

2.5-Dimethyl-2-thio-3-trimethylsilyl-6-trimethylsilyloxy-2.3-dihydro-5H-2 λ^5 -1.3.5.2-triazaphosphorin-4-on (2a)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 0,02 mol (3,50 g) Heptamethylidisilazan in 40 ml CH₂Cl₂ vor und läßt 20 ml einer Lösung von 0,02 mol (3,24 g) **1** aus einem Tropftrichter langsam unter Rühren zutropfen. Die Reaktion verläuft exotherm. Man kocht ca. 3 h lang unter Rückfluß und zieht danach das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. ab. Es bleibt ein farbloses kristallines Produkt zurück, das hydrolyseempfindlich ist und bei 90 °C/0,1 Torr sublimiert. Ausb. 6,0 g **2a** (90%), Schmp. 85 °C.

¹H-NMR: SiCH₃ δ = -0,40, SiCH₃ -0,48, PCH₃ -1,83, PCH₃ -2,0, NCH₃ -3,21 ppm. J_{H-P} = 15 Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten)⁴: 1670 sst, 1635 sst, 1440 sst, 1300 st, 1255 sst, 1230 st, 1170 sst, 1072 st, 1015 sst, 927 st, 905 sst, 845 sst, 780 st, 760 m, 733 s, 665 cm⁻¹ sst.

MS: m/e = 337 M (22%),

322 M-CH₃ (25), 264 M-Si(CH₃)₃ (45),
249 SPCH₃NSi(CH₃)₃CONCON (42),
207 SPCH₃NSi(CH₃)₃CON (55),
192 SPNSi(CH₃)₃CON (12),
193 SPCH₃NSi(CH₃)₃CO (7),
177 SPNSi(CH₃)₂CON (4), 150 SPNSi(CH₃)₃ (80),
147 SPNCONCO (60), 135 SPNSi(CH₃)₂ (24),
100 NCOSi(CH₃)₂ (19), 73 Si(CH₃)₃ (100),
60 PCH₃N (10), 59 OSiCH₃ (11),
57 CONCH₃ (4), 45 PN (13), 43 SiCH₃ (7),
32 S (21).

C₁₀H₂₄N₃O₂PSSi₂ (337,54)

Ber. C 35,58 H 7,16 N 12,44 P 9,17 S 9,49,
Gef. C 35,5 H 7,0 N 12,5 P 9,0 S 9,4.

2.3.5-Trimethyl-2-thio-6-trimethylsilyloxy-2,3-dihydro-5H-2 λ^5 -1.3.5.2-triazaphosphorin-4-on (2b)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 50 ml CH₂Cl₂ vor und läßt 20 ml einer Lösung von 0,02 mol (3,24 g) **1** in CH₂Cl₂ und 20 ml einer Lösung von 0,02 mol (4,64 g) N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig langsam unter starkem Rühren zutropfen. Die Reaktion ist exotherm. Man läßt 3 h unter Rühren stehen. Danach wird das Lösungsmittel und entstandenes (CH₃)₃SiNCO im Ölpumpenvak. abgezogen. Es bleibt ein farbloses äußerst hydrolyseempfindliches Produkt zurück, das bei 60 °C/0,01 Torr sublimiert. Ausb. 4,7 g **2b** (85%), Schmp. 78 °C.

¹H-NMR: Si(CH₃)₃ δ = -0,32, PCH₃ -1,88, NCH₃ -3,01, NCH₃ -3,15 ppm. J_{H-P} = 15, J_{H-N} = 8 Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1680 sst, 1620 sst, 1440 st, 1420 m, 1310 st, 1295 s, 1250 st, 1230 m, 1190 st, 1080 s, 1000 s, 960 st, 910 st, 880 st, 860 sst, 820 st, 775 sst, 750 m, 680 cm⁻¹ st.

MS: m/e = 279 M (18%),

264 M-CH₃ (18),

201 NCH₃CONCH₃COSi(CH₃)₃N (15),
149 SPCH₃NCH₃CON (39),
147 SPNCONCO (48), 135 SPCH₃NCH₃CO (48),
101 COSi(CH₃)₃ (42), 92 SPCH₃N (12),
87 PNCON (33), 85 CONCH₃CO (100),
78 SPCH₃ (15), 73 Si(CH₃)₃ (48), 63 SP (15),
60 PNCH₃ (33), 57 CONCH₃ (12),
56 CONCH₂ (18), 45 PN (21), 32 S (52).

C₈H₁₈N₃O₂PSSi (279,37)

Ber. C 34,39 H 6,49 N 15,04 S 11,47,
Gef. C 33,6 H 6,2 N 15,0 S 11,2.

Mol.-Masse 267 (osmometr. in Aceton).

2-Methyl-5-trimethylstannyl-4.6-bis-(trimethylstannyloxy)-2.5-dihydro-1.3.5.2-triazaphosphorin-2-sulfid (2c)

Zu 0,02 mol (3,24 g) **1** in 100 ml CH₂Cl₂, in einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, läßt man aus einem Tropftrichter 0,02 (10,10 g) Tris-(trimethylstannyl)amin in 30 ml CH₂Cl₂ zutropfen. Während der Reaktion, die stark exotherm verläuft, wird die Reaktionslösung leicht trübe. Es wird ca. eine Stunde gekocht und danach abfiltriert und das Lösungsmittel, ohne es zu erwärmen, im Ölpumpenvak. abgezogen. Es bleibt ein farbloses kristallines Produkt zurück, das hydrolyseempfindlich ist. Die thermisch instabile Substanz läßt sich nicht sublimieren und spaltet bei 30 °C und 0,01 Torr Trimethylzinnisocyanat ab. Der Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 7,8 g **2c** (60%), Schmp. 123 °C.

¹H-NMR: Sn(CH₃)₃ δ = -0,56, PCH₃ -1,90 ppm. J_{H-Sn} = 58, J_{H-P} = 14 Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1625 st, 1580 st, 1288 sst, 1190 s, 1140 s, 1080 m, 968 sst, 900 m, 775 sst, 760 m, 720 s, 680 cm⁻¹ st.

MS: m/e = 652 M-CH₃ (42%),

607 M-4CH₃ (5),
448 SPNCOSn ((CH₃)₃NSn(CH₃)₃)₃ (42),
418 SPNCOSn(CH₃)₂NSn(CH₃)₂ (5),
297 SPCH₃NCNSn(CH₃)₃N (5),
283 SPCH₃NCNSn(CH₃)₃ (12),
192 NCOSn(CH₃)₂ (22), 165 Sn(CH₃)₃ (100),
150 Sn(CH₃)₂ (15), 135 SnCH₃ (35), 120 Sn (10),
87 NPNCO (10), 85 NPNCN (28), 32 S (28).

C₁₂H₃₀N₃O₂PSSn₂ (667,50)

Ber. C 21,59 H 4,53 N 6,29 P 4,64 S 4,80,
Gef. C 21,3 H 4,6 N 6,2 P 4,5 S 4,7.

2.5-Dimethyl-2-thio-dihydro-2 λ^5 -1.3.5.2-triazaphosphorin-4.6-dion (3a)

Zu 0,02 mol (6,74 g) **2a** in 100 ml CH₂Cl₂ läßt man aus einem Tropftrichter 0,02 mol (0,36 g) H₂O in 20 ml CH₂Cl₂ zutropfen. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, anschließend mit 20 ml CH₂Cl₂ gewaschen, im Vakuum getrocknet und bei 150-160 °C/0,01 Torr sublimiert wird. Ausb. 3,8 g **3a** (100%), Schmp. 225 °C.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{PCH}_3 \delta = -2,20$, $\text{NCH}_3 -3,15$ ppm.
 $J_{\text{H-P}} = 15$ Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 3025 st, 1720 sst, 1650 sst, 1406 s, 1295 st, 1200 st, 1167 m, 1040 st, 960 m, 920 st, 860 s, 795 st, 760 s, 712 m, 700 cm^{-1} st.

MS: $m/e = 193$ M (54%),

178 M-CH₃ (21), 135 SPCH₃NHCON (31),
 131 PCH₃N₂CON (4), 93 SPCH₃NH (15),
 92 SPCH₃N (13), 85 CONCH₃CO (8),
 78 SPCH₃ (12), 63 SP (8), 57 CONCH₃ (6),
 46 PCH₃ (38), 43 CONH (8), 32 S (100).

C₄H₈N₃O₂PS (193,16)

Ber. C 24,87 H 4,17 N 21,75 S 16,60,
 Gef. C 24,7 H 4,2 N 21,8 S 16,5.

2.3.5-Trimethyl-2-thio-dihydro-2λ⁵-1.3.5.2-triazaphosphorin-4.6-dion (3b)

Zu 0,02 mol (5,58 g) **2b** in 100 ml CH₂Cl₂ läßt man aus einem Tropftrichter 0,01 mol (0,18 g) H₂O in 20 ml CH₂Cl₂ zutropfen. Das Lösungsmittel und entstandenes (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃ werden im Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird aus warmem Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 4,1 g **3b** (100%), Schmp. 186 °C.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{PCH}_3 \delta = -2,11$, $\text{NCH}_3 -3,18$, $\text{NCH}_3 -3,25$ ppm. $J_{\text{H-P}} = 15$, $J_{\text{H-P}} = 9$ Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 3030 st, 1705 sst, 1650 sst, 1415 m, 1405 m, 1310 sst, 1260 s, 1205 st, 1180 s, 1055 m, 1010 st, 950 m, 920 sst, 890 s, 790 sst, 725 s, 760 st, 710 cm^{-1} sst.

MS: $m/e = 207$ M (100%),

192 M-CH₃ (14),
 147 PCH₃NCH₃NHCONCH₃ (24),
 129 NCH₃CONCH₃CONH (4),
 118 PCH₃NCH₃NHCO (14),
 90 PCH₃NCH₃NH (18), 86 NCH₃CONCH₃ (10),
 72 NCH₃CONH (30), 61 PCH₃NH (28),
 57 NCH₃CO (6), 56 CONCH₂ (16), 45 PN (16),
 43 CONH (12).

C₅H₁₀N₃O₂PS (207,18)

Ber. C 28,98 H 4,86 N 20,28 P 14,95 S 15,48,
 Gef. C 29,1 H 4,9 N 20,3 P 14,7 S 15,5.

4-Methyl-2.6-bis(trimethylsilyloxy)-1.4-dihydro-4λ⁵-1.3.5.4-thiadiazaphosphorin-4-sulfid (4)

Zu 0,02 mol (3,56 g) Hexamethyldisilthian in 80 ml CH₂Cl₂ läßt man 0,02 mol (3,24 g) **1** zutropfen und kocht ca. 3 Tage unter Rückfluß. Anschließend wird noch 4 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand bei 70–80 °C/0,1 Torr sublimiert. **4** ist thermisch nicht sehr stabil und zersetzt sich teilweise während der Sublimation. Es muß im Kühlschrank aufbewahrt werden. Ausb. 4,0 g **4** (60%), Schmp. 86 °C.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \delta = -0,40$, $\text{PCH}_3 -1,92$ ppm.
 $J_{\text{H-P}} = 16$ Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1640 sst, 1570 st, 1405 s, 1290 s, 1250 sst, 1190 sst, 965 st, 900 st, 850 sst, 835 sst, 788 m, 765 m, 725 s, 715 st, 670 cm^{-1} st.

MS: $m/e = 340$ M (12%),

325 M-CH₃ (2), 308 M-S (0,5),
 235 SPCH₃NCOSi(CH₃)₃NCO (2),
 225 SPCH₃NCOSi(CH₃)₃S (2),
 210 SPNCOSi(CH₃)₃S (20),
 177 SPNCOSi(CH₃)₂N (4),
 162 SPCH₃NCONCO (10), 147 SPNCONCO (8),
 120 SPCH₃NCO (12), 100 NCOSi(CH₃)₂ (16),
 91 SPN₂ (6), 77 SPN (8), 73 Si(CH₃)₃ (100),
 63 SP (8), 60 PCH₃N (4), 45 PN (22),
 43 SiCH₃ (8), 32 S (4).

C₉H₂₁N₂O₂PS₂Si₂ (340,55)

Ber. C 31,74 H 6,21 N 8,22 P 9,09 S 18,83,
 Gef. C 28,8 H 5,2 N 8,2 P 10,2 S 18,8.

2-Fluor-5-methyl-2-thio-3-trimethylsilyl-6-trimethylsilylthian-2.3-dihydro-5H-2λ⁵-1.3.5.2-triazaphosphorin-4-thion (5)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 0,05 mol (8,75 g) Heptamethyldisilazan in 100 ml CH₂Cl₂ vor. Dazu läßt man aus einem Tropftrichter 0,05 mol (9,90 g) Thiophosphorylfluorid-diisothiocyanat in 30 ml CH₂Cl₂ zutropfen. Die Reaktion verläuft stark exotherm und dabei wird die Reaktionslösung hellgelb. Das Lösungsmittel zieht man im Ölpumpenvak. ab. Es bleibt ein hellgelbes kristallines Produkt zurück, das hydrolyseempfindlich und thermisch instabil ist und sich nicht sublimieren läßt. Es wurde dreimal aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausb. 16,7 g (90%), Schmp. 107 °C.

$^1\text{H-NMR}$: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \delta = -0,40$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 -0,55$, $\text{NCH}_3 -1,92$ ppm. - $^{19}\text{F-NMR}$: F = +34,91, +31,66 ppm, $J_{\text{F-P}} = 995$, 1020 Hz. - IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1595 sst, 1508 sst, 1315 m, 1347 sst, 1252 sst, 1180 st, 1068 sst, 950 sst, 895 m, 880 sst, 768 m, 755 m, 695 cm^{-1} sst.

MS: $m/e = 373$ M (2%),

358 M-CH₃ (6), 300 M-Si(CH₃)₃ (11),
 285 SPFNSi(CH₃)₃CSNCSN (8),
 268 SPFNSi(CH₃)₃CSNCH₃CN (4),
 241 SPFNNSi(CH₃)₃CSN (9),
 208 SPNCNSCH₃NCS (4),
 195 SPFNSi(CH₃)₃CN (5),
 176 PNCSNCSNCH₃ (9), 154 SPFNSi(CH₃)₂ (12),
 140 SPFNCS (7), 137 PFNSi(CH₃)₃ (18),
 131 NSi(CH₃)₃CS (10), 116 NSi(CH₃)₂CS (32),
 113 NSi(CH₃)₃CN (35), 105 SSi(CH₃)₃ (14),
 77 SPN (19), 73 Si(CH₃)₃ (100), 63 SP (9),
 59 NPN (13), 45 PN (25), 43 SiCH₃ (19),
 32 S (6).

C₉H₂₁FN₃PS₃Si₂ (373,63)

Ber. C 28,93 H 5,66 F 5,08 N 11,24 P 8,29 S 25,74,
 Gef. C 28,8 H 5,6 F 5,3 N 11,3 P 8,4 S 26,0.

8-Fluor-3-methyl-8-thio-6.7-dithia-1.3.5-triaza-8λ⁵-phosphabicyclo-[3.2.1]octan-2.4-dithian (6)

Zu 0,02 ml (7,46 g) **5** in 150 ml CH₂Cl₂ läßt man 0,02 mol (2,70 g) Dischwefeldichlorid in 20 ml

CH_2Cl_2 zutropfen. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert gut ausgewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Die Substanz ist in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Ausb. 5,2 g (90%), Schmp. 161 °C. – IR (mit Nujol zwischen NaCl-Platten): 1615 sst, 1495 st, 1285 sst, 1060 sst, 900 sst, 840 sst, 720 s, 710 st, 675 cm^{-1} st.

MS: $m/e = 291$ M (2%),

259 M-S (2), 218 SPFNSSNCS (1),

197 SPNSSNCS (8), 195 M-3S (82),

137 PFNCSNCH₃ (100), 108 SPFNC (24),

105 PFNCSNCH₃ (94), 82 SPF (22), 76 PFNC (10),
73 CSNCH₃ (16), 63 SP (12), 58 NCS (8),
50 PF (10), 46 NS (4), 32 S (30).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{FN}_3\text{PS}_5$ (291,35)

Ber. C12,36 H1,03 D6,52 N14,42 P10,65 S54,98,
Gef. C12,7 H1,2 F6,1 N14,2 P10,4 S53,2.

Mol.-Masse 270 (nach RAST in Campher).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹ H. W. ROESKY und B. KUHTZ, Chem. Ber. **107**, 1 [1974].

² H. W. ROESKY und H. ZAMANKHAN, Chem. Ber. **109**, 2107 [1976].

³ H. W. ROESKY, Chem. Ber. **100**, 2142 [1967].

⁴ Die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen fallen mit den Absorptionen des Nujols zusammen und werden nicht angegeben.