

Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn

Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), VII<sup>1)</sup>

## Synthese von *N*-Phosphoranyliden-schwefelsäurediamiden und -arylsulfonsäureamiden<sup>2)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 31. März 1971)

Das neue Verfahren zur Darstellung von *N*-Triorganylphosphoranyliden-schwefelsäurediamiden und -arylsulfonsäureamiden beruht auf der gemeinsamen Einwirkung von Phosphinen und CCl<sub>4</sub> auf Schwefelsäurediamide bzw. Sulfonsäureamide. Einige Eigenschaften der neuen Phosphoranylidenaminosulfonyl-Verbindungen werden mitgeteilt.

### The Simultaneous Action of Phosphines and Carbon Tetrachloride on Ammonia Derivatives, VII<sup>1)</sup> Synthesis of *N*-Phosphoranylidenesulfuric Diamides and -arylsulfonamides<sup>2)</sup>

The new method for the preparation of *N*-triorganylphosphoranylidenesulfuric diamides and -arylsulfonamides works *via* the simultaneous action of phosphines and CCl<sub>4</sub> on sulfuric diamides or sulfonyl amides. Some properties of the new phosphoranylidenaminosulfonyl compounds are given.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß sich Amine im Dreikomponenten-System Phosphin/CCl<sub>4</sub>/Ammoniak(-Derivate) anders verhalten als Carbonsäureamide. Während Amine unter P–N-Verknüpfung zu Aminophosphoniumchloriden reagieren<sup>3,4)</sup>, erfolgt mit den Amidien organischer Säuren stets eine Wasserabspaltung. Aus Carbonsäureamiden entstehen Nitrile<sup>5)</sup>, aus Formamiden Isocyanide<sup>6)</sup> und aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen Carbodiimide<sup>7)</sup>.

Angesichts dieser Befunde war es von Interesse, die Reaktionen im Dreikomponenten-System Phosphin/CCl<sub>4</sub>/Schwefelsäureamide (Sulfonamide) zu untersuchen. Im Fall einer Dehydratisierung der Sulfonamidgruppe war mit der Bildung eines Schwefeloxidnitrids, N≡S(=O)R, zu rechnen, das sich zu einem Derivat des bekannten Sulfanurchlorids, [NS(=O)Cl]<sub>3</sub><sup>8)</sup>, polymerisieren könnte. Wahrscheinlicher war

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 2025 (1971).

<sup>2)</sup> Zugleich XLIV. Mittel. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XLIII. Mittel.: R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. **104**, 2246 (1971), vorstehend.

<sup>3)</sup> R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).

<sup>4)</sup> R. Appel und G. Saleh, in Vorbereitung.

<sup>5)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

<sup>6)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Angew. Chem. **83**, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 132 (1971).

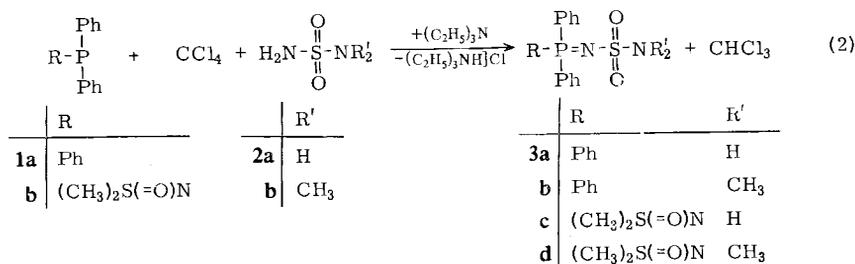
<sup>7)</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1335 (1971).

<sup>8)</sup> A. V. Kirsanov, Z. allgem. Chem. (russ.) **22**, 88 (1952), C. A. **48**, 6984f (1952).

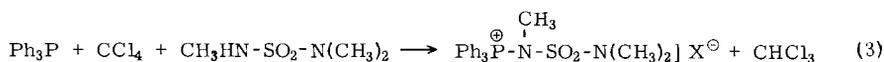
allerdings ein Reaktionsverlauf unter P–N-Verknüpfung, da eine in einem einzigen Reaktionsschritt erfolgende Wasserabspaltung aus Sulfonamiden unseres Wissens noch nicht beobachtet wurde. Die Überführung der Amidoschwefelsäure mit PCl<sub>5</sub> in Sulfanurchlorid ist ein Mehrstufenprozeß, bei dem primär Schwefelsäure-trichlorphosphoranylidnamid-chlorid entsteht, das erst beim Erwärmen unter Sauerstoffübertragung nach Gl. 1 reagiert<sup>8)</sup>.



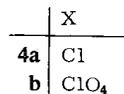
Wir fanden, daß Triphenylphosphin (**1a**) und Dimethylsulfoximido-diphenylphosphin (**1b**) in Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform oder Acetonitril/Chloroform bei 40–60° mit CCl<sub>4</sub> und äquimolaren Mengen der Schwefelsäurediamide **2a**, **b** im Verlauf einiger Stunden glatt unter P–N-Verknüpfung reagieren. Primär entstehen *N*-substituierte Aminophosphoniumchloride, die spontan, teilweise auch erst bei Basenzusatz, unter HCl-Abspaltung in die Sulfamoyl-Derivate **3** der Iminophosphorane übergehen.



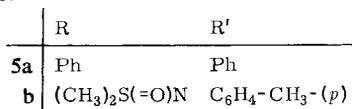
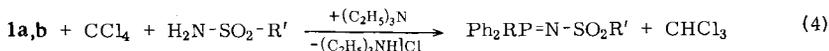
Die Bildungstendenz der resonanzstabilisierten Triorganylphosphoranylidaminosulfonyl-Gruppierung  $\text{>P}=\text{N}-\text{SO}_2-$  ist so ausgeprägt, daß das mit *N,N'*-Trimethyl-schwefelsäurediamid gebildete Salz **4a** beim Erhitzen auf 140° Methylchlorid abspaltet und **3b** liefert.



**1a**

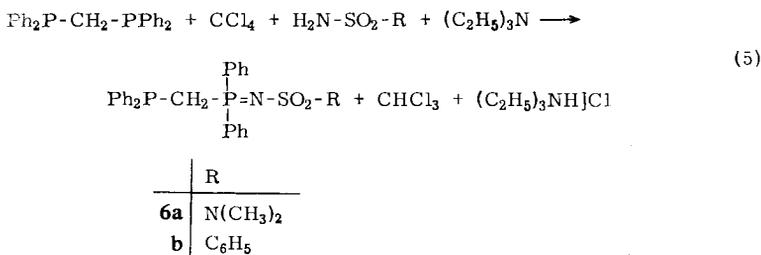


Sulfonsäureamide reagieren analog. Aus **1a** und Benzolsulfonsäureamid entsteht in Gegenwart von Triäthylamin sofort **5a**. Entsprechend liefert **1b** mit Tosylamid **5b**.



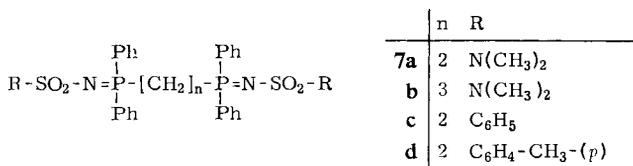
Bei den ditertiären Bisphosphinen hängt die Reaktivität der beiden Phosphor- atome entscheidend von der Kettenlänge ab. Im Bis(diphenylphosphino)-methan ist nach der einfachen Aminierung die Nucleophilie des zweiten P-Atoms so herab-

gesetzt, daß auch in Gegenwart von Triäthylamin keine Reaktion zum Bis(imino-phosphoran) mehr erfolgt. Mit *N,N*-Dimethyl-sulfamid und Benzolsulfonsäureamid entstehen die Verbindungen **6a, b**.



Dieser Befund steht nicht im Widerspruch zu einer früheren Beobachtung, nach der sich Bis(diphenylphosphino)-methan mit *S,S*-Dimethyl-sulfoximid in Gegenwart von Basen an *beiden* P-Atomen unter P-N-Verknüpfung umsetzt<sup>9)</sup>. Hierbei bewirkte der Basenzusatz eine Deprotonierung der zum Phosphonium-Atom benachbarten Methylengruppe, wodurch die Nucleophilie des zweiten P-Atoms erhöht wurde.

Schon bei Verbindungen mit zwei Methylengruppen zwischen den P-Atomen erfolgt glatte Aminierung an beiden P-Atomen. 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan und 1.3-Bis(diphenylphosphino)-propan reagieren mit *N,N*-Dimethyl-schwefelsäurediamid, Benzolsulfonsäureamid und Tosylamid zu den *N*-Phosphoranyliden-schwefelsäurediamiden **7a, b** und Sulfonsäure-phosphoranylidenamiden **7c, d**.



Die vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelt (siehe Tab.).

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahren zur Synthese von Sulfonsäure-phosphoranylidenamiden und *N*-Phosphoranyliden-schwefelsäurediamiden zeigt, daß die Kondensation mit Hilfe von CCl<sub>4</sub> vor allem wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit vorteilhaft ist. Sulfonsäure-phosphoranylidenamide sind nach *Levchenko* und Mitarb.<sup>9)</sup> auch bequem und in hoher Ausbeute über die Umsetzung von *N*-Sulfinyl-sulfonamiden mit Triphenylphosphinoxid, durch Reaktion von Triaryldibromphosphoranen mit Sulfonsäureamiden<sup>10)</sup> und in geringerer Ausbeute auch über die Reaktion von *N,N*-Dichlor-sulfonsäureamiden<sup>11)</sup> oder Sulfonyl-

<sup>9)</sup> *E. S. Levchenko* und *B. N. Ugarov*, Zh. Obshch. Khim. **35**, 2080 (1965), C. A. **64**, 6683 g (1966).

<sup>10)</sup> *L. Horner* und *H. Oediger*, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

<sup>11)</sup> *V. I. Shevchenko*, *A. M. Pinchuk* und *A. V. Kirsanov*, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1488 (1965), C. A. **63**, 14899 g (1965).

## Spektroskopische Daten

Subst.	Lösungsmittel	<sup>1</sup> H-NMR-Daten (chem. Verschiebung $\delta$ in ppm gegen internes TMS)		PNSCH <sub>3</sub> $\delta$ J [Hz]	PNSCH <sub>3</sub> $\delta$ J [Hz]	PNCH <sub>3</sub> $\delta$ J [Hz]	P-[CH <sub>2</sub> ] <sub>1-3</sub> -P $\delta$	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> ) $\delta$	Phenyl- protonen $\delta$
		PNSNCH <sub>3</sub> $\delta$ J [Hz]	PNSCH <sub>3</sub> $\delta$ J [Hz]						
<b>3a</b>	D <sub>3</sub> C-S(O)-CD <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	-7.47 bis -8.00
<b>3b</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.60	0.6 d	—	—	—	—	—	-7.26 bis -8.08
<b>3c</b>	D <sub>3</sub> C-S(O)-CD <sub>3</sub>	—	—	-3.46	1.1 d	—	—	—	-7.36 bis -8.12
<b>3d</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.66	0.6 d	-3.33	1.0 d	—	—	—	-7.33 bis -8.15
<b>4a</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.94	1.0 d	—	—	-3.44	10.7 d	—	-7.69 bis -8.33
<b>4b</b>	CD <sub>3</sub> CN	-2.86	1.0 d	—	—	-3.25	10.7 d	—	-7.65 bis -8.27
<b>5a</b>	CDCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	-7.11 bis -8.03
<b>5b</b>	CDCl <sub>3</sub>	—	—	-3.40	1.0 d	—	—	-2.28	-6.88 bis -8.00
<b>6a</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.67	0.6 d	—	—	—	—	—	-7.11 bis -7.98
<b>6b</b>	CDCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	-7.09 bis -7.88
<b>7a</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.67	ohne erkennbare Struktur	—	—	—	—	—	-7.35 bis -8.13
<b>7b</b>	CDCl <sub>3</sub>	-2.52	0.5 d	—	—	—	—	—	-7.31 bis -7.98

aziden<sup>12)</sup> mit Phosphinen zugänglich. Hingegen ist die Darstellung der *N*-Phosphoranyliden-schwefelsäurediamide bisher nur über die Umsetzung der durch *Kirsanov*-Reaktion aus Schwefelsäurediamiden mit  $\text{PCl}_5$  erhältlichen *N*-Chlorphosphoranyliden-schwefelsäurediamide<sup>13)</sup> mit Grignard-Reagentien beschrieben worden<sup>14)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangsmaterialien:* Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphin (**1b**)<sup>3)</sup>, Bis(diphenylphosphino)-methan<sup>15)</sup>, 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan<sup>15)</sup>, *N,N*-Dimethyl-schwefelsäurediamid<sup>16)</sup> (**2b**), *N,N,N'*-Trimethyl-schwefelsäurediamid<sup>17)</sup> und Schwefelsäurediamid<sup>18)</sup> (**2a**) stellten wir nach Literaturangaben her. 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan wurde analog den anderen Bisphosphinen hergestellt, Schmp. 61–62°. Triphenylphosphin bezogen wir von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, Benzolsulfonsäureamid und *p*-Toluolsulfonsäureamid von der Fa. *Ega-Chemie* KG, Steinheim/Albuch. Alle anderen Chemikalien waren Handelsprodukte, die nach gebräuchlichen Verfahren entwässert und vor Gebrauch jeweils frisch destilliert wurden. Die Schmp. bestimmten wir mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz; sie sind nicht korrigiert.

*N*-Triphenylphosphoranyliden-schwefelsäurediamid (Triphenylphosphazosulfonylamin<sup>19)</sup>, **3a**): Ein Gemisch von 5.75 g (60 mMol) Schwefelsäurediamid (**2a**), 13.1 g (50 mMol) Triphenylphosphin (**1a**), 7.7 g (50 mMol)  $\text{CCl}_4$  und 5.05 g (50 mMol) Triäthylamin in 140 ccm Chloroform/Acetonitril (7:1) erhitzt man 12 Stdn. unter Rühren auf 40°. Bereits nach 1.5 Stdn. ist alles gelöst. Die leicht gelb gefärbte Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der zurückbleibende Kristallbrei dreimal mit je 50 ccm kaltem Wasser gewaschen und aus 99proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 214–216°, Ausb. 14 g (78%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$  (356.4) Ber. C 60.67 H 4.81 N 7.86 P 8.69 S 9.00  
Gef. C 60.75 H 4.73 N 7.83 P 8.72 S 8.93  
Mol.-Gew. 350 (kryoskop. in DMSO)

*N*-Triphenylphosphoranyliden-*N,N'*-dimethyl-schwefelsäurediamid (Triphenylphosphazosulfonyl-dimethyl-amin, **3b**): Zu 5.24 g (20 mMol) **1a**, 2.48 g (20 mMol) *N,N*-Dimethyl-schwefelsäurediamid (**2b**) und 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 25 ccm Dichlormethan gibt man 3.08 g (20 mMol)  $\text{CCl}_4$  und läßt unter Rühren 8 Stdn. bei 40° stehen. Danach wird das

12) V. I. Shevchenko, V. T. Stratienco und A. M. Pinchuk, Zh. Obsch. Khim. **35**, 1487 (1965), C. A. **63**, 14899f (1965).

13) A. V. Kirsanov und Z. D. Nekrasova, Zh. Obsch. Khim. **27**, 1253 (1957), C. A. **51**, 3486 h (1957).

14) Th. Moeller und A. Vandi, J. org. Chemistry **27**, 3511 (1962).

15) W. Hewertsen und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1490.

16) S. Petersen, Chem. Ber. **83**, 551 (1950).

17) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. E. Kühle, R. Wegler und P. Schneider) Dtsch. Bundes-Pat. 951 719, C. A. **51**, 12956d (1956).

18) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie S. 433, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

19) Die Substanz wurde vorbeschrieben: R. Appel und A. Hauss, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 290 (1961).

Lösungsmittel abgezogen und der kristalline Rückstand zuerst aus Methanol/Wasser, dann aus Methanol/Äther umkristallisiert. Schmp.  $156-158^\circ$  (Lit.<sup>14</sup>):  $156-158^\circ$ , Ausb. 4.9 g (64%).

*N*-(Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphoranylidene)-schwefelsäurediamid ((Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphazo)sulfonylamin, **3c**): Zu 0.96 g (10 mMol) **2a**, 1.54 g (10 mMol)  $\text{CCl}_4$  und 1.01 g (10 mMol) Triäthylamin in 30 ccm Acetonitril tropft man unter Rühren und Eiskühlung langsam 2.77 g (10 mMol) **1b** in 15 ccm Acetonitril. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird noch einige Zeit bei Raumtemp. gerührt, darauf das Lösungsmittel abgezogen. Der zurückbleibende Kristallbrei wird zweimal mit je 30 ccm Benzol gewaschen und dann aus Methanol/Wasser und Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Schmp.  $169-170^\circ$ , Ausb. 2.7 g (73%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$  (371.4) Ber. C 45.27 H 4.88 N 11.31 P 8.34 S 17.27  
Gef. C 45.34 H 4.81 N 11.36 P 8.27 S 17.33  
Mol.-Gew. 363 (kryoskop. in DMSO)

*N*-(Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphoranylidene)-*N,N*-dimethyl-schwefelsäurediamid ((Dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphazosulfonyl)-dimethyl-amin, **3d**): Zur Lösung von 5.54 g (20 mMol) **1b**, 2.48 g (20 mMol) **2b** und 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 120 ccm Dichlormethan werden unter Kühlung und Rühren 3.08 g (20 mMol)  $\text{CCl}_4$ , gelöst in 10 ccm Dichlormethan, getropft. Währenddem fallen farblose Kristalle. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 Min. bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand dreimal mit je 40 ccm Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird bis zur ersten Trübung mit Petroläther ( $30-50^\circ$ ) versetzt, die anfallenden Kristalle abfiltriert und aus Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Schmp.  $134-136^\circ$ , Ausb. 6.3 g (79%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$  (399.5) Ber. C 48.11 H 5.55 N 10.52 P 7.75 S 16.05  
Gef. C 48.19 H 5.42 N 10.52 P 7.62 S 15.96  
Mol.-Gew. 399 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

Umsetzung von **1a** mit *N,N,N*-Trimethyl-schwefelsäurediamid zu **4a**, Überführung von **4a** in *N*-Triphenylphosphonio-*N,N,N*-trimethyl-schwefelsäurediamid-perchlorat (**4b**): 13.1 g (50 mMol) **1a**, 7.6 g (55 mMol) *N,N,N*-Trimethyl-schwefelsäurediamid und 7.7 g (50 mMol)  $\text{CCl}_4$  werden in 25 ccm Chloroform gelöst und 10 Stdn. bei  $35^\circ$  stengelassen. Man zieht das Lösungsmittel ab, wäscht das zurückbleibende Öl zweimal mit je 50 ccm Äther und fällt mehrmals aus Acetonitril/Äther um. Dabei erhält man zunächst noch Öle, beim zweiten oder dritten Mal Kristalle. Da das Lösungsmittel durch Trocknen nicht vollständig entfernt werden konnte (beim Erwärmen i.Vak. spaltet sich Methylchlorid ab), wird durch doppelte Umsetzung mit  $\text{KClO}_4$  in Methanol **4b** dargestellt, das man aus Methanol umkristallisiert. Es läßt sich auch aus dem nach Abziehen des Chloroforms anfallenden ungereinigten Öl gewinnen. Schmp.  $129-131^\circ$  (Zers.), Ausb. ca. 50%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}_2\text{ClO}_4$  (498.9) Ber. C 50.56 H 4.85 Cl 7.11 N 5.61 P 6.21 S 6.43  
Gef. C 50.51 H 4.82 Cl 7.22 N 5.57 P 6.16 S 6.47

Pyrolyse von **4a**: Beim Erhitzen des Phosphoniumsalzes auf ca.  $140^\circ$  spaltet sich Methylchlorid ab (Gasentwicklung). Das Iminophosphoran **3b** wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch und durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Benzolsulfonsäure-triphenylphosphoranylideneamid (**5a**): Eine Lösung von 2.6 g (10 mMol) **1a**, 1.0 g (10 mMol) Triäthylamin, 1.57 g (10 mMol) Benzolsulfonsäureamid und 1.54 g (10 mMol)  $\text{CCl}_4$  in 40 ccm Chloroform/Acetonitril (3 : 1) erhitzt man 12 Stdn. unter Rühren auf  $50^\circ$ . Das Lösungsmittel wird abgezogen und der gelbliche, halbfeste Rückstand mit 20 ccm Wasser gewaschen. Nach Abdekantieren des Waschwassers kristallisiert man aus wenig Methanol/Wasser um. Schmp.  $155-156^\circ$  (Lit.<sup>10</sup>):  $156-157^\circ$ , Ausb. 3.3 g (79%).

*p*-Toluolsulfonsäure-(dimethylsulfoximido-diphenyl-phosphoranylidenamid) (**5b**): Zur Lösung von 2.77 g (10 mMol) **1b**, 1.71 g (10 mMol) *p*-Toluolsulfonsäureamid und 1.01 g (10 mMol) Triäthylamin in 25 ccm Acetonitril tropft man unter Rühren und Kühlung 1.54 g (10 mMol)  $CCl_4$  in 10 ccm Acetonitril. Nach beendeter Zugabe wird noch einige Zeit bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid und engt das Filtrat zur Trockne ein. Die zurückbleibende Kristallmasse wird aus Methanol/Wasser und Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Schmp. 121–123°, Ausb. 3.3 g (74%).

$C_{21}H_{23}N_2O_3PS_2$  (446.5) Ber. C 56.49 H 5.19 N 6.27 P 6.94 S 14.36

Gef. C 56.58 H 5.12 N 6.22 P 6.88 S 14.42

Mol.-Gew. 444 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

*N*-(Diphenylphosphinomethyl-diphenyl-phosphoranylidene)-*N,N'*-dimethyl-schwefelsäureimid ((Diphenylphosphinomethyl-diphenyl-phosphazo)sulfonyl-dimethyl-amin, **6a**): Zu 3.84 g (10 mMol) Bis(diphenylphosphino)-methan, 1.0 g (10 mMol) Triäthylamin und 1.24 g (10 mMol) **2b** in 20 ccm Dichlormethan gibt man 1.54 g (10 mMol)  $CCl_4$  und erhitzt 15 Stdn. auf 45°. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbliebene Kristallbrei viermal mit je 30 ccm Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man 10 mMol des Phosphins mit je 20 mMol Triäthylamin, **2b** und  $CCl_4$  umsetzt. Schmp. 132 bis 134°, Ausb. 3.5 g (69%).

$C_{27}H_{28}N_2O_2P_2S$  (506.5) Ber. C 64.02 H 5.57 N 5.53 P 12.23 S 6.33

Gef. C 64.05 H 5.52 N 5.56 P 12.14 S 6.40

Mol.-Gew. 493 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

Benzolsulfonsäure-(diphenylphosphinomethyl-diphenyl-phosphoranylidenamid) (**6b**): Eine Lösung von 3.8 g (10 mMol) Bis(diphenylphosphino)-methan, 1.01 g (10 mMol) Triäthylamin, 1.57 g (10 mMol) Benzolsulfonsäureamid und 1.54 g (10 mMol)  $CCl_4$  in 30 ccm 1,2-Dichloräthan erhitzt man 3 Stdn. auf 60°. Vom entstandenen Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibende halb feste Kristallmasse wird aus Methanol/Wasser und Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Eine Verdoppelung des Triäthylamins,  $CCl_4$  und Benzolsulfonsäureamids führte auch nur zum Monoiminophosphoran. Schmp. 142–143°, Ausb. 3.8 g (70%).

$C_{31}H_{27}NO_2P_2S$  (539.6) Ber. C 69.01 H 5.05 N 2.65 P 11.48 S 5.95

Gef. C 69.09 H 5.14 N 2.66 P 11.52 S 5.85

Mol.-Gew. 540 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

1,2-Bis(dimethylsulfamoylimino-diphenyl-phosphoranyl)-äthan (**7a**): Eine Lösung von 3.98 g (10 mMol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan, 3.08 g (20 mMol)  $CCl_4$ , 2.48 g (20 mMol) **2b** und 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 30 ccm Chloroform wird 8 Stdn. auf 50° erhitzt. Das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der zurückbleibende Kristallbrei aus Methanol/Wasser und Acetonitril/Äther umkristallisiert. Schmp. 201–203°, Ausb. 5.1 g (79%).

$C_{30}H_{36}N_4O_4P_2S_2$  (642.7) Ber. C 56.06 H 5.65 N 8.72 P 9.64 S 9.98

Gef. C 56.13 H 5.74 N 8.81 P 9.66 S 9.93

Mol.-Gew. 627 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

1,3-Bis(dimethylsulfamoylimino-diphenyl-phosphoranyl)-propan (**7b**): Zu 4.12 g (10 mMol) 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan, 2.48 g (20 mMol) **2b** und 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin in 30 ccm 1,2-Dichloräthan gibt man 3.08 g (20 mMol)  $CCl_4$  und erhitzt 3 Stdn. unter Rühren auf 60°. Nach kurzer Zeit fallen die ersten Kristalle aus. Man filtriert vom Triäthyl-

ammoniumchlorid, engt das Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert aus Acetonitril und Dichlormethan/Äther um. Schmp. 212–214°, Ausb. 4.2 g (64%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (656.7) Ber. C 56.69 H 5.83 N 8.53 P 9.43 S 9.77

Gef. C 56.60 H 5.77 N 8.48 P 9.42 S 9.71

Mol.-Gew. 638 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

*1.2-Bis(phenylsulfonylimino-diphenyl-phosphoranyl)-äthan (7c)*: 3.98 g (10 mMol) *1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan*, 3.14 g (20 mMol) *Benzolsulfonsäureamid*, 3.08 g (20 mMol  $\text{CCl}_4$  und 2.02 g (20 mMol) *Triäthylamin* in 30 ccm 1.2-Dichlor-äthan erhitzt man 3 Stdn. unter Rühren auf 60°. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Methanol und Dichlormethan gewaschen. Schmp. 278–280°, Ausb. 4.2 g (59%). **7c** ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (709.2) Ber. C 64.35 H 4.90 S 9.04 Gef. C 64.50 H 4.82 S 8.91

*1.2-Bis(p-tolylsulfonylimino-diphenyl-phosphoranyl)-äthan (7d)*: 1.99 g (5 mMol) *1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan*, 1.54 g (10 mMol)  $\text{CCl}_4$ , 1.71 g (10 mMol) *p-Toluolsulfonsäureamid* und 1.01 g (10 mMol) *Triäthylamin* in 80 ccm Acetonitril/Dichlormethan (1:1) erhitzt man 16 Stdn. auf 40°. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der farblose Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 273–275°. **7d** ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2$  (736.8) Ber. C 65.20 H 5.20 N 3.80 P 8.41 S 8.70

Gef. C 65.18 H 5.21 N 3.82 P 8.35 S 8.80

[125/71]