

Synthese von vier- und achtgliedrigen Heterocyclen, die Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten, und die Röntgenstrukturanalyse eines phosphorhaltigen achtgliedrigen SN-Ringes

Synthesis of Four- and Eight-Membered Heterocycles Containing Sulfur, Nitrogen and Phosphorus and the X-ray Structure of a Phosphorus-Containing Eight-Membered SN-Ring

Herbert W. Roesky*, Sushil K. Mehrotra, Christoph Platte, Djammshid Amirzadeh-Asl und Bernhard Roth

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

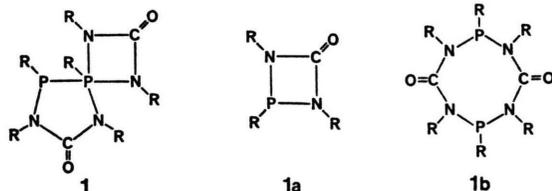
Herrn Prof. Dr.-Ing. Fritz Seel zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 1130–1136 (1980); eingegangen am 9. Mai 1980

Cyclic Sulfonyl Derivatives, Phosphonium Salts, Spiro Compounds, X-ray

Eight-membered rings of the composition $[\text{SO}_2(\text{NR})_2\text{PR}']_2$ **3a–d** with $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, and $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, were prepared from substituted sulfamides and dichlorophosphanes in the presence of a tertiary amine. These molecules were characterized on the basis of ^1H and ^{31}P NMR investigations and of mass spectra. **3a** reacts with phosphorus pentachloride to yield the spirocyclic derivative **4** with the phosphorus atom in the center of two four-membered rings. Methyl iodide reacts with **3a** and **3b** under opening of the eight-membered ring and formation of phosphonium salts. The structure of **3b** is discussed in detail. **3b** crystallizes in the orthorhombic space group $\text{Pna}2_1$ with $a = 12.60(0)$, $b = 13.27(1)$, $c = 12.62(4)$ Å.

Bei der Reaktion von substituierten Harnstoffen mit Aryldichlorphosphanen beobachteten wir die Bildung einer spirocyclischen Verbindung mit einer $\lambda^3\text{P}-\lambda^5\text{S}$ -Bindung **1** [1].

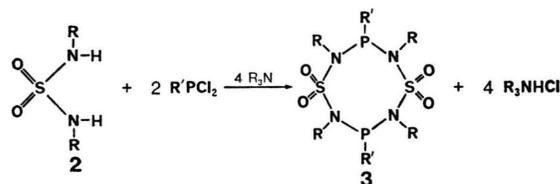


Uns interessierte in diesem Zusammenhang die Frage, warum bei dieser Umsetzung nicht der viergliedrige **1a** oder achtgliedrige Ring **1b** entsteht.

In diesem Beitrag berichten wir über Umsetzungen von Verbindungen, bei denen die CO-Gruppe in **1** durch eine SO_2 -Gruppe ersetzt ist. Als Phosphorkomponenten wählten wir Dichlorphenyl-, Dichlormethylphosphan und Phosphortrichlorid.

Als Ausgangsverbindung hatten wir früher den an den Stickstoffatomen silylierten Harnstoff eingesetzt, der bereits bei Raumtemperatur in schwach exothermer Reaktion unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung

reagiert. Im Gegensatz dazu läßt sich das silylierte Sulfamid auch bei höherer Temperatur nicht zur Reaktion bringen. $\text{N,N}'$ -Dialkylsulfamide (**2**) setzen sich aber in Gegenwart eines HCl -Fängers mit Dichlorphenyl- und Dichlormethylphosphan zum achtgliedrigen Ring **3** um.



	R	R'	R
2a	C_2H_5		
2b	CH_3		
3a	C_6H_5	C_2H_5	
3b	CH_3	C_2H_5	
3c	C_6H_5	CH_3	
3d	CH_3	CH_3	

3a–d sind farblose Festkörper, die (außer **3c** und **3d**) in CH_3CN oder CH_2Cl_2 gut löslich sind. **3b** kristallisiert aus CH_3CN mit einem mol Lösungsmittel aus. Die Molekülmasse läßt sich in der Gasphase anhand der Massenspektren nachweisen. Man findet für alle Verbindungen Molekülionen, die man den achtgliedrigen Ringsystemen **3** zuordnen kann. Die osmometrische Molmassenbestimmung von **3a** in CHCl_3 ergibt 479 (ber.: 516,4), was ebenfalls auf den Achtring in Lösung hinweist. Es fällt dabei auf,

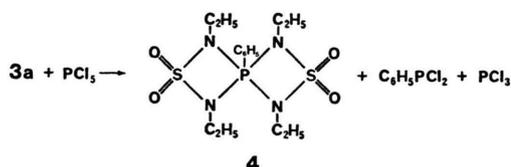
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

daß die an Stickstoffatomen methylierten Verbindungen schlecht löslich sind und sich dadurch der Charakterisierung durch NMR-Untersuchungen entziehen, und daß die Ausbeuten nur 10 Prozent betragen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** findet man bei Raumtemperatur lediglich ein Resonanzsignal bei $\delta = 91,0$ ppm, während für **3b** bei Raumtemperatur zwei Resonanzsignale (88,5, 86,3) beobachtet werden, die bei 100°C zusammenfallen. Die Löslichkeit von festem **3a** nimmt mit der Zeit stark ab.

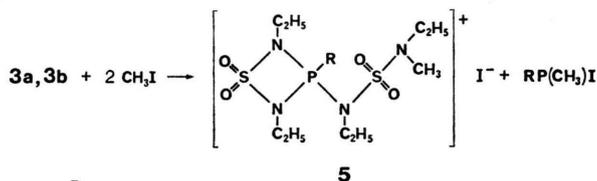
Bisher ist unseres Wissens lediglich ein phosphorhaltiger achtgliedriger S-N-Ring, $[\text{NS}(\text{CH}_3)_2\text{NPC}_6\text{H}_5]_2$, synthetisiert worden. Nach dem Massenspektrum ist die Verbindung mit dem Zwölfiring $[\text{NS}(\text{CH}_3)_2\text{NPC}_6\text{H}_5]_3$ verunreinigt. Eine Trennung der beiden Ringe war wegen der Unlöslichkeit beider Substanzen nicht möglich [2].

Zur weiteren Charakterisierung wurde **3a** mit PCl_5 umgesetzt. Unter Bildung von Phenyldichlorphosphan entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das Spirophosphoran **4**.



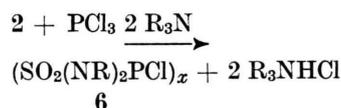
4 ist ein Festkörper, der bei $142\text{--}145^\circ\text{C}$ schmilzt. Bei massenspektroskopischen Untersuchungen erhält man für **4** den Molpeak bei $m/e = 409$, und die osmometrische Molmassenbestimmung in CHCl_3 ergibt 440 (ber.: 408,5). Die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals weist den Phosphor als fünf-fach-kordiniert aus ($\delta\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -89,2$ ppm). Vergleichsweise findet man für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{FPNCH}_3)_2$ $\delta = -64,3$ [3] und für $(\text{SO}_2)_2(\text{NCH}_3)_4\text{PF}$ $\delta = -85,0$ [4].

Mit Methyljodid reagieren **3a** und **3b** wahrscheinlich unter Ringöffnung und Eliminierung von $\text{RP}(\text{CH}_3)\text{I}$. Dabei entstehen die Phosphoniumsalze **5a** und **5b**.



Wegen der geringen Löslichkeit und der Nichtflüchtigkeit von **5** ließen sich diese Verbindungen nur unzureichend charakterisieren.

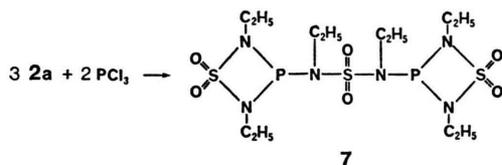
Diese Experimente an SO_2 -haltigen Ringen machen deutlich, daß Phosphor mit der Koordinationszahl 3 und mit höherer Elektronendichte bevorzugt achtgliedrige Ringe bildet. Wird die Koordinationszahl auf 4 oder 5 erhöht und damit die Elektronendichte verringert, so entstehen die viergliedrigen Ringe **4** und **5**. Eine plausible Erklärung hierfür wäre die abstoßende Wechselwirkung der „freien“ Elektronenpaare an den Stickstoff- und Phosphor-Atomen. Diese Beobachtungen stimmen mit den von Becke-Goehring *et al.* [4, 5] gefundenen Ergebnissen für Phosphor der Koordinationszahl 5 überein. Wenn man in **3** die Alkyl- oder Arylgruppe durch einen elektronenziehenden Rest ersetzt, sollte man deshalb erwarten, daß eventuell ein Gleichgewicht zwischen viergliedrigem und achtgliedrigem Ring entsteht. Dazu haben wir **2** mit PCl_3 zu **6** umgesetzt.



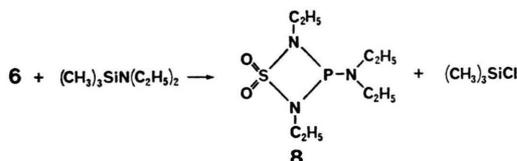
6 ist eine farblose Flüssigkeit, die bei $96\text{--}98^\circ\text{C}/0,01$ Torr siedet. Aufgrund massenspektroskopischer Untersuchungen liegt in der Gasphase ein Monomeres vor. Der Molekülpeak wird bei $m/e = 217$ mit einer relevanten Intensität von 27 Prozent gefunden. Das intensivste Ion ist NPC_2H_5 bei 74 Massenzahlen. Osmometrische Molmassebestimmungen ergeben in CH_3CN 208 und in Benzol 459 (ber.: 216,7). Dies würde einmal dem viergliedrigen Ring und zum anderen der doppelten Molmasse entsprechen. Allerdings können diese Befunde durch das ^{31}P -NMR-Spektrum nicht gedeutet werden: Man findet sowohl ohne Lösungsmittel, in Benzol als auch in CH_3CN drei Resonanzsignale, die bei $\delta = 68,5, 114,5, 138,8$ (Benzol) ppm auftreten und in Abhängigkeit von der Temperatur lediglich ihre Feinstruktur ändern. Man muß also davon ausgehen, daß **6** aus mindestens drei Verbindungen besteht, die sich unter den beschriebenen Bedingungen nicht trennen lassen, und daß die alleinige Bildung von Monomeren oder Dimeren anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums nicht nachweisbar ist. Sämtliche ^{31}P -NMR-Signale von **6** zeigen Kopplungen mit den Methylenprotonen. Im Gegensatz dazu findet man in **3a** und **3b** jeweils nur ein Resonanz-

signal und keine Kopplung mit den Methylenprotonen.

Läßt man PCl_3 mit **2** im Molverhältnis 2 : 3 reagieren, so erhält man **7**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Verbindung findet man ein Resonanzsignal bei $\delta = 68,9$ ppm.



7 ist ein weißer kristalliner Festkörper, der auch bei der Umsetzung von **2** mit PCl_3 entsteht und das Resonanzsignal bei 68,5 im ^{31}P -Spektrum erklärt. Läßt man **6** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ reagieren, so entsteht **8** in einer Ausbeute von 60 Prozent.



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** ergibt lediglich ein Resonanzsignal bei $\delta = 79,5$ ppm. Aus diesem Experiment können wir entnehmen, daß **6** mit nucleophilen Reagenzien hauptsächlich zum viergliedrigen Heterocyclus abreagiert.

Röntgenstrukturanalyse von **3b** mit einem mol CH_3CN

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle **3b** und 4 Moleküle CH_3CN . Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 12,60(0) \text{ \AA}, b = 13,27(1) \text{ \AA}, c = 12,62(4) \text{ \AA}.$$

Die Dichte wurde röntgenographisch zu $1,27 \text{ g/cm}^3$ berechnet.

Reflexintensitäten (von 1230 Reflexen) eines Kristalls, der in Richtung der a -, b - bzw. c -Achse die Abmessungen $0,25 \times 0,16 \times 0,2 \text{ mm}^3$ aufwies, wurden mit einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Huber - RHD 402) aufgenommen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung/ ω - $2\theta'$ -scan/Drehung um die b -Achse).

Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R = 0,064$ verfeinert, mit den

Programmen des „X-RAY-Systems“ (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson, Hall, 1972).

Dabei wurden Atomformfaktoren nach Cromer und Mann (1968) für die ungeladenen Atome verwendet.

Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren.

In der abschließenden Kleinst-Quadrate-Rechnung waren die letzten Parameteränderungen in der Größenordnung von 1% der Standardabweichungen.

Die Liste der Strukturdaten und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren können angefordert werden.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse liefert für **3b** die Konstitution eines achtgliedrigen Ringes, der mit einer twist-Konformation beschrieben werden kann. Die konformativen Verhältnisse in gesättigten achtgliedrigen Ringverbindungen sind aufgrund von Kristallstrukturanalysen und von molekulmechanischen Kraftfeldminimierungen untersucht worden [6]. Danach ist die Wanne-Sessel-Konformation als Normalkonformation mit dem niedrigsten Energieniveau gefunden worden. Daneben bestehen jedoch auch andere Konformationen mit nur wenig höher liegenden Potentialmulden. Bei Zimmertemperatur in nicht-kondensierter Phase muß man also stets ein Gleichgewicht zwischen mehreren Konformationen annehmen. Das Auftreten von zwei Phosphorresonanzsignalen bei Raumtemperatur wird somit verständlich. In Tab. I sind die Bindungslängen und Valenzwinkel zusammengefaßt,

Tab. I. Interatomare Abstände und Valenzwinkel im Molekül **3b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
S1 - N1	1,685(8)	N1 - S1 - N2	102,8(5)
S1 - N2	1,559(9)	N1 - S1 - O3	106,8(8)
S1 - O2	1,407(6)	N1 - S1 - O2	108,2(6)
S1 - O3	1,390(1)	O2 - S1 - O3	119,5(8)
S2 - O1	1,459(2)	O2 - S1 - N2	108,2(7)
S2 - O4	1,479(0)	O4 - S2 - O1	113,6(7)
S2 - N3	1,595(3)	O4 - S2 - N3	114,5(8)
S2 - N4	1,635(8)	N4 - S2 - O1	111,3(7)
P1 - N1	1,671(8)	N3 - S2 - N4	103,0(8)
P1 - N3	1,737(6)	N1 - P1 - N3	101,0(7)
P2 - N2	1,765(3)	N2 - P2 - N4	104,1(0)
P2 - N4	1,752(5)	S1 - N1 - P1	118,7(0)
P1 - P2	3,505(7)	S1 - N2 - P2	116,2(9)
		P1 - N3 - S2	118,5(9)
		P2 - N4 - S2	115,6(0)

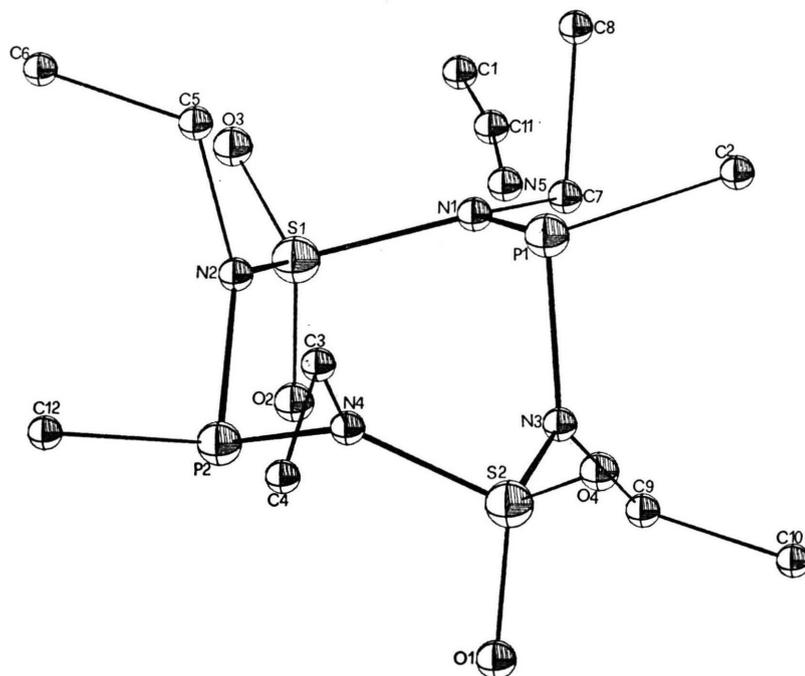


Abb. 1. ORTEP-PLOT von **3b**
(Ringbindungen verstärkt gezeichnet).

Tab. II enthält die Atomkoordinaten. Abb. 1 zeigt das Molekül **3b** mit Acetonitril und Atombezeichnungen. Die Abstände innerhalb des Ringes sind

Tab. II. Relative Atomkoordinaten von **3b**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
S(1)	0,0442(3)	0,9088(5)	0,0619(3)
S(2)	0,0216(2)	0,6371(3)	0,2565(8)
P(1)	0,1213(3)	0,8312(5)	0,2614(4)
P(2)	0,0336(4)	0,6972(4)	0,0386(3)
O(1)	0,0844(8)	0,4056(3)	0,7453(6)
O(2)	0,0649(7)	0,1116(1)	0,5524(6)
O(3)	0,5880(0)	0,5105(6)	0,0067(6)
O(4)	0,0879(6)	0,5849(3)	0,3361(7)
N(1)	0,9279(2)	0,0727(6)	0,6911(5)
N(2)	0,6068(7)	0,6893(8)	0,0355(0)
N(3)	0,5096(4)	0,7444(7)	0,2749(5)
N(4)	0,0880(3)	0,6304(6)	0,1454(2)
N(5)	0,3379(0)	0,2484(4)	0,1493(5)
C(1)	0,3518(8)	0,0635(8)	0,0763(0)
C(2)	0,1349(5)	0,8929(6)	0,3928(5)
C(3)	0,6896(6)	0,9366(2)	0,1456(8)
C(4)	0,6666(9)	0,0502(5)	0,1349(2)
C(5)	0,7261(8)	0,6826(3)	0,0189(4)
C(6)	0,2518(4)	0,3495(9)	0,3985(1)
C(7)	0,0245(2)	0,0250(7)	0,2343(7)
C(8)	0,1105(6)	0,1154(0)	0,2409(4)
C(9)	0,5949(6)	0,2910(0)	0,8158(5)
C(10)	0,3835(6)	0,7324(4)	0,4344(5)
C(11)	0,8705(1)	0,3395(1)	0,1118(7)
C(12)	0,4058(8)	0,1224(6)	0,4306(0)

alle unterschiedlich lang. Es fällt dabei auf, daß es sowohl am S1 einen längeren und kürzeren S–N-Abstand von 1,68 und 1,56 Å als auch am S2 von 1,64 und 1,60 Å gibt. Die SN-Mittelwerte sind annähernd gleich groß und betragen 1,62 Å. Im Gegensatz dazu zeigen die exocyclischen S–O-Abstände am S1 Werte von 1,40 und 1,41 Å und am S2 von jeweils 1,46 und 1,48 Å. Die kürzeren S–O-Abstände am S1 führen erwartungsgemäß zu einer Aufweitung des O1–S1–O2-Winkels auf 119,5°, während am S2 dieser Winkel 114,5° beträgt. Eine entsprechende Alternanz an den Phosphoratomen P1 und P2 kann nicht beobachtet werden. Die PN-Abstände liegen zwischen 1,67 und 1,77 Å. Der Mittelwert über alle PN-Bindungen errechnet sich zu 1,73 Å und liegt damit im Bereich für PN-Bindungen [7] der Koordinationszahl 3. Der Abstand der Phosphoratome P1–P2 beträgt 3,50 Å, eine transannulare Wechselwirkung kann somit ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den entsprechenden – oben erwähnten – Harnstoffderivaten werden hier mit den stärker elektronenziehenden SO₂-Gruppen keine P–P-Bindung geknüpft.

Bei der Struktur sind zwei Ergebnisse auffallend. Einmal ist das Acetonitrilmolekül so angeordnet, daß es sich oberhalb eines Phosphoratoms befindet, die Interkontaktabstände sind aber so groß, daß

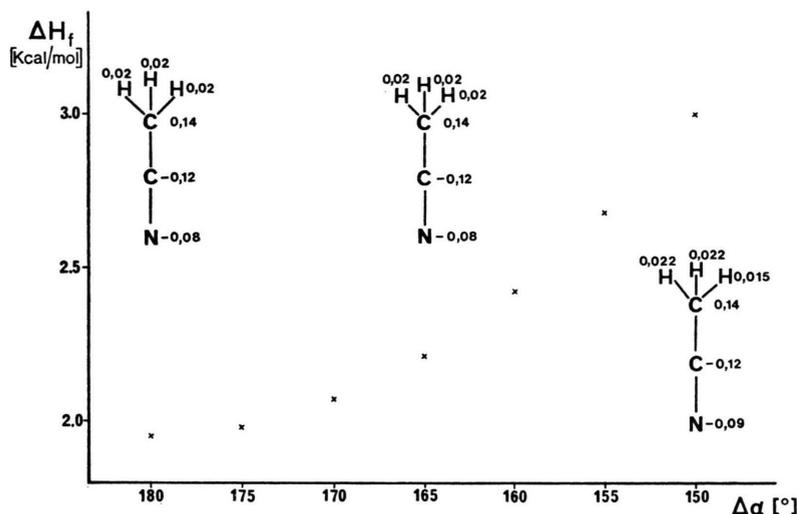


Abb. 2. Bildungsenthalpie in Abhängigkeit des Beugungswinkels.

man von keiner dipolaren Addition sprechen kann. Zum anderen weicht der Winkel N–C–C am Acetonitril mit $173,8^\circ$ erheblich von der Linearität des Moleküls ab. Eine Erklärung für die gewinkelte Struktur des Acetonitrils konnte durch eine geometrieoptimierte MNDO-Rechnung erbracht werden. Danach beträgt die Enthalpieänderung bei der Auslenkung von 180° auf $173,8^\circ$ etwa 2,0 kcal/mol. In Abb. 2 ist die Enthalpie in Abhängigkeit des Beugungswinkels aufgetragen. Die Kurve läßt sich durch die Parabel $y = a + bx + cx^2$ mit $a = 0,2129$, $b = 0,3325$ und $c = 0,0164$ beschreiben. Die Rechnungen ergeben weiterhin, daß sich beim Abbeugen der Methylgruppe im Bereich von 180° – 150° die Ladungen an den Kohlenstoffatomen gar nicht und an dem Stickstoffatom minimal ändern. Die Rechnung zeigt, daß die Abweichung von der linearen Form des Acetonitrils, wie sie in der Struktur von **3b** gefunden wurde, durch geringe Enthalpieänderungen erreicht wird.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und allgemeine Reaktionsbedingungen sind unter Lit. [8] zitiert. Die N,N'-Dialkylsulfonamide [9] stellten wir nach Literaturangaben her. Dichlormethylphosphan und Dichlorphenylphosphan wurden von der Fa. Fluka, Schweiz, bezogen.

Allgemeine Versuchsbeschreibung für die Darstellung der Verbindungen **3a–d** und **6**. Zu **2**, gelöst in 70 ml Benzol oder Ether, gibt man in geringem Überschuß Triethylamin und tropft unter Rühren innerhalb 1 h die äquivalente Menge Chlorphosphan in 50 ml Benzol oder Ether hinzu. Hierbei bildet

sich sofort Triethylammoniumhydrochlorid als voluminöser Niederschlag. Nach der Zugabe erhitzt man 4 h unter Rückfluß, entfernt den Niederschlag durch Filtration und wäscht mehrmals mit insgesamt 100 ml Lösungsmittel nach. Die erhaltenen Filtrate werden vereinigt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert oder aus CH_3CN umkristallisiert.

2.4.6.8-Tetraethyl-3.7-diphenyl-1 λ^6 .5 λ^6 -dithia-2.4.6.8-tetraaza-3.7-diphosphorocin-1.1.5.5-tetroxid (3a): 6,8 g (44,7 mmole) **2a** und 8,0 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ in Ether. Ausb. 7,2 g (62%). Schmp. 184 – 188°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (516,38)

Ber. C46,50 H5,85 N10,84 P11,99 S12,39,
Gef. C46,8 H6,0 N10,6 P11,4 S11,9.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3) = 1,08$, (CH_2) 3,5, (C_6H_5) 7,68. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 91,0$. – MS: 516 (M^+ , 7%); 74 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PN}$, 100%).

Addukt von 2.4.6.8-Tetraethyl-3.7-dimethyl-1 λ^6 .5 λ^6 -dithia-2.4.6.8-tetraaza-3.7-diphosphorocin-1.1.5.5-tetroxid (3b) an CH_3CN : 9,2 g (60,4 mmole) **2a** und 7,1 g (60,8 mmole) CH_3PCl_2 in Ether. Ausb. 7,7 g (58%). Schmp. 93 – 97°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (433,49)

Ber. C33,24 H6,74 N16,14 P14,29 S14,81,
Gef. C33,2 H6,8 N16,3 P13,9 S14,9.

Ohne CH_3CN erhält man **3b**, wenn man den Rückstand mit CH_2Cl_2 aufnimmt. Schmp. 111 bis 114°C .

$^1\text{H-NMR}$: Addukt (CH_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3) = 1,59$, (CH_2) 3,8, (CH_3P) 2,06, (CH_3CN) 2,32, $I_{\text{HP}} = 14$ Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$: (CH_3CN) $\delta = 88,5$, 86,3. – MS: 392 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$, 3%); 74 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{PN}$, 100%).

2.4.6.8-Tetramethyl-3.7-diphenyl-1 λ^6 .5 λ^6 -dithia-2.4.6.8-tetraaza-3.7-diphosphorocin-1.1.5.5-tetroxid (3c): 6,0 g (48,3 mmole) **2b** und 8,65 g (48,3 mmole) C₆H₅PCl₂ in Benzol. Ausb. 1,2 g (10%). Schmp. 206–210 °C (Zers.).

C₁₆H₂₂N₄O₄P₂S₂ (460,28)

Ber.	C 41,75	H 4,82	N 12,16	S 13,90,
Gef.	C 41,0	H 5,0	N 11,9	S 13,5.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ (CH₃) = 3,6, (C₆H₅) 7,8. – MS: 460 (M⁺, 1%); 60 (CH₃PN, 100%).

2.3.4.6.7.8-Hexamethyl-1 λ^6 .5 λ^6 -dithia-2.4.6.8-tetraaza-3.7-diphosphorocin-1.1.5.5-tetroxid (3d): 8,8 g (71,2 mmole) **2b** und 8,1 g (69,4 mmole) CH₃PCl₂ in Benzol. Ausb. 1,1 g (10%). Schmp. 181–185 °C (Zers.).

C₆H₁₈N₄O₄P₂S₂ (336,34)

Ber.	C 21,42	H 5,4	P 18,41	S 19,09,
Gef.	C 21,4	H 5,5	P 18,3	S 18,9.

MS: 336 (M⁺, 7%); 60 (CH₃PN, 100%).

Reaktion von 3a mit PCl₅ (4): In einem 100 ml Kolben werden 50 ml CCl₄, 4,31 g (8,35 mmole) **3a** und 1,75 g (8,39 mmole) PCl₅ vorgelegt. Anschließend wird die Reaktionslösung 4 h lang am Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine klare, braune Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 60–70 °C i. Vak. von flüchtigen Produkten befreit. Ausb. 3,2 g (93%). Schmp. 142 bis 145 °C.

C₁₄H₂₅N₄O₄PS₂ (408,54)

Ber.	C 41,15	H 6,17	P 7,59	S 15,71,
Gef.	C 41,2	H 6,2	P 7,6	S 15,4.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ (CH₃) = 1,54, (CH₂) 3,38, (C₆H₅) 8,04. – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂) δ = 89,2. – MS: 409 (M⁺, 14%); 302 (M⁺-SO₂, C₂H₅N 100%).

Reaktion von 3a mit CH₃I (5a): In einem 100 ml Kolben werden 1,33 g (2,57 mmole) **3a** und ein Überschuß von CH₃I ca. 20 ml vorgelegt. Man kocht 6 h am Rückfluß und gewinnt **5a** durch Filtration. Nach dem Trocknen i. Vak. ist die Substanz analysenrein.

C₁₅H₂₈IN₄O₄PS₂ (550,54)

Ber.	C 32,72	H 5,13	I 23,1	P 5,63,
Gef.	C 32,8	H 5,1	I 22,4	P 6,1.

Reaktion von 3b mit CH₃I (5b): 1,6 g (3,7 mmole) **3a** werden mit 30 ml CH₃I 5 h lang erhitzt. Es entsteht eine gelbliche Lösung. Das überschüssige CH₃I wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. **5b** kristallisiert beim Kühlen aus.

C₁₀H₂₆IN₄O₄PS₂ (488,38)

Ber.	C 24,59	H 5,37	I 25,98	N 11,47	P 6,34	S 13,14,
Gef.	C 25,0	H 5,8	I 25,3	N 11,1	P 6,6	S 13,4.

Die Löslichkeit war nicht hoch genug, um den Phosphor durch ³¹P-NMR nachzuweisen.

2.4-Diethyl-3-chlor-1 λ^6 -thia-2.4-diaza-3-phosphetid-1.1-dioxid (6): 19,3 g (126,5 mmole) **2a** und 17,3 g (126,0 mmole) PCl₃ in Ether. Ausb. 18 g (66%). Sdp. 96–98 °C/0,01 Torr.

C₄H₁₀ClN₂O₂PS (216,69)

Ber.	C 22,17	H 4,65	Cl 16,38	P 14,29	S 14,81,
Gef.	C 22,2	H 4,6	Cl 16,9	P 14,1	S 14,8.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ (CH₃) = 1,3, (CH₂) 3,2–3,8. – ³¹P-NMR (Benzol): δ = 68,5, 114,5, 138,8. – MS: 217 (M⁺, 27%), 74 (C₂H₅PN, 100%).

N.N'-Diethyl-N.N'-bis(2.4-diethyl-1 λ^6 -thia-2.4-diaza-3-phosphetid-1.1-dioxid)sulfamid (7): Versuchsdurchführung analog **6**. Molverhältnis **2a**: PCl₃ = 3:2. Ausb. 72%. Schmp. 102–105 °C.

C₁₂H₃₀N₆O₆P₂S₃ (512,60)

Ber.	C 28,12	H 5,85	N 16,40	P 12,10,
Gef.	C 28,1	H 5,9	N 16,3	P 11,9.

¹H-NMR (Benzol): δ (CH₃) = 0,64 (Ring), 0,92, (CH₂) 2,6 (Ring), 3,17. – ³¹P-NMR (Benzol): δ = 68,9.

2.4-Diethyl-3-diethylamin-1 λ^6 -thia-2.4-diaza-3-phosphetid-1.1-dioxid (8): 4,55 g (20 mmole) **6** werden in 150 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und dazu läßt man bei Raumtemperatur 3,04 g (20 mmole) (CH₃)₃SiN(C₂H₅)₂, gelöst in 30 ml CH₂Cl₂, zutropfen und erhitzt anschließend 4 h lang am Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand im Ölpumpenvak. bei 90–95 °C/0,2 Torr destilliert. Ausb. 3,2 g (60%).

C₈H₂₀N₃O₂PS (253,15)

Ber.	C 37,95	H 7,90	N 16,59	P 12,23	S 12,68,
Gef.	C 38,3	H 7,9	N 16,4	P 12,3	S 12,3.

¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ (CH₃) = 1,10, 1,25, (CH₂) 3,18. – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 79,5. – MS: 253 (M⁺, 14%).

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG für die gewährte großzügige Unterstützung. S. K. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden am Rechenzentrum der Universität, Frankfurt/M., durchgeführt.

- [1] H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112**, 1365 (1979).
- [2] R. Appel und K.-W. Eichenhofer, *Chem. Ber.* **104**, 3859 (1971).
- [3] R. K. Harris, M. J. M. Wazeer, O. Schlak und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 517.
- [4] M. Becke-Goehring und H. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 185 (1969).
- [5] M. Becke-Goehring, H. J. Wald und H. Weber, *Naturwissenschaften* **55**, 491 (1968).
- [6] F. A. L. Anet, *Topics Curr. Chem. Fortschr. Chem. Forsch.* **45**, 139 (1974).
- [7] J. Emsley und D. Hall, in: *The Chemistry of Phosphorus*, S. 34, Harper u. Row Publishers, London 1976.
- [8] H. W. Roesky und T. Müller, *Chem. Ber.* **111**, 2960 (1978).
- [9] M. Bermann und J. R. van Wazer, *Synthesis* **576** (1972).