Azoniumiodids durch Me₂N→P-Koordination erfolgte nicht.

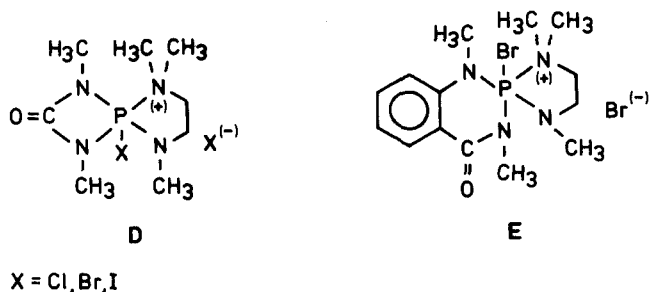


ABBILDUNG 2 Spirocyclische Verbindungen des Typs D und E.

Die Elektrophilie des Phosphoratoms in **4** ist aufgrund seiner Substituenten im Ringsystem ungleich höher als in der analogen Verbindung **C**.⁶ Da das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in **4** bei der beabsichtigten Phosphormethylierung durch Methyljodid zur Bindung der Methylgruppe herangezogen würde, müßte die Lewis-Acidität des Phosphors derart hoch sein, daß eine intramolekulare $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination möglich wäre. Ein durch intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung stabilisiertes Spiro-Azoniumjodid konnte nicht isoliert werden. Man erhielt ausschließlich Verbindung **6**, die NMR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse eindeutig charakterisiert wurde.

Phospholidinhalogenide mit einem trivalenten Phosphoratom als Elektronenakzeptor sind bekannt.^{8-10,12,13,17} Sie entstehen durch Verdrängung eines am Phosphor gebundenen Halogenatoms als Anion und gleichzeitiger koordinativer Bindung des Donatoratoms an Phosphor. Gleiche Ergebnisse mit Phosphor(V) als Zentralatom konnten durch Umsetzung von Verbindungen des in der Einleitung genannten Typs C mit elementarem Halogen (Chlor, Brom, Iod) erzielt werden.⁶ Man erhielt spirocyclische Azoniumhalogenide **D**, wobei das spirocyclische System aus einem viergliedrigen N,N'-Dimethylharnstoffring und einem fünfgliedrigen N,N',N'-Trimethylethylendiaminring besteht (Abbildung 2).

Die Umsetzung von **4** mit elementarem Brom in Diethylether in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen und bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Änderung von Konzentration, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur) lieferte als Hauptprodukt jeweils Verbindung **7** (Schema 2), während das zu **D** analoge, spirocyclische Azoniumbromid **E** erwartet wurde. ³¹P-NMR-spektroskopisch wurden einige Nebenprodukte nachgewiesen, die aber durch Waschen des isolierten Feststoffes mit verschiedenen Lösungsmitteln weitestgehend abgetrennt werden konnten.

Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung unter Bildung der Spiroverbindung **E** wurde nicht beobachtet. Vermutlich sind sterische Gegebenheiten am Phosphoratom von **7** dafür verantwortlich, daß nicht das erwartete P-Brom-Azoniumbromid **E** entsteht. Die drei N-Methylgruppen und das phosphorgebundene Bromatom schirmen das Zentralatom Phosphor derart ab, daß eine intramolekulare $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination nicht erfolgt. Dazu trägt vermutlich der MeN-P-NMe -Winkel im sechsgliedrigen Anthranilamidring in **E** bei, der im Vergleich zum MeN-P-NMe -Winkel in **D** größer ist.^{4,18} Dadurch wird das Phos-

phoratom durch die NMe-Gruppen in **E** stärker abgeschirmt als in **D** und eine intramolekulare $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Koordination wird verhindert.

Verbindung **7** ist ein N-Brom-N,N-dimethylammonium-bromphosphoniumdibromid. Die für **7** vorgeschlagene Struktur (Gleichung (5), Schema 2) mit tetrakoordiniertem Phosphoratom wird NMR-spektroskopisch bestätigt. Die ^{31}P -NMR-Resonanz liegt mit δ 33.3 ppm im für tetrakoordinierten Phosphor typischen Bereich. Die ^1H -NMR-Resonanz der Protonen der Dimethylaminogruppierung ist gegenüber der der Ausgangsverbindung **4** zu tiefem Feld verschoben, hervorgerufen durch Addition eines Bromatoms unter Bildung eines brom(dimethyl)substituierten Azoniumkations. Die Bromaddition bewirkt eine elektronische Entschirmung des endständigen Stickstoffatoms der Trimethylethylendiamineinheit und erklärt die Verschiebung der ^1H -NMR-Resonanz. Die Bindung von Brom an das endständige Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung in **7** wurde IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen. Eine starke IR-Absorption bei 722 cm^{-1} bestätigt das Vorliegen einer N-Br-Bindung. Diese Absorption liegt in dem für N-Br-Bindungen typischen Bereich.^{18a,b}

Die Chemie von Phosphor(III)-Verbindungen mit Derivaten von Übergangsmetallen ist eingehend untersucht worden und es existiert eine kaum zu überblickende Vielzahl von Veröffentlichungen über phosphorhaltige Komplexe.¹⁹

Die Umsetzung von **4** mit Carbonylverbindungen der Übergangsmetalle Chrom und Molybdän sollte zeigen, ob das gleiche Koordinationsverhalten wie in Lit.²⁰ mit 2-[[2-(Dimethylamino)ethyl]methylamino]1,3,2-benzodioxaphosphol als Ligand beschrieben beobachtet wird. Das sechsgliedrige Ringsystem in **4** bedingt aufgrund seiner Substituenten eine höhere Elektrophilie des Phosphoratoms. Die Koordinationseigenschaften von **4** an Carbonylverbindungen des Chroms und des Molybdäns könnten möglicherweise zu den in Lit.²⁰ beschriebenen Verbindungen abweichende Ergebnisse liefern.

Zur Darstellung eines *cis*-disubstituierten Tetracarbonylkomplexes des Chroms wurde der Diolefinkomplex (Norbornadien)tetracarbonylchrom $[\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4]$ mit **4** in äquimolarem Verhältnis nach Gleichung (6) (Schema 2) umgesetzt. Das nach der Umsetzung isolierte Reaktionsprodukt **8** war identisch mit dem in Lit.²⁰ beschriebenen Chromtetracarbonylkomplex. Die Substitution des Norbornadiens (C_7H_8) erfolgte durch Koordination eines Ligandmoleküls **4** über das Phosphoratom und über das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe.

Trotz unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften am Phosphoratom von **4** und dem der zu **4** äquivalenten, in Lit.²⁰ beschriebenen brenzkatechylsubstituierten Phosphor(III)-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurde in beiden Fällen nach Umsetzung mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom ein vergleichbares Reaktionsprodukt isoliert. Die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse am Phosphoratom der Liganden haben keinen Einfluß auf die Koordinationseigenschaften dieser Verbindungen an Chrom(0).

Die vorgeschlagene Struktur von **8** wurde NMR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse nachgewiesen. Die Protonenresonanz der Me_2N -Gruppe ist mit δ 2.59 gegenüber der des freien Liganden **4** um 0.4 ppm zu tiefem Feld verschoben, bedingt durch die Entschirmung der Me_2N -Protonen aufgrund der Koordination des Stickstoffatoms an das Chromatom. Die Phosphorresonanz von **8** ist gegenüber der des freien Liganden **4** um 76 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän ist eine gute Ausgangssubstanz zur Darstellung von trisubstituierten Molybdäntricarbonylverbindungen.^{21,22} Die Umsetzung von Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän mit **4** im Molverhältnis 1:3 sollte zeigen, ob eine Koordination von drei Liganden **4** jeweils nur über das Phosphoratom erfolgt, oder ob das Cycloheptatrienmolekül durch nur zwei Moleküle **4** substituiert wird. Dabei würde ein Molekül **4** nur über das Phosphoratom an das Molybdän koordinieren und das zweite Molekül **4** sowohl über das Phosphoratom als auch über das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung, analog zu Verbindung **8**.

Die ¹H-NMR-Daten sprechen für die offenkettige Struktur des Phosphorliganden **4** im Komplex **9**. Die Protonen der Dimethylaminogruppierung absorbieren bei ähnlicher Frequenz wie die der Ausgangsverbindung **4** und es gibt keinen Hinweis auf eine intramolekulare Me₂N → Mo-Koordination. Die ³¹P-NMR-Resonanz von **9** ist gegenüber der des freien Liganden **4** stark tieffeldverschoben, bedingt durch die starke Entschirmung des Phosphors durch die koordinative P → Mo-Bindung. Die molekulare Zusammensetzung von **9** wurde zusätzlich durch eine Elementaranalyse bestätigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Lit.¹³ angegebenen.

Ausgangsverbindungen: Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: N,N'-Dimethylantranilamid (**1**),² N,N',N'-Trimethyl-N'-(trimethylsilyl)-ethylendiamin (**2**),⁷ Tetracarbonyl(norbornadien)chrom,²³ Tricarbonyl(cycloheptatrien) molybdän.²⁴

1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on (3): Zu 30.0 g (0.18 mol) **1** in 600 ml Toluol wurden 25.0 g (0.18 mol) Phosphortrichlorid gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan/Diethylether (Volumenverhältnis 1:9) umkristallisiert. Ausb. 32 g (77%), Schmp.: 100°C. ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 3.22 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 15.1 Hz], 3.28 [d, (CH₃)N-C(:O), ³J(PH) = 17.3 Hz], 6.80–8.30 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 32.32 [d, (CH₃)NP, ²J(PC) = 37.7 Hz], 35.31 [d, (CH₃)NC(:O), ²J(PC) = 42.0 Hz], 115.34–143.80 [6s, Aromaten-C], 163.07 [d, C(:O), ²J(PC) = 42 Hz]. —³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 128.60 (s) — EI-MS: m/z (%) = 228 (38) [M]⁺, 193 (100) [M-Cl]⁺, 134 (20) [PhC(:O)NMe]⁺, 136 (40) [C₆H₄NMe]⁺, 60 (40) [PNMe]⁺.

C₉H₁₀ClN₂OP (228.50) Ber. C 47.26 H 4.37 N 12.25 P 13.56

Gef. C 47.57 H 4.61 N 12.12 P 13.54

1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on (4): In 100 ml Dichlormethan wurden 11.42 g (0.05 mol) **3** vorgelegt und bei RT 8.7 g (0.05 mol) **2** zugetropft. Es wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde mit 50 ml Diethylether versetzt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und anschließend 2 h i. Vak. auf 50°C erhitzt, um eventuell vorhandene Reste der Ausgangsverbindung **2** zu entfernen. Man erhielt ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 12.5 g (85%).

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.19[s, (CH₃)₂N], 2.28 [m, CH₂CH₂], 2.43 [d, CH₂N(CH₃)P], ³J(PH) = 6.8], 3.05 [m, CH₂CH₂], 3.17 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 13.1], 3.20 [d, (CH₃)NC(:O), ³J(PH) = 12.0 Hz], 6.83 – 8.27 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 32.37 [d, (CH₃)NCH₂P, ²J(PC) = 36.8 Hz], 33.74 [d, N(CH₃)P, ²J(PC) = 10.6 Hz], 35.14 [d, (CH₃)NC(:O), ²J(PC) = 42.3 Hz], 45.00 [s, (CH₃)₂N], 48.48 [d, CH₂N(CH₃), ²J(PC) = 25.9], 57.67 [d, CH₂N(CH₃)₂, ³J(PC) = 3.0 Hz], 112.90 – 146.27 [6s, Aromaten-C], 164.24 [d, NC(:O), ²J(PC) = 8.1 Hz]. —³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 93.27 [s.]. — EI-MS: m/z (%) = 294 (2) [M]⁺, 236 (3), [M-CH₂NMe₂]⁺, 193 (100), [M-(Me)N(CH₂)₂N(Me)₂]⁺, 134 (20), [C₆H₅C(:O)NMe]⁺, 58 (56), [Me₂NCH₂]⁺.

$C_{14}H_{23}N_4OP$ (294.33) Ber. C 57.13 H 7.88 N 19.04

Gef. C 57.18 H 7.70 N 18.97

1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-2-thio-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on (5): In 50 ml Dichlormethan wurden 23.5 g (0.08 mol) **4** und 2.6 g (0.08 mol) Schwefelblüte 1 h bei RT gerührt und anschließend 2 h auf 40°C erhitzt. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert und der Rückstand mit 30 ml Diethylether versetzt. Die Lösung wurde filtriert und 1 d bei -30°C aufbewahrt. Es wurde erneut filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Diethylether befreit. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das als Verbindung **5** charakterisiert wurde. Ausb. 18.5 g (71%), Sdp. > 110°C/0.02 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.16 [s, (CH₃)₂N], 2.41 [m, CH₂CH₂], 2.62 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 11.1 Hz], 3.04 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 10.7 Hz], 3.07 [d, (CH₃)NC(:O), ³J(PH) = 9.3 Hz], 3.35 [m, CH₂CH₂], 6.89–8.09 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 27.63 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 6.3 Hz], 29.93 [d, N(CH₃)P, ²J(PC) = 6.4 Hz], 33.32 [d, (CH₃)NC(:O), ²J(PC) = 2.7 Hz], 45.34 [s, (CH₃)₂N], 47.50 [d, CH₂N(CH₃), ²J(PC) = 7.3 Hz], 57.32 [d, CH₂N(CH₃)₂, ³J(PC) = 2.9 Hz], 113.43 – 142.54 [6s, Aromaten-C], 163.67 [d, NC(:O), ²J(PC) = 2.3 Hz]. —³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 68.89 [s]. —EI-MS: *m/z* (%) = 326 (4) [M]⁺, 225 (10) [M-Me₂NCH₂CH₂N(Me)]⁺, 168 (16) [C₆H₄N(Me)PS]⁺, 58 (100) [Me₂NCH₂]⁺.

$C_{14}H_{23}N_4OPS$ (326.38) Ber. C 51.52 H 7.10 N 17.16

Gef. C 51.48 H 7.02 N 16.95

1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N,N-trimethylammonium)-ethylmethylamino]-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on-iodid (6): Zu 2.35 g (0.008 mol) **4** in 100 ml Diethylether wurden bei -20°C 1.14 g (0.008 mol) Methyljodid in 20 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Der während des Zutropfens ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb.: 2.8 g (80%), Schmp.: 130°C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN, 200.1 MHz): δ = 2.38 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 6.7 Hz], 3.01 [s, (CH₃)₃N⁺], 3.07 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 12.3 Hz], 3.15 [d, (CH₃)NC(:O), ³J(PH) = 13.5 Hz], 3.29 [m, CH₂CH₂], 6.92–8.07 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CD₃CN, 50.3 MHz): δ = 29.03 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 6.5 Hz], 31.57 [d, N(CH₃)P, ²J(PC) = 7.2 Hz], 36.04 [s, (CH₃)NC(:O)], 46.48 [s, CH₂N(CH₃)₃], 54.70 [s, (CH₃)₃N⁺], 65.49 [d, CH₂N(CH₃), ²J(PC) = 5.7 Hz], 115.15–143.03 [6s, Aromaten-C], 163.92 [d, C(:O), ²J(PC) = 2.2 Hz]. —³¹P-NMR (CD₃CN, 81.0 MHz): δ = 5.47 [s].

$C_{15}H_{26}IN_4OP$ (436.25) Ber. C 41.29 H 6.00 N 12.84

Gef. C 41.17 H 6.35 N 12.61

1,3-Dimethyl-2-bromo-2-[2-(N-bromo-N,N-dimethylammonium)-ethylmethylamino]-1,3,2-benzodiazaphosphonium-4-on-dibromid (7): Zu einer Lösung von 2.94 g (0.01 mol) **4** in 100 ml Diethylether wurde bei RT eine Mischung von elementarem Brom (ca. 3.2 g, ca. 0.02 mol) in Diethylether (Volumenverhältnis 1:10) getropft, bis sich die zutropfende etherische Bromlösung nicht mehr entfärbte. Dabei fiel kontinuierlich ein fast weißer Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein schwach gelber Feststoff isoliert. Ausbeute: 4.8 g (78%), Schmp.: 85°C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN, 200.1 MHz): δ = 2.80 [s, Br(CH₃)₂N⁺], 2.72 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 20.6 Hz], 3.26 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 11.8 Hz], 3.39 [d, (CH₃)NC(:O), ³J(PH) = 13.6 Hz], 3.08–3.21 [m, CH₂CH₂], 7.39–8.21 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CD₃CN, 50.3 MHz): δ = 30.08 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 4.5 Hz], 32.98 [d, N(CH₃)P, ²J(PC) = 4.0 Hz], 37.82 [d, (CH₃)NC(:O), ²J(PC) = 3.8 Hz], 43.40 [s, Br(CH₃)₂N⁺], 46.54 [d, CH₂N(CH₃), ²J(PC) = 5.7 Hz], 53.56 [d, CH₂Br(CH₃)₂N⁺, ³J(PC) = 3.7 Hz], 124.35–139.76 [6s, Aromaten-C], 161.71 [d, C(:O), ²J(PC) = 2.2 Hz]. —³¹P-NMR (CD₃CN, 81.0 MHz): δ = 33.33 [s]. IR (Nujol): ν (N-Br) = 722 cm⁻¹.

$C_{14}H_{23}Br_4N_4OP$ (613.95) Ber. C 27.39 H 3.78 N 9.13

Gef. C 28.21 H 4.43 N 8.92

Chrom(0)tetracarbonylkomplex von 1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on (**8**): Eine Lösung von 0.9 g (3.52 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom und 1.04 g (3.52 mmol) **4** in 15 ml Dichlormethan wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert und der Rückstand in 20 ml Petroether (40/60) suspendiert. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt, der Feststoff abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 ml Petroether (40/60) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.9 g (56%). Schmp.: 125°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.59 [s, (CH₃)₂N], 2.74 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 4.9 Hz], 3.09 [d, (CH₃)NP, ³J(PH) = 9.7 Hz], 3.17 [d, (CH₃)NC(:O), ³J(PH) = 8.1 Hz], 2.95–3.45 [m, CH₂CH₂, teilweise verdeckt], 6.89–8.00 [m, C₆H₄]. —¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 29.00 [d, CH₂N(CH₃)P,

$^2\text{J}(\text{PC}) = 9.2 \text{ Hz}$, 31.28 [d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 10.0 \text{ Hz}$], 35.35 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 8.2 \text{ Hz}$], 49.04 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 21.8 \text{ Hz}$], 58.30 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 19.9 \text{ Hz}$], 68.02 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 7.7 \text{ Hz}$], 113.69–133.68 [5s, Aromaten-C], 164.78 [d, $\text{C}(\text{O})$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 4.9 \text{ Hz}$], 216.20–222.57 [3d, $\text{Cr}(\text{CO})$]. — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 169.01$ [s]. —EI-MS: m/z (%) 374 (10) [$\text{M}-3 \text{ CO}$] $^+$, 346 (36) [$\text{M}-4 \text{ CO}$] $^+$, 193 (100) [Ligand **4**— $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})$] $^+$, 136 (20) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{P}$] $^+$, 58 (82) [Me_2NCH_2] $^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{CrN}_4\text{O}_5\text{P}$ (458.37) Ber. C 47.17 H 5.06 N 12.22

Gef. C 47.39 H 5.31 N 12.16

Molybdän(0)tricarbonylkomplex von 1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on 4, (9): Eine Lösung von 0.43 g (1.58 mmol) Tricarbonyl(cycloheptatrien)molybdän und 1.40 g (4.78 mmol) **4** in 10 ml Dichlormethan wurde 16 h bei RT gerührt. Anschließend wurden Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert und der Rückstand in 20 ml Diethylether suspendiert. Die Suspension wurde 1 h bei RT gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Eine Fällung des Feststoffes mit Petrolether (40/60) gelang nicht. Ausbeute: 0.8 g (48%). Schmp.: 126°C (Zers.).

^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): $\delta = 2.72$ [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 2.74 [s, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$], 3.03 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 10.1 \text{ Hz}$], 3.13 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 8.5 \text{ Hz}$], 2.90–3.60 [m, CH_2CH_2 , teilweise überdeckt], 6.80–8.20 [m, C_6H_4]. — ^{13}C -NMR (CD_3CN , 50.3 MHz): $\delta = 28.19$ [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 6.0 \text{ Hz}$], 31.07 [2d, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 7.1 \text{ Hz}$], 45.10 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 75.98 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$], 76.08 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 1.4 \text{ Hz}$], 113.56–134.87 [6s, C_6H_4], 163.16 [d, $\text{C}(\text{O})$, $^2\text{J}(\text{PC}) = 3.5 \text{ Hz}$]. — ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 150.82$ [s].

$\text{C}_{45}\text{H}_{69}\text{MoN}_{12}\text{O}_6\text{P}_3$ (1062.98) Ber. C 50.85 H 6.54 N 15.81

Gef. C 50.37 H 6.41 N 15.55

DANK

Den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe gedankt. I. N. dankt dem Arbeitsamt Braunschweig für eine ABM-Stelle.

LITERATUR

1. Dr. Herbert Bestian zum 80. Geburtstag gewidmet.
2. G. M. Coppola und R. I. Mansukhani, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 1169 (1978).
3. G. M. Coppola, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 897 (1979).
4. R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, **1989**, 618.
5. F. G. Mann, "The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth," 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York, N.Y., (1970).
6. Th. Kaukorat und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 481 (1989).
7. R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 282 (1985).
8. G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus & Sulfur*, **28**, 327 (1986).
9. W. Becker und R. Schmutzler, *Phosphorus & Sulfur*, **36**, 231 (1988).
10. W. Becker, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **42**, 21 (1989).
11. Th. Kaukorat und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **44b**, 481 (1989).
12. W. Becker, D. Schomburg, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, **49/50**, 109 (1990).
13. W. Becker, P. G. Jones, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 1759 (1990).
14. L. Maier, "Tertiary Phosphine Sulfides, Selenides and Tellurides," in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. **4**, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972), S. 1 ff.
15. H. Heydt und M. Regitz, "Tertiäre Phosphanoxide, -sulfide, -selenide, -telluride und -imide," in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. E II (Organische Phosphorverbindungen); Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, (1982), S. 1 ff.
16. R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry," Academic Press, London, (1965), S. 172 f.
17. M. I. Kabachnik und T. Ya. Medved, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1966**, 1312.
18. J. Breker, P. G. Jones, D. Stalke und R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **100**, 1620 (1988). (a) O. E.

- Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2461 (1964). (b) O. E. Milligan und M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2838 (1964).
19. O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.*, **9**, 1 (1977).
 20. T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **125**, 301 (1992).
 21. E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2323.
 22. H. J. Dauben und H. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5570 (1958).
 23. M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2037.
 24. F. A. Cotton, J. A. McCleverty und J. E. White, *Inorg. Synth.*, **9**, 121 (1967).