

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>

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-CHLORETHYLSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINANONEN

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

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

To cite this Article Neda, Ion , Kaukorat, Thomas and Schmutzler, Reinhard(1993) 'DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-CHLORETHYLSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINANONEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 84: 1, 205 – 216

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034333

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034333>

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.

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-CHLORETHYLSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINANONEN

ION NEDA, THOMAS KAUKORAT und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

(Received July 29, 1993; in final form August 10, 1993)

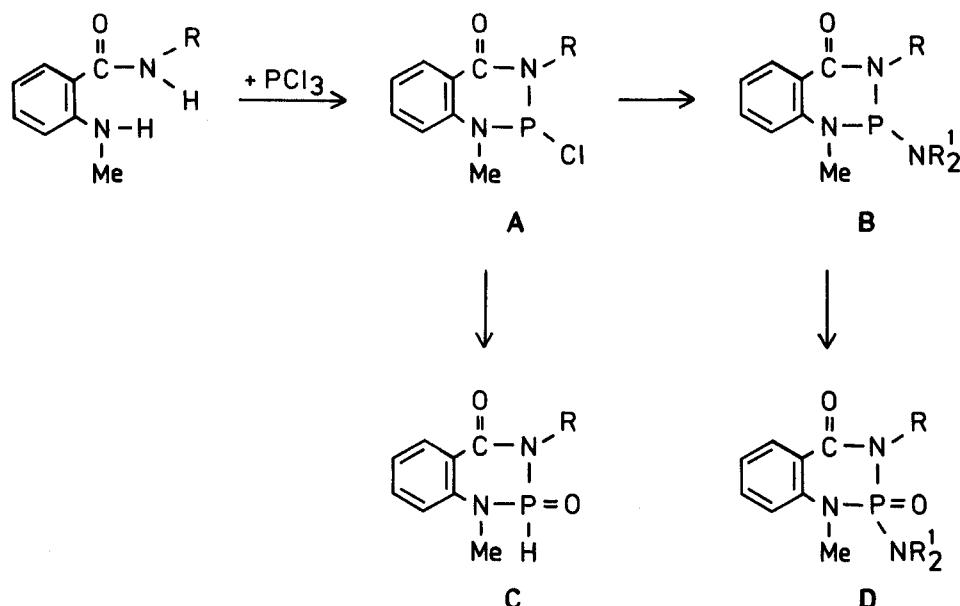
The reaction of N-methylisatoic anhydride **1** with isopropylamine furnished the N-isopropyl-N'-methyl-substituted anthranilic acid amide **2**. Its reaction with phosphorus trichloride led to the P-chlorobenzodiazaphosphorinanone **3**. **3** and two further P-chlorobenzodiazaphosphorinanones, **5** and **7**, were allowed to react with the amine derivatives, bis(2-chloroethyl)amine hydrochloride, 2-chloroethylamine hydrochloride, and dimethylaminotrimethylsilane, forming the corresponding P(III)-amino derivatives, **4**, **6** and **8**. Reaction of **8** with elemental sulfur yielded the thiobenzodiazaphosphorinanone **9**. Careful hydrolysis of the P-chlorobenzodiazaphosphorinanones **3** and **7** gave rise to compounds **10** and **11**, involving the P(O)H grouping. The oxidation of **6**, **12** and **13** to the 2-oxo-benzodiazaphosphorinanones **14**–**16** was effected in two ways: Aqueous hydrogen peroxide as well as the hydrogen peroxide-urea 1:1 adduct as the oxidizing agent furnished the corresponding $\lambda^4P(V)$ derivatives **14**–**16** in good yield. A discussion of the n.m.r. spectroscopic and mass spectrometric data for all compounds is presented.

Key words: 1,3,2-Benzodiazaphosphorinanones; 2-chloroethyl substituent; oxidation; hydrolysis.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von N,N'-substituierten Anthranilamiden mit Phosphortrichlorid wurde erstmals von Coppola *et al.* beschrieben.¹ Stickstoffsubstituierte Chlorbenzodiazaphosphorinanone mit dreifach koordiniertem Phosphor des Typs A (Schema I) wurden dabei nur als Zwischenprodukte postuliert, konnten aber nicht isoliert werden. In der Folgezeit wurde über Derivate dieses heterocyclischen Systems nur wenig berichtet.^{2–4} Nach der Darstellung des 2-chlorsubstituierten N,N'-Dimethyldiazaphosphorinanons (**A**, R = Me)⁵ wurden, ausgehend von dieser Verbindung, einige Substitutions- und Oxidationsreaktionen am Phosphoratom durchgeführt.^{5–8}

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung weiterer stickstoffsubstituierter Verbindungen des Typs **B** sowie einiger Oxidationsprodukte des Typs **C** und **D** (Schema I). Die Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen und am Phosphoratom des heterocyclischen Ringsystems in **A** bietet ein großes Potential zur Darstellung neuer phosphorsubstituierter N,N'-Dialkylbenzodiazaphosphorinanone. Aufgrund der bekannten cytostatischen Wirkung von alkylierenden Verbindungen mit β -ständigem Chloratom erschien die Darstellung neuer 2-chlorethylsubstituierter Diazaphosphorinane von besonderem Interesse.^{9–11}



$\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, 2-Chlorethyl}$

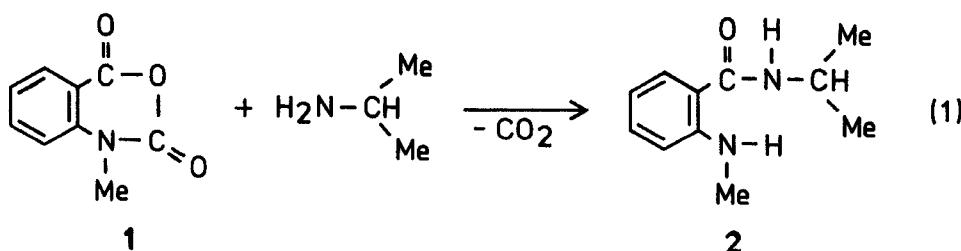
$\text{R}' = \text{Alkyl, 2-Chlorethyl}$

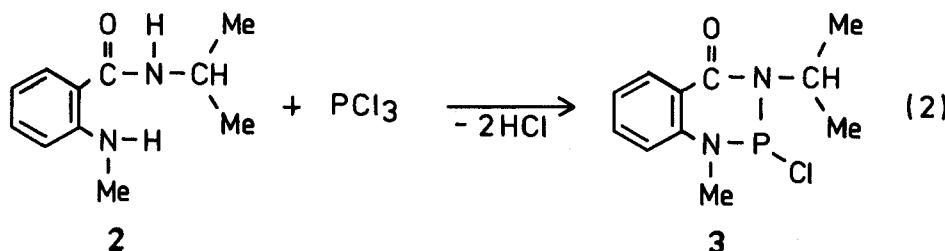
SCHEMA I Symmetrisch und unsymmetrisch an Stickstoff substituierte Anthranilamide; Chlorbenzodiazaphosphorinanone (**A**) und deren Derivate (**B**, **C**, **D**).

DISKUSSION

Darstellung von 2

Eine einfache Methode der Darstellung von Anthranilamiden ist die Umsetzung von Isatinsäureanhydrid **1** mit Aminen.¹² Durch Umsetzung von **1** mit Isopropylamin wurde nach Gleichung (1) in guten Ausbeuten N-Methyl-N'-isopropylanthranilamid **2** synthetisiert. Der Reaktionsverlauf konnte an der einsetzenden Gasentwicklung (CO_2) gut verfolgt werden. Mit der Bildung von **2** wurde ein weiteres Derivat der Anthranilsäure zugänglich, aus dem durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid ein neues Chlorbenzodiazaphosphorinanon **3** mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen dargestellt wurde (Gleichung (2)):





Darstellung von 3

Die Umsetzung von 2 mit Phosphortrichlorid erfolgte ohne Zugabe einer Hilfsbase. Aufgrund der geringen Basizität der Stickstoffatome in 3 wurde die Bildung eines Hydrochlorids durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Stickstoffatome nicht beobachtet. Der entstehende Chlorwasserstoff wurde während der Reaktion durch Kochen aus der Reaktionslösung ausgetrieben.

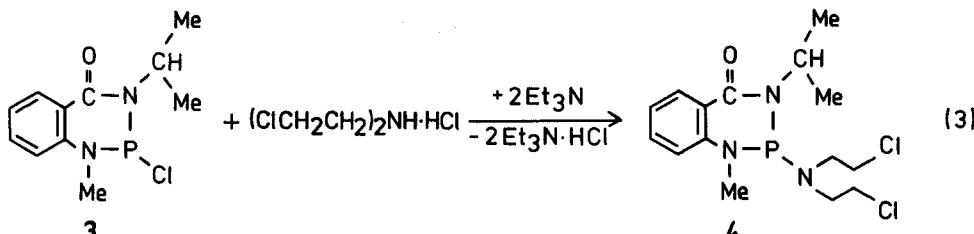
Im Gegensatz zu 2 werden für 3 ^1H NMR-spektroskopisch zwei Signale für die Methylgruppen des Isopropylrestes beobachtet, die durch $^3J(\text{HH})$ -Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Dieses Phänomen wird in allen nachfolgend beschriebenen Verbindungen beobachtet, in denen das den Isopropylrest tragende Stickstoffatom in den sechsgliedrigen Heterocyclus des Benzodiazaphosphorinan-Ringsystems eingebunden ist. Vermutlich ist in diesen Fällen die freie Drehbarkeit um die $\text{N}-\text{CHMe}_2$ -Achse derart eingeschränkt, daß die zwei Methylgruppen des Isopropylrestes magnetisch unterscheidbar werden.

Eine $^3J(\text{PH})$ - bzw. $^3J(\text{HH})$ -Kopplung der Protonen der Isopropylgruppierung wird ^1H NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

Die ^{13}C NMR-Resonanzen von 3 liegen im üblichen Verschiebungsbereich und zeigen keine Besonderheiten. Das aromatische Ringsystem in 3 liefert ^{13}C NMR-spektroskopisch sechs unterschiedliche Resonanzsignale bei tiefem Feld, die aufgrund ihrer $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, der $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten und durch Heranziehung eines DEPT-NMR-Spektrums den einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können (siehe Experimenteller Teil).

Darstellung von 4

Die Darstellung von 4 erfolgte durch Umsetzung von 3 mit Bis(2-chlorethyl)aminhydrochlorid nach Gleichung (3):

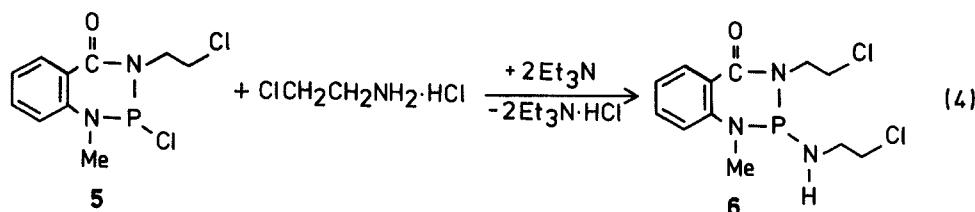


Da Bis(2-chlorethyl)amin bei Raumtemperatur instabil ist, mußte das Hydrochlorid-Derivat eingesetzt werden, wobei durch langsame Zugabe von Triethylamin

während der Umsetzung Bis(2-chlorethyl)amin freigesetzt wurde und mit **3** reagierte. Verbindung **4** konnte durch Extraktion mit Diethylether leicht vom Nebenprodukt Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und in guter Ausbeute isoliert werden. Im Vergleich zu **3** zeigt **4** eine deutliche Hochfeldverschiebung der ^{31}P NMR-Resonanz. Weiterhin werden im ^{13}C NMR-Spektrum von **4** zwei unterschiedliche Resonanzen für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen des Isopropylsubstituenten beobachtet, die durch Kopplung mit ^{31}P in Dubletts aufgespalten sind. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der 2-Chlorethylgruppierung können aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und der Größe der $^2J(\text{PC})$ - bzw. $^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten zugeordnet werden.

Darstellung von **6**

Das 2-chlorsubstituierte Benzodiazaphosphorinanon **5**, das statt der Isopropylgruppierung wie in **3** den 2-Chlorethylrest trägt, wurde vor kurzem beschrieben.⁶ Die Umsetzung von **5** mit 2-Chlorethylaminhydrochlorid erfolgte analog zur Darstellung von **4** nach Gleichung (4):

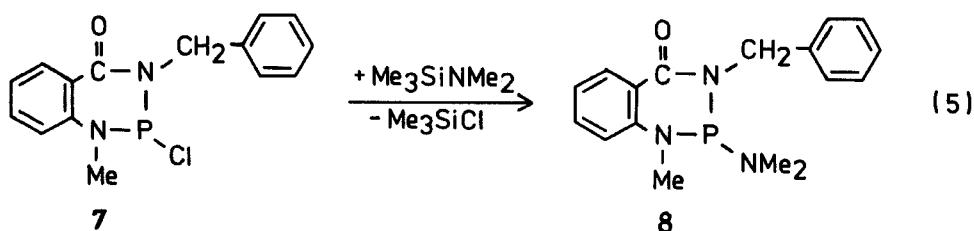


Das isolierte Reaktionsprodukt **6** zeigt ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften wie **4**. Da sich die zwei 2-Chlorethylgruppierungen im Molekül von **6** durch die unterschiedliche chemische Umgebung der Stickstoffatome, an die sie gebunden sind, leicht unterscheiden, kann im Gegensatz zu **4** eine Zuordnung der ^1H und ^{13}C NMR-Resonanzen der einzelnen CH_2 -Gruppierungen erfolgen (siehe Experimenteller Teil).

Der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert im NMR-Spektrum von **6** ist erwartungsgemäß dem von **4** sehr ähnlich und liegt in dem für Phosphor(III)-Verbindungen typischen Bereich.

Darstellung von **8**

Verbindung **7** stellt ein weiteres Chlorbenzodiazaphosphorinanon dar, das aus N-Benzyl-N'-methylanthranilamid und Phosphortrichlorid licht gebildet wird.¹³ Die Umsetzung von **7** mit Dimethylaminotrimethylsilan lieferte unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan nach Gleichung (5) Verbindung **8**:



Die Reaktion verlief nahezu quantitativ. Mit **8** wurde eine weitere Phosphor(III)-Verbindung isoliert, in der Phosphor als Ringbestandteil wie in **4** und **6** von drei Stickstoffatomen umgeben ist.

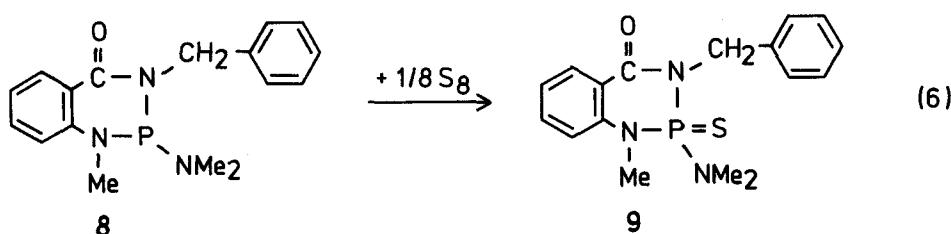
Da die aromatischen Protonen der Benzylgruppierung von **8** im ^1H NMR-Spektrum bei tiefem Feld absorbieren und die ^1H NMR-Resonanz der Dimethylaminongruppierung durch Kopplung mit ^{31}P nur eine Dublettaufspaltung erfährt, vereinfacht sich das Protonenspektrum von **8** gegenüber den Spektren von **4** und **6**. Die Protonen der CH_2 -Gruppierung zeigen aufgrund ihres diastereotopen Charakters zwei Signale, die dicht beieinander liegen und nicht vollständig aufgelöst werden können.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **8** können zehn Signale bei tiefem Feld den Kohlenstoffatomen der zwei aromatischen Ringe zugeordnet werden (siehe Experimenteller Teil). Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich der erhaltenen Daten mit denen von **4** und **6** unter Berücksichtigung von $\delta(^{13}\text{C})$, Größe der $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten und Vergleich mit ^{13}C DEPT-NMR-Spektren, die primäre und tertiäre Kohlenstoffatome von sekundären und quartären Kohlenstoffatomen unterscheidbar werden lassen.

Die Oxidation von $\lambda^3\text{P}(\text{III})$ -Verbindungen zu $\lambda^4\text{P}(\text{V})$ -Derivaten hat entscheidenden Einfluß auf $\delta(^{31}\text{P})$ und die Größe der $^nJ(\text{PH})$ - und $^nJ(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten. Diese Auswirkungen sollen im Folgenden untersucht werden.

Darstellung von **9**

Die Umsetzung von **8** mit Schwefelblüte nach Gleichung (6) erfolgte nach bekanntem Verfahren^{14,15}:



Der Vergleich der ^1H NMR-spektroskopischen Daten von **9** mit denen des Eduktmoleküls **8** zeigt bei ähnlichem $\delta(^1\text{H})$ -Wert der Me_2N - und der $\text{N}(\text{Me})\text{P}$ -Protonen eine auffällige Änderung der $^3J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten um ca. 3 Hz. Die zwei Signale der Methylengruppierung in **9** zeigen, im Gegensatz zu denen in **8**, ein deutlicheres Aufspaltungsmuster, wobei ein Dublett von Doublets ($^2J(\text{HH})$ - und $^3J(\text{PH})$ -Kopplung) und ein Pseudotriplett (nicht aufgelöstes Dublett von Doublets) beobachtet werden.

In den ^{13}C NMR-Spektren erscheinen bei etwa gleichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten der Resonanzen im aliphatischen Bereich von **8** und **9** die $^nJ(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten in **9** um ein Vielfaches kleiner als die entsprechenden Werte in **8**. Dieser Effekt ist vermutlich auf die verminderte Elektronendichte am Phosphor zurückzuführen, da das freie Elektronenpaar in **8** zur Bindung des Schwefels unter Bildung von **9** herangezogen wird. Die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante des Carbonylkohlenstoff-

atoms in **9** ist ebenfalls deutlich kleiner als die in **8**. Das Ringatom C2 zeigt für die Schwefelverbindung **9** keine $^2J(\text{PC})$ -Kopplung mehr (vgl. Abbildung 1 und Experimenteller Teil).

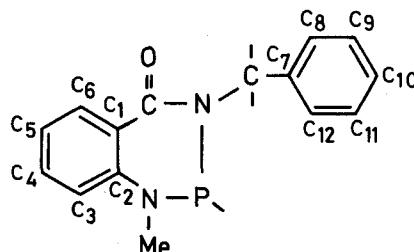
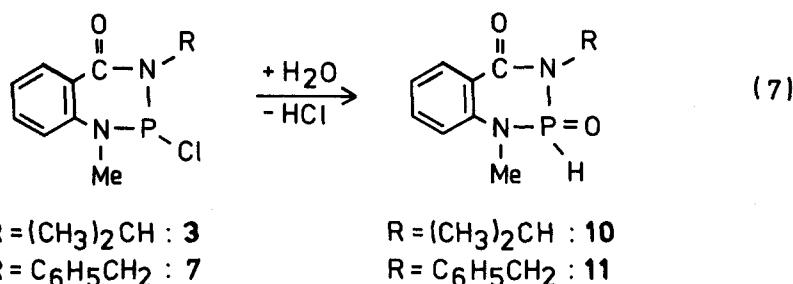


ABBILDUNG 1 Numerierungsschema für die Zuordnung der ^{13}C NMR-Resonanzen.

Darstellung von **10** und **11**

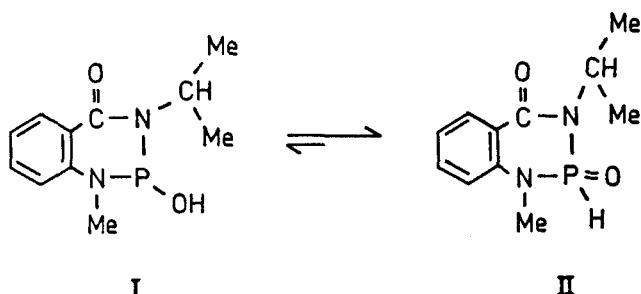
Das 5,6-Benzo-1,3,2-diazaphosphorinanone-Ringsystem ($\text{R} = 2\text{-Chlorethyl}$) wie in **10** und **11** wurde von Coppola² durch Umsetzung des entsprechenden Anthranilamids mit Phosphortrichlorid erhalten. Durch Umsetzung von **3** und **7** mit Wasser in stark verdünnter Lösung wurden die am Stickstoff unsymmetrisch substituierten 1,3,2-Benzodiazaphosphorinanone **10** und **11** gebildet (Gl. (7)).



Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff wurde durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat abgefangen. Dadurch wurde eine Spaltung von Phosphor-Stickstoff-Bindungen (unter Bildung von Zersetzungprodukten) unterbunden. Verbindung **10** konnte nur als öliges Produkt isoliert werden, während **11** einen farblosen Feststoff darstellt.

Die ^1H NMR-spektroskopischen Daten für **10** ähneln denen von **9**. Zusätzlich wird eine Resonanz für das phosphorständige Proton bei tiefem Feld ($\delta 7.79$, $^1J(\text{PH})$ 646 Hz) beobachtet. Die Werte von $\delta(^1\text{H})$ und $^1J(\text{PH})$ liegen in den erwarteten Bereichen.¹⁶ Diese Daten und der $\delta(\text{P})$ -Wert von **10** mit $\delta 0.22$ sprechen für das Vorliegen von **10** in Form II, nicht als POH-Tautomer I (Schema II).

Ähnlich den NMR-spektroskopischen Daten von **10** sind die für **11**. Die unterschiedlichen Substituenten an einem der Stickstoffatome in den Produkten **10** und **11** haben keinen Einfluß auf ihr magnetisches Verhalten. Die Werte von $\delta(^1\text{H})$ und $^1J(\text{PH})$ bzw. $^1J(\text{PC})$ liegen für **10** und **11** in ähnlichen Bereichen. Auffällig ist



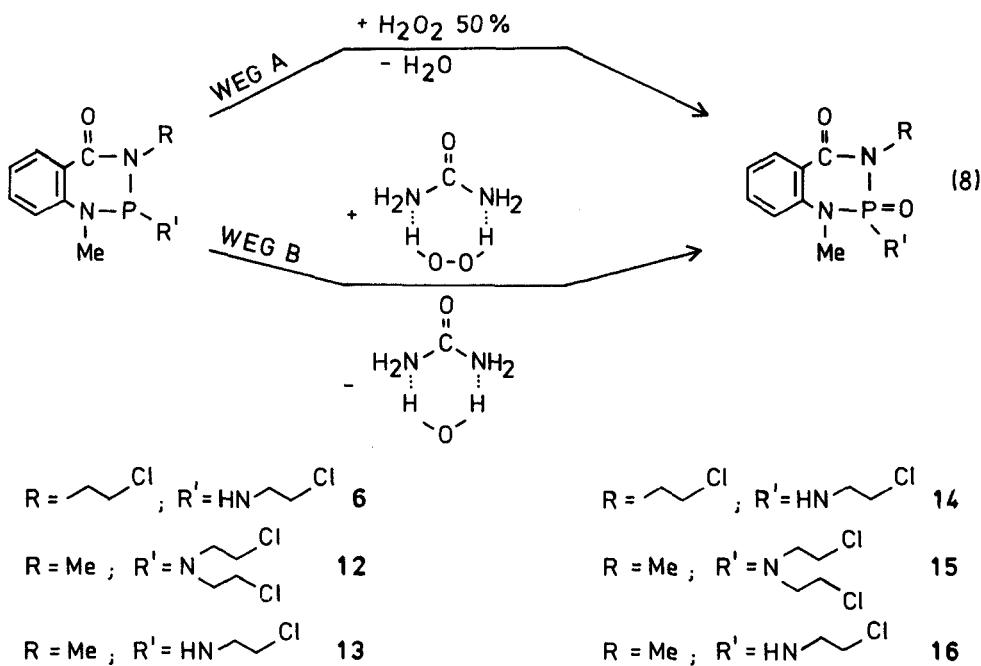
SCHEMA II Gleichgewicht der 2H-1,3,2-Benzodiazaphosphinanone

wiederum die starke Verkleinerung der $J(\text{PC})$ -Werte von **10** und **11**, verglichen mit denen der Eduktmoleküle **3** und **7**, wie dies schon für **9** beschrieben wurde.

Für die hohe Stabilität der Verbindungen **10** und **11** sprechen die massenspektrometrischen Daten. Während für **10** das Molekülion mit hoher Intensität (66%) beobachtet wird, stellt es bei **11** sogar den Basispeak (100%) dar.

Darstellung von 14 bis 16

Die Oxidation von Phosphor(III)-Verbindungen zu Phosphorylsystemen durch wäßrige Wasserstoffperoxidlösung ist bekannt.^{17,18} Ein weiteres dafür eingesetztes Reagenz ist das Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{:O}) \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Im ersten Fall erfolgt die Reaktion in wäßrigem Medium, während im zweiten Fall ein wasserfreier Verlauf gewährleistet ist. Die Verbindungen **6**, **12** und **13** wurden nach Gleichung (8) sowohl mit wäßriger H_2O_2 -Lösung (Weg A) als auch mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt (Weg B) umgesetzt:



In allen Fällen wurden die erwarteten Phosphorylverbindungen **14** bis **16** isoliert. Die Ausbeuten der Umsetzungen nach Weg B sind in allen drei beschriebenen Fällen etwas höher als die nach Weg A.

Die Anwesenheit von Wasser (Weg A) scheint auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluß zu haben. Es wurden ^{31}P NMR-spektroskopisch keine Resonanzen beobachtet, die auf Zersetzungspprodukte auf Grund von Hydrolysereaktionen hindeuteten. Die $\delta(^1\text{H})$ -Werte von **14** bis **16** ähneln einander und liegen im erwarteten Bereich. Die Resonanzen der Methylenprotonen des 2-Chloretthylliganden können jeweils getrennt beobachtet werden. Die β -ständigen Protonen zeigen als Resonanz ein Triplet mit einer typischen $^3J(\text{HH})$ -Kopplungskonstanten von ca. 11 Hz. Die α -ständigen Methylenprotonen zeigen durch $^3J(\text{HH})$ - und $^3J(\text{PH})$ -Kopplung als Resonanz ein Multiplett. Gleiches Verhalten zeigen die Protonen des aromatischen Rings. Es werden jeweils vier Signale registriert, die durch HH- und PH-Kopplung in Multipletts aufgespalten sind.

Die ^{13}C -NMR-Resonanzen für **14** bis **16** liegen in den typischen Bereichen. Für die zum Phosphoratom β -ständigen Kohlenstoffatome werden charakteristische $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten beobachtet (siehe Experimenteller Teil). $^3J(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten werden nicht beobachtet.

Massenspektrometrisch wird für **14** bis **16** das Molekülion in hoher Intensität beobachtet. Alle Massenzahlen mit einer Intensität größer als 20% können charakteristischen Fragmenten zugeordnet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details zur NMR-Spektroskopie entsprechen den in Literatur 19 angegebenen.

Ausgangsverbindungen: 5,6-Benzo-3-(2-chloretethyl)-2-chlor-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on⁶ 5; 5,6-Benzo-3-benzyl-2-chlor-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on,¹³ 7; Dimethylaminotrimethylsilan.²⁰ Folgende Verbindungen waren käuflich erhältlich: 2-Chloretethylaminohydrochlorid, Bis(2-chloretethyl)aminohydrochlorid, N-Methylisatinsäureanhydrid (Fa. Janssen Chimica); Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt, Isopropylamin (Fa. E. Merck, Darmstadt). Betr. Ringnummerierung in den ^{13}C NMR-Spektren vgl. Abb. 1.

Darstellung von N-Isopropyl-N'-methylantranilamid 2. Einer Lösung von 53.1 g (0.3 mol) **1** in 500 ml Dioxan wurden bei RT 26.6 g (0.45 mol) Isopropylamin binnen 1 h zugetropft. Die Reaktion verlief exotherm; die Vorlage wurde deshalb mit Eiswasser auf ca. 25–30°C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h bei RT gerührt, die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel anschließend i. V. abgezogen. Der Rückstand wurde in 500 ml Diethylether gelöst und bei –30°C zur Kristallisation gebracht.

Fp.: 114°C; Ausbeute: 48.9 g (85%).

^1H NMR-Spektrum in CDCl_3 (200.1 MHz) δ : 1.23 (d, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{HH}) = 6.58$ Hz); 2.83 (s, CH_3N); 4.20 (sept, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{HH}) = 6.55$ Hz); 5.89 (s, br, HNCH_3); 6.58 und 7.27 (2m, C_6H_4); 7.41 (s, br, $\text{C}(:\text{O})\text{NH}$). – ^{13}C NMR-Spektrum in CDCl_3 (50.3 MHz) δ : 22.77 (s, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$); 29.63 (s, NC_3); 41.39 (s, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$); 111.00 (s, Aromaten-C3); 114.41 (s, Aromaten-C1); 115.61 (s, Aromaten-C4); 127.02 (s, Aromaten-C5); 132.55 (s, Aromaten-C6); 150.40 (s, Aromaten-C2); 168.12 (s, C(:O)). – EI-MS: m/z (%) 192 (100) [$\text{M}]^+$, 134 (48) [$\text{M} - \text{N}(\text{H})\text{CHMe}_2]^+$, 104 (56) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 76 (24) [$\text{C}_6\text{H}_4]$ $^+$, 58 (18) [$\text{N}(\text{H})\text{CHMe}_2]$ $^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (192.26) Gef. C 68.64 H 8.33 N 14.49
Ber. C 68.72 H 8.39 N 14.57

Darstellung von 5,6-Benzo-2-chlor-3-isopropyl-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 3. Zu 57.0 g (0.3 mol) **2** in 800 ml Toluol wurden bei RT 40.8 g (0.3 mol) Phosphortrichlorid während 30 min getropft. Anschließend wurde 5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel und allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand (roter Feststoff) i. V. getrocknet.

Fp.: 58°C; Ausbeute: 57.6 g (75%)

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 1.46 und 1.49 (2d, HC(CH₃)₂, ³J(HH) = 6.23 und 6.32 Hz); 3.30 (d, NCH₃, ³J(PH) = 18.17 Hz); 4.83 (sept, HCC(CH₃)₂, ³J(HH) = 6.28 Hz); 6.99, 7.19, 7.58, 8.25 (4m, C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 21.26 (d, HC(CH₃)₂, ³J(PC) = 14.03 Hz); 22.75 (d, HC(CH₃)₂, ³J(PC) = 10.57 Hz); 35.92 (d, NCH₃, ³J(PC) = 43.34 Hz); 48.49 (d, HC(CH₃)₂, ³J(PC) = 27.00 Hz); 115.19 (d, Aromaten-C₃, ³J(PC) = 2.07 Hz); 120.07 (s, Aromaten-C₁); 122.41 (s, Aromaten-C₄); 130.63 (s, Aromaten-C₅); 133.89 (s, Aromaten-C₆); 143.31 (d, Aromaten-C₂, ²J(PC) = 8.40 Hz); 162.61 (d, C(:O), ²J(PC) = 6.29 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 122.41 (s). - EI-MS: m/z (%) 256 (8) [M]⁺, 238 (80) [C₆H₄C(:O)N(CHMe₂)NMeP(:O)H]⁺, 196 (100) [C₆H₄C(:O)NMeNP(:O)H]⁺, 105 (40) [C₆H₄NMe]⁺, 92 (34) [C₆H₄NH₂]⁺, 76 (36) [C₆H₄]⁺.

C₁₁H₁₄ClN₂OP (256.65) Gef. C 51.97 H 5.75 N 10.95
Ber. C 51.48 H 5.50 N 10.91

Darstellung von 5,6-Benzo-2-{bis(2-chlorethyl)}amino-3-isopropyl-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 4. Zu einer Lösung von 7.10 g (27.6 mmol) **3** in 200 ml Dichlormethan wurden 4.92 g (27.6 mmol) festes Bis(2-chlorethyl)aminhydrochlorid gegeben und die Reaktionsmischung auf +2°C gekühlt. Anschließend wurden bei dieser Temperatur binnen 30 min 5.57 g (55.1 mmol) Triethylamin zugetropft und die Lösung weitere 10 h bei RT gerüttelt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden daraufhin i. V. abgezogen und das Reaktionsprodukt **4** mit zweimal 100 ml Diethylether aus dem Produkt/Triethylaminhydrochlorid-Gemisch extrahiert. Es wurde filtriert, das Filtrat i. V. vom Diethylether befreit und der ölige Rückstand i. V. getrocknet.

Ausbeute: 8.1 g (81%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 1.31 und 1.35 (2d, HC(CH₃)₂, ³J(HH) = 6.93 und 6.80 Hz); 3.12 (d, NCH₃, ³J(PH) = 14.45 Hz); 3.13 (m, N(CH₂CH₂Cl)₂); 4.61 (sept, HCC(CH₃)₂, ³J(HH) = 6.83 Hz); 6.72, 6.91, 7.40, 8.08 (4m, C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 21.17 und 21.79 (2d, HC(CH₃)₂, ³J(PC) = 11.32 und 10.21 Hz); 36.72 (d, NCH₃, ²J(PC) = 44.62 Hz); 42.40 (d, N(CH₂CH₂Cl)₂, ³J(PC) = 2.97 Hz); 48.46 (d, HC(CH₃)₂, ²J(PC) = 29.94 Hz); 50.66 (d, N(CH₂CH₂Cl)₂, ²J(PC) = 19.67 Hz); 113.39 (s, Aromaten-C₃); 118.28 (s, Aromaten-C₁); 119.69 (s, Aromaten-C₄); 130.00 (s, Aromaten-C₅); 133.60 (s, Aromaten-C₆); 144.95 (d, Aromaten-C₂, ²J(PC) = 9.39 Hz); 163.79 (d, C(:O), ²J(PC) = 6.98 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 83.33 (s). - EI-MS: m/z (%) 361 (4) [M]⁺, 221 (46) [M—N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 179 (44) [M—N(CH₂CH₂Cl)₂—HCMe₂]⁺, 92 (100) [C₆H₄NH₂]⁺.

C₁₅H₂₂Cl₂N₃OP (362.24) Gef. C 49.79 H 6.29 N 11.60
Ber. C 49.73 H 6.12 N 11.60

Darstellung von 5,6-Benzo-3-(2-chlorethyl)-2-(2-chlorethyl)amino-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 6. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für **4** beschrieben.

Ansatz: 5.52 g (0.02 mol) **5** in 200 ml Dichlormethan; 2.32 g (0.02 mol) 2-Chlorethylaminhydrochlorid; 4.04 g (0.04 mol) Triethylamin.

Der ölige Rückstand erstarnte nach zwei Wochen bei -30°C zu einem farblosen Feststoff.

Fp.: 76°C; Ausbeute: 3.8 g (59%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 2.85 (m, N(H)CH₂CH₂Cl); 3.18 (d, NCH₃, ³J(PH) = 14.24 Hz); 3.22 (m, N-H und N(H)CH₂CH₂Cl); 3.78 (t, C(:O)NCH₂CH₂Cl, ³J(HH) = 12.06 Hz); 4.08 (m, C(:O)NCH₂CH₂Cl); 6.83, 6.98, 7.47, 8.12 (4m, C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 36.00 (d, NCH₃, ³J(PC) = 43.33 Hz); 41.71 (d, N(H)CH₂CH₂Cl, ²J(PC) = 1.93 Hz); 43.80 (d, N(H)CH₂CH₂Cl, ³J(PC) = 5.33 Hz); 45.89 (d, C(:O)NCH₂CH₂Cl, ³J(PC) = 2.72 Hz); 48.13 (d, C(:O)NCH₂CH₂Cl, ²J(PC) = 34.12 Hz); 114.10 (s, Aromaten-C₃); 117.78 (s, Aromaten-C₁); 119.80 (s, Aromaten-C₄); 130.12 (s, Aromaten-C₅); 133.92 (s, Aromaten-C₆); 146.29 (d, Aromaten-C₂, ²J(PC) = 9.26 Hz); 164.34 (d, C(:O), ²J(PC) = 7.45 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 81.72 (s). - EI-MS: m/z (%) 319 (16) [M]⁺, 241 (100) [M—N(H)CH₂CH₂Cl]⁺, 105 (14) [C₆H₄NMe]⁺, 76 (8) [C₆H₄]⁺.

C₁₂H₁₆Cl₂N₃OP (320.18) Gef. C 46.58 H 5.31 N 12.39
Ber. C 45.02 H 5.04 N 13.12

Darstellung von 5,6-Benzo-3-benzyl-2-dimethylamino-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 8. Einer Lösung von 5.0 g (16.4 mmol) **7** in 30 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung tropfenweise binnen 30 min 1.92 g (16.4 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan zugesetzt. Anschließend wurde 2 h bei RT gerüttelt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden daraufhin i. V. abkondensiert, der Rückstand in 20 ml Diethylether gelöst und die Lösung filtriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel i. V. abgezogen. Verbindung **8** blieb als farbloser Feststoff zurück.

Fp.: 106°C; Ausbeute: 4.9 g (95%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 2.39 (d, N(CH₃)₂, ³J(PH) = 8.74 Hz); 3.21 (d, NCH₃, ³J(PH) = 13.18 Hz); 4.91 und 4.99 (2s, br, CH₂-C₆H₅); 6.88 bis 8.36 (m, C₆H₄ und C₆H₅). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 35.77 (d, NCH₃, ²J(PC) = 41.59 Hz); 37.63 (d, N(CH₃)₂, ²J(PC) = 18.72 Hz); 48.91 (d, CH₂C₆H₅, ³J(PC) = 33.53 Hz); 113.15 (s, Aromaten-C3); 117.47 (s, Aromaten-C1); 118.92 (s, Aromaten-C4); 127.03 (s, Aromaten-C10); 128.17 (s, Aromaten-C9 und -C11); 128.28 (s, Aromaten-C8 und -C12); 130.19 (s, Aromaten-C5); 133.57 (s, Aromaten-C6); 138.71 (s, Aromaten-C7); 146.69 (d, Aromaten-C2, ²J(PC) = 9.83 Hz); 164.51 (d, C(:O), ²J(PC) = 7.89 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 93.05 (s). - EI-MS: m/z (%) 313 (22) [M]⁺, 269 (100) [M—Me₂N]⁺, 91 (95) [C₆H₄NH]⁺, 76 (6) [C₆H₄]⁺.

C₁₇H₂₀N₃OP (313.37) Gef. C 64.78 H 6.51 N 13.31
Ber. C 65.15 H 6.45 N 13.41

Darstellung von 5,6-Benz-3-benzyl-2-dimethylamino-1-methyl-2-thio-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 9. In 30 ml Dichlormethan wurden 3.13 g (10 mmol) 8 und 0.3 g (10 mmol) Schwefelblüte zusammengegeben und die Mischung 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde filtriert, das Lösungsmittel i. V. ab kondensiert und der Rückstand mit 30 ml Diethylether versetzt. Die Lösung wurde auf -30°C abgekühlt und nochmals filtriert. Das Filtrat wurde i. V. vom Lösungsmittel befreit, wobei das Produkt 9 als farbloser Feststoff zurückblieb.

Fp.: 108°C; Ausbeute: 1.90 g (55%)

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 2.35 (d, N(CH₃)₂, ³J(PH) = 11.63 Hz); 2.99 (d, NCH₃, ³J(PH) = 10.61 Hz); 4.61 (dd, CH₂, 1 H; ²J(HH) = 14.67 Hz, ³J(PH) = 10.20 Hz); 5.40 (pt, CH₂, 1 H); 7.33–8.17 (m, C₆H₅ und C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 30.34 (d, NCH₃, ²J(PC) = 6.64 Hz); 36.99 (d, N(CH₃)₂, ²J(PC) = 5.64 Hz); 45.52 (d, CH₂, ²J(PC) = 6.26 Hz); 113.56 (d, Aromaten-C3, ³J(PC) = 7.48 Hz); 116.03 (s, Aromaten-C1); 120.95 (s, Aromaten-C4); 127.35 (s, Aromaten-C10); 128.24 (s, Aromaten-C9 und -C11); 128.47 (s, Aromaten-C8 und -C12); 130.99 (s, Aromaten-C5); 134.62 (s, Aromaten-C6); 137.64 (s, Aromaten-C7); 143.37 (s, Aromaten-C2); 164.82 (d, C(:O), ²J(PC) = 3.49 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 68.53 (s). - EI-MS: m/z (%) 345 (14) [M]⁺, 254 (100) [M—C₆H₅CH₂]⁺, 91 (10) [C₆H₅CH₂]⁺, 77 (8) [C₆H₅]⁺.

C₁₇H₂₀N₃OPS (345.40) Gef. C 51.83 H 5.20 N 10.51
Ber. C 52.12 H 5.84 N 12.17

Darstellung von 5,6-Benz-3-isopropyl-1-methyl-2H-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 10. In einem Gemisch aus 150 ml Benzol und 150 ml Ethylacetat wurden 10.0 g (39 mmol) 3 vorgelegt und dazu eine Lösung von 3.3 g (39 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml Wasser binnen 1 h bei 2°C getropft. Die organische Phase wurde anschließend von der wässrigen Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. V. abgezogen, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan gelöst, die Lösung mit 100 ml Diethylether versetzt und filtriert. Die Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden vom Filtrat abgezogen. Man erhielt ein öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ausbeute: 6.0 g (65%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 1.47 und 1.52 (2d, HC(CH₃)₂, ³J(HH) = 6.76 und 7.06 Hz); 3.18 (d, NCH₃, ³J(PH) = 9.81 Hz); 4.65 (sept, HC(CH₃)₂, ³J(HH) = 7.04 Hz); 6.88, 7.04, 7.49, 8.11 (4m, C₆H₄); 7.79 (d, P—H, ¹J(PH) = 645.61 Hz). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 19.71 (d, HC(CH₃)₂, ³J(PC) = 4.11 Hz); 21.84 (s, HC(CH₃)₂); 31.14 (d, NCH₃, ²J(PC) = 7.74 Hz); 48.30 (d, HC(CH₃)₂, ²J(PC) = 4.92 Hz); 113.28 (d, Aromaten-C3, ³J(PC) = 6.88 Hz); 117.12 (s, C1); 121.47 (s, Aromaten-C4); 130.59 (s, Aromaten-C5); 134.52 (s, Aromaten-C6); 141.16 (d, Aromaten-C2, ²J(PC) = 5.88 Hz); 162.47 (d, C(:O), ²J(PC) = 6.17 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 0.22 (s). - EI-MS: m/z (%) 238 (66) [M]⁺, 223 (20) [M—Me]⁺, 192 (100) [M—2Me—O]⁺, 179 (10) [M—HCMe₂—O]⁺, 133 (80) [C₆H₄CONMe]⁺, 105 (78) [C₆H₄NMe]⁺, 76 (40) [C₆H₄]⁺.

C₁₁H₁₅N₂O₂P (238.23) Gef. C 54.16 H 6.05 N 11.24
Ber. C 55.46 H 6.35 N 11.76

Darstellung von 5,6-Benz-3-benzyl-1-methyl-2H-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 11. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für Verbindung 10 beschrieben.

Ansatz: 12.16 g (0.04 mol) 7 in 300 ml Benzol/Ethylacetat (Vol.-Verhältnis 1:1); 2.0 g (2.4 mmol) Natriumhydrogencarbonat.

Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether (Volumenverhältnis 1:3).

Fp.: 132°C; Ausbeute 6.1 g (53%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 3.17 (d, NCH₃, ³J(PH) = 9.29 Hz); 4.69 und 5.22 (2dd, CH₂, ²J(HH) = 14.84 Hz, ³J(PH) = 8.44 Hz); 7.38–8.12 (m, C₆H₅ und C₆H₄); 7.68 (d, PH, ¹J(PH) = 645.94 Hz). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 31.03 (d, NCH₃, ²J(PC) = 7.02 Hz); 45.22 (d, CH₂, ²J(PC) = 5.37 Hz); 113.71 (d, Aromaten-C₃, ³J(PC) = 7.13 Hz); 116.88 (s, Aromaten-C₁); 121.88 (s, Aromaten-C₄); 127.95 (s, Aromaten-C₁₀); 128.67 (s, Aromaten-C₉ und -C₁₁); 128.77 (s, Aromaten-C₈ und -C₁₂); 131.02 (s, Aromaten-C₅); 135.00 (s, Aromaten-C₆); 135.66 (s, Aromaten-C₇); 141.41 (s, Aromaten-C₂); 162.70 (d, C(:O), ²J(PC) = 3.0 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 3.35 (s). - EI-MS: m/z (%) 286 (100) [M]⁺, 240 (16) [M —MeNOH]⁺, 181 (18) [M —C₆H₅CH₂N]⁺, 133 (30) [C₆H₅CONMe]⁺, 105 (44) [C₆H₄NMe]⁺, 90 (66) [C₆H₄N]⁺, 77 (22) [C₆H₅]⁺.

C₁₅H₁₅N₂O₂P (286.27) Gef. C 62.98 H 5.32 N 9.75
Ber. C 62.93 H 5.28 N 9.78

Darstellung von 5,6-Benzo-3-(2-chlorethyl)-2-(2-chlorethyl)amino-1-methyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 14.

Weg A: In 50 ml Dichlormethan wurden 3.2 g (0.01 mol) **6** vorgelegt, auf 10°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 5.0 g (0.074 mol H₂O₂; Überschub) einer 50% ige Lösung von H₂O₂ in Wasser innerhalb von 1 h zugetropft. Es wurde auf RT erwärmt, die organische Phase wurde mit einer Spritze abgetrennt und 10 h über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde filtriert und das Lösungsmittel i. V. abgezogen. Man erhielt ein gelbes Öl, das innerhalb von 2 Wochen bei –30°C zu einem farblosen Feststoff erstarrte.

Fp.: 125°C; Ausbeute: 1.9 g (58%).

Weg B: Zu einer Lösung von 3.2 g (0.01 mol) **6** in 50 ml Dichlormethan wurden 1.56 g (20 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt gegeben. Anschließend wurde 12 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel und allen flüchtigen Bestandteilen i. V. befreit. Der gelbe, ölige Rückstand erstarrte innerhalb von 2 Wochen bei –30°C zu einem farblosen Feststoff.

Fp.: 125°C; Ausbeute: 2.3 g (67%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 3.09 (m, N(H)CH₂CH₂Cl); 3.27 (d, NCH₃, ³J(PH) = 8.16 Hz); 3.49 (t, C(:O)NCH₂CH₂Cl, ³J(HH) = 11.55 Hz); 3.82 (m, NH und N(H)CH₂CH₂Cl); 4.20 (m, C(:O)NCH₂CH₂Cl); 7.01, 7.10, 7.56, 8.17 (4m, C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 30.25 (d, NCH₃, ²J(PC) = 4.29 Hz); 40.62 (s, N(H)CH₂CH₂Cl); 43.15 (s, N(H)CH₂CH₂Cl und C(:O)NCH₂CH₂Cl); 44.70 (d, C(:O)NCH₂CH₂Cl, ³J(PC) = 6.69 Hz); 113.28 (d, Aromaten-C₃, ³J(PC) = 9.08 Hz); 115.62 (s, Aromaten-C₁); 121.38 (s, Aromaten-C₄); 130.86 (s, Aromaten-C₅); 135.11 (s, Aromaten-C₆); 142.32 (d, Aromaten-C₂, ²J(PC) = 6.47 Hz); 163.56 (d, C(:O), ²J(PC) = 4.34 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 8.78 (s). - EI-MS: m/z (%) 335 (76) [M]⁺, 300 (20) [M —Cl]⁺, 272 (44) [M —CH₂CH₂Cl]⁺, 257 (50) [M —N(H)CH₂CH₂Cl]⁺, 195 (44) [M —N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 181 (100) [C₆H₄NMeP(:O)NCH₂]⁺, 152 (52) [C₆H₄NMeP(:O)]⁺, 105 (26) [C₆H₄NMe]⁺, 76 (22) [C₆H₄]⁺.

C₁₂H₁₆Cl₂N₂O₂P (336.16) Gef. C 43.29 H 4.79 N 11.85
Ber. C 42.87 H 4.79 N 12.50

Darstellung von 5,6-Benzo-2-{bis-(2-chlorethyl)}amino-1,3-dimethyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 15. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten wie für Verbindung **14** beschrieben.

Weg A: Ansatz: 3.34 g (0.01 mol) **12** in 50 ml Dichlormethan; 5.0 g (0.074 mol) 50% ige H₂O₂-Lösung in Wasser.

Fp.: 115°C; Ausbeute: 1.9 g (55%).

Weg B: Ansatz: 3.34 g (0.01 mol) **12** in 50 ml Dichlormethan; 1.56 g (20 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt.

Fp.: 115°C; Ausbeute: 2.4 g (69%).

¹H NMR-Spektrum in CDCl₃ (200.1 MHz) δ: 3.07 (m, CH₂CH₂Cl); 3.18 und 3.21 (2d, NCH₃, ³J(PH) = 10.57 und 11.35 Hz); 3.48 (t, CH₂CH₂Cl, ³J(HH) = 10.94 Hz); 6.99, 7.07, 7.53, 8.18 (4m, C₆H₄). - ¹³C NMR-Spektrum in CDCl₃ (50.3 MHz) δ: 27.80 (d, PNCH₃, ³J(PC) = 3.93 Hz); 30.12 (d, C(:O)NCH₃, ²J(PC) = 4.10 Hz); 42.99 (s, CH₂CH₂Cl); 44.59 (d, CH₂CH₂Cl, ²J(PC) = 6.53 Hz); 113.07 (d, Aromaten-C₃, ³J(PC) = 8.91 Hz); 115.66 (s, Aromaten-C₁); 121.16 (s, Aromaten-C₄); 130.64 (s, Aromaten-C₅); 134.70 (s, Aromaten-C₆); 142.19 (d, Aromaten-C₂, ³J(PC) = 6.42 Hz); 163.91 (d, C(:O), ²J(PC) = 4.21 Hz). - ³¹P NMR-Spektrum in CDCl₃ (81.0 MHz) δ: 9.56 (s). - EI-MS: m/z (%) 349 (24) [M]⁺, 300 (22) [M —CH₂Cl]⁺, 209 (100) [M —N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 152 (76) [C₆H₄N(Me)PO]⁺, 105 (6) [C₆H₄NMe]⁺, 76 (6) [C₆H₄]⁺.

C₁₃H₁₈Cl₂N₂O₂P (350.18) Gef. C 44.91 H 5.32 N 12.18
Ber. C 44.59 H 5.17 N 12.00

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(2-chlorethyl)amino-1,3-dimethyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on
16. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgte wie für Verbindung **14** beschrieben.

Weg A: Ansatz: 2.87 g (0.01 mol) **13** in 50 ml Dichlormethan; 5.0 g (0.074 mol) 50%ige H_2O_2 -Lösung in Wasser.

Fp.: 85°C; Ausbeute: 1.8 g (62%).

Weg B: Ansatz: 2.87 g (0.01 mol) **13** in 50 ml Dichlormethan; 1.56 g (20 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt.

Fp.: 85°C; Ausbeute: 2.0 g (69%).

1H NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (200.1 MHz) δ : 3.10 (m, CH_2CH_2Cl); 3.19 und 3.23 (2d, NCH_3 , $^3J(PH)$ = 10.54 und 11.28 Hz); 3.49 (t, CH_2CH_2Cl , $^3J(HH)$ = 10.94 Hz); 3.88 (m, N—H); 6.99, 7.10, 7.55, 8.20 (4m, C_6H_4). - ^{13}C NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (50.3 MHz): δ : 27.86 (d, $PNCH_3$, $^2J(PC)$ = 3.81 Hz); 30.19 (d, $C(:O)NCH_3$, $^2J(PC)$ = 3.89 Hz); 43.03 (s, CH_2CH_2Cl); 44.79 (d, CH_2CH_2Cl , $^2J(PC)$ = 6.37 Hz); 113.10 (d, Aromaten-C3, $^3J(PC)$ = 8.85 Hz); 115.77 (d, Aromaten-C1, $^3J(PC)$ = 7.23 Hz); 121.21 (s, Aromaten-C4); 130.73 (s, Aromaten-C5); 134.73 (s, Aromaten-C6); 142.45 (d, Aromaten-C2, $^2J(PC)$ = 6.39 Hz); 163.83 (d, $C(:O)$, $^2J(PC)$ = 4.33 Hz). - ^{31}P NMR-Spektrum in $CDCl_3$ (81.0 MHz) δ : 8.79 (s). - EI-MS: m/z (%) 287 (64) [M]⁺, 209 (82) [M —N(H) CH_2CH_2Cl]⁺, 181 (100) [M —N(H) CH_2CH_2Cl —CO]⁺, 152 (80) [C_6H_4 —N(Me)PO]⁺, 105 (16) [C_6H_4NMe]⁺, 76 (14) [C_6H_4]⁺.

$C_{11}H_{15}ClN_3O_2P$ (287.69) Gef. C 46.01 H 5.40 N 14.36

Ber. C 45.92 H 5.25 N 14.60

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien. Dipl. Chem. H.-J. Plinta wird für die Synthese von Verbindung **7** gedankt.

LITERATUR

1. G. M. Coppola und R. I. Mansukhani, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1169 (1978).
2. G. M. Coppola, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 897 (1979).
3. R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, 618 (1989).
4. R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, 137 (1990).
5. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 241 (1993).
6. I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 333 (1993).
7. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 271 (1993).
8. I. Neda, T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
9. P. L. Hill, "A Review of Cyclophosphamide," Charles C. Thomas, Springfield, Ill. (1975).
10. J. C. Clardy, J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *Phosphorus*, **4**, 151 (1974).
11. H. Lindemann und E. Harbers, *Drug Res.*, **12**, 2075 (1980).
12. G. Hardtmann, G. Koletar und O. Pfister, *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 565 (1975).
13. H.-J. Plinta, Technische Universität Braunschweig 1993, unveröffentlichte Ergebnisse.
14. L. Maier, "Tertiäre Phosphine Sulfides, Selenides und Tellurides," in: G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. **4**; Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, S. 1 ff (1972).
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, S. 1 ff (1982).
16. D. Mathieson, "Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists"; Academic Press, New York, N.Y., S. 170 (1968).
17. Lit. 15, S. 43.
18. H. R. Hays und D. J. Peterson, in: G. M. Kosolapoff und L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds," Vol. 3, 1972; John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, S. 343.
19. T. Kaukorat, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **124**, 1335 (1991).
20. M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **18**, 180 (1978).