

Rolf Appel und Kurt-Wilhelm Eichenhofer

Darstellung und Ringschlußreaktionen von *N,N'*-Bis(diorganylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimiden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. August 1971)

N,N'-Phosphino-substituierte *S,S*-Dimethyl-sulfodiimide (**1a–f**) werden aus *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid und Diorganylchlorphosphinen hergestellt. Sie eignen sich zum Aufbau von heterocyclischen Verbindungen, in denen außer S, N und P auch C-Atome Ringglieder sein können. Mit *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid reagieren **1b–e** zu den 8gliedrigen Bis-phosphoniumsalzen **5b–e**, die beim Erhitzen unter Eliminierung von Methylbromid in die ungeladenen Achtringe **6b–e** übergehen. Die Umsetzung von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid mit Dichlorphenylphosphin liefert das 8gliedrige cyclische Bis-phosphin **7**, das mit *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid zum bicyclischen Ringsalz **11** reagiert, in dem zwei P-Brückenkopf-atome über drei *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid-Einheiten verknüpft sind. — Das 7gliedrige cyclische Dialkyliden-diphosphoran **12** entsteht durch Addition von **1d** an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester. Einwirkung von 1,2-Bis(brommethyl)-benzol auf **1d** führt zum 9gliedrigen Ringsalz **14**. — Einige Eigenschaften und die ¹H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Preparation and Cyclisation Reactions of *N,N'*-Bis(diorganylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimides¹⁾

N,N'-Phosphino-substituted *S,S*-dimethylsulfodiimides, prepared from *S,S*-dimethylsulfodiimide and diorganylchlorphosphines, can be used for the synthesis of heterocyclic compounds with S, N, P and C-atoms as ring linkages. **1b–e** react with *N,N'*-dibromo-*S,S*-dimethylsulfodiimide to give the cyclic eight-membered biphosphonium salts **5b–e**. These lose methylbromide when heated under formation of the neutral eight-membered rings **6b–e**. The reaction of *S,S*-dimethylsulfodiimide with dichlorophenylphosphine gives the cyclic eight-membered bisphosphine **7**, which forms a bicyclic salt **11** on reaction with *N,N'*-dibromo-*S,S*-dimethylsulfodiimide. In **11** the two phosphorous bridge atoms are linked by three *S,S*-dimethylsulfodiimide molecules. The cyclic seven-membered dialkylidendiphosphorane **12** can be obtained by addition of **1d** to dimethyl acetylenedicarboxylate. The reaction of 1,2-bis(bromomethyl)benzene with **1d** yields the nine-membered ring salt **14**. — Some properties and the ¹H n.m.r. spectra of the new compounds are reported.

Die bifunktionellen *S,S*-Dialkyl-sulfodiimide und ihre *N,N'*-Dihalogenverbindungen haben in letzter Zeit mehrfach als Ausgangssubstanzen für die Synthese neuer heterocyclischer Verbindungen gedient, in denen neben dem SN₂-Fragment noch C-, Si-, N-,

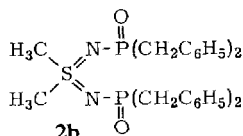
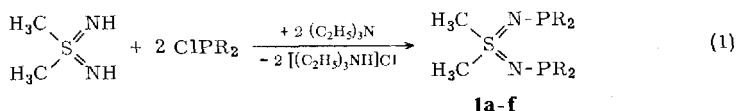
¹⁾ 47. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 46. Mitteil.: F. Knoll, M.-F. Müller-Kalben und R. Appel, Chem. Ber. 104, 3716 (1971).

P-, As- und S-Atome weitere Ringglieder sein können. Darunter sind 6gliedrige Ringe²⁻⁸⁾ besonders häufig vertreten, während 5-⁸⁾, 7-⁹⁾ und 8-Ringmoleküle^{10, 11)} bisher nur vereinzelt erhalten wurden.

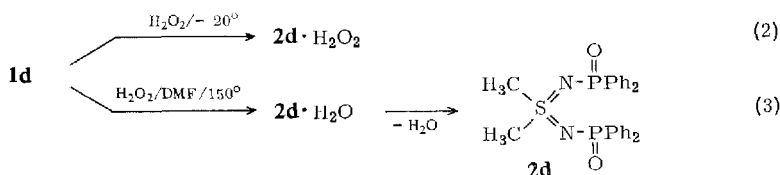
Achtringe sind in der Schwefel-Stickstoff- und Phosphor-Stickstoff-Chemie aber keine Seltenheit¹²⁾. Wir haben uns daher zum Ziel gesetzt, die Strukturelemente von cyclischen S-N- und P-N-Verbindungen zu vereinen und gemischte 8gliedrige Sulfazo-phosphazo-Verbindungen zu synthetisieren. Als Ausgangssubstanzen sollten die Bis-phosphino-Derivate der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimide besonders geeignet sein.

N,N'-Bis(diorganylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimide

Die an beiden N-Atomen durch Phosphinreste substituierten *S,S*-Dimethyl-sulfodiimide **1a-f** können leicht in Ausbeuten zwischen 50–80% durch Umsetzung von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid mit Diorganylchlorphosphinen in Gegenwart von Triäthylamin erhalten werden:



1	R
a	CH ₃
b	C ₆ H ₅ CH ₂
c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
d	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅ O
f	R ₂ = $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O} \end{array}$



²⁾ R. Appel und D. Hänssgen, *Angew. Chem.* **79**, 577 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 91 (1967).

³⁾ R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1354 (1967).

⁴⁾ R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, *Chem. Ber.* **101**, 2861 (1968).

⁵⁾ R. Appel und G. Vollmer, *Chem. Ber.* **103**, 2555 (1970).

⁶⁾ M. Haake, *Angew. Chem.* **82**, 391 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 373 (1970).

⁷⁾ D. Rebhan, Dissertation, Univ. Bonn 1968.

⁸⁾ W. Clarenz, Dissertation, Univ. Bonn 1970.

⁹⁾ W. Müller, Dissertation, Univ. Bonn 1970.

¹⁰⁾ R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, *Chem. Ber.* **101**, 2855 (1968).

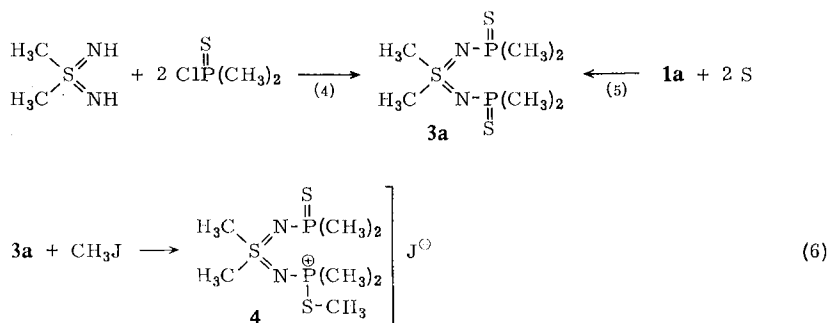
¹¹⁾ R. Appel und K. W. Eichenhofer, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1659 (1969).

¹²⁾ Vgl. hierzu M. Becke-Goehring, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen*, Akademie Verlag, Berlin 1957, sowie S. Pantel und M. Becke-Goehring, *Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie*, Springer-Verlag, Heidelberg 1969.

Die Verbindungen **1a–f**, von denen **1a, b** sehr sauerstoffempfindlich sind, lösen sich gut in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zur näheren Charakterisierung haben wir einzelne Vertreter in das Dioxid bzw. Disulfid übergeführt. **1b** wurde mit Luftsauerstoff zu **2b**, **1d** mit Wasserstoffperoxid zu **2d** oxydiert.

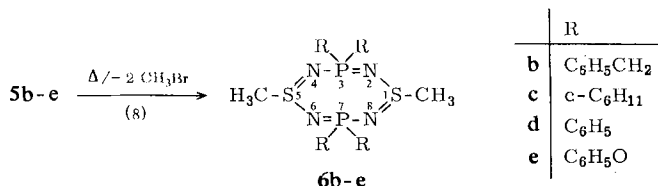
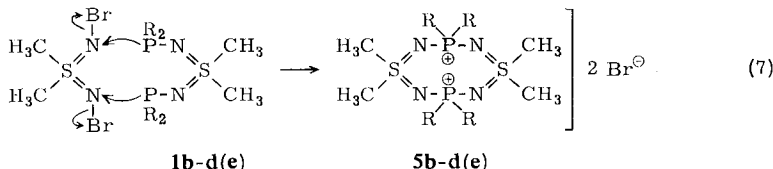
2d enthält je nach den Reaktionsbedingungen Wasserstoffperoxid oder Wasser als Kristallsolvens. Das Hydrat kann durch Erhitzen im Hochvakuum oder durch azeotrope Destillation mit Toluol zu **2d** entwässert werden.

Ähnlich leicht wie mit Sauerstoff reagiert **1a** auch mit elementarem Schwefel zum Disulfid **3a**, das ebenfalls aus *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid und Dimethyl-thiophosphinsäurechlorid leicht zugänglich ist. Es bildet mit 1 Mol Methyljodid das Methojodid **4**.



Achtgliedrige Ringsysteme mit 5wertigem Phosphor

In einer vorausgegangenen Arbeit konnten wir zeigen, daß sich *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid und Bis(diphenylphosphino)-methan unter nucleophiler Verdrängung des Halogens zu einem 6gliedrigen Ring-Kation umsetzen²⁾. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf die Verbindungen **1b–d** lieferte die 8gliedrigen Ringsalze **5b–d**.



Die Ausbeuten betragen bei der in Acetonitril durchgeführten Umsetzung nur zwischen 15 und 50%, da neben dem Achtring erwartungsgemäß höhere — noch nicht

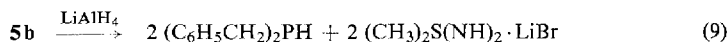
identifizierte — Polymere gebildet werden. Der Salzcharakter von **5b—d** wurde durch doppelte Umsetzung mit Pikrinsäure, z. Tl. auch mit Natriumtetraphenylborat, bewiesen.

In den Verbindungen **5b—e** ist die Beweglichkeit der *S*-Methylgruppen durch die beiden positiven Ladungen des Ring-Kations so erhöht, daß beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder in Lösungsmitteln an beiden Schwefelatomen je eine Methylgruppe als Methylbromid abgespalten wird. Dabei entstehen die ungeladenen Ringsysteme **6b—e**, die als 1.5-Dimethyl-3.3.7.7-tetraorganyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(IV)tetrazadi-phosph(V)ocine zu bezeichnen sind.

Die Struktur der Verbindungen **6b—e** folgt aus den Elementaranalysen, den Molekulargewichtsbestimmungen und den ¹H-NMR-Spektren.

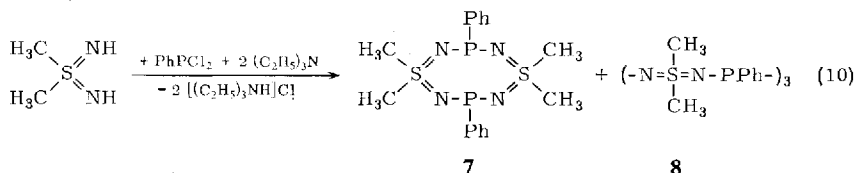
Achtgliedrige Ringsysteme mit 3wertigem Phosphor

Versuche, die *P*-Benzylgruppen des Ringsalzes **5b** nach literaturbekannten Verfahren mit Lithiumaluminiumhydrid abzuhydrieren^{13,14}, um auf diesem Wege das Ringsystem **7** mit 3 bindigem Phosphor zu erhalten, blieben erfolglos. Wir beobachteten stets eine Spaltung aller P—N-Bindungen, wobei quantitativ Dibenzylphosphin und das Addukt von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid mit Lithiumbromid gebildet wurden.



Die reduktive Spaltung einer P—N-Bindung mit LiAlH₄ wurde kürzlich auch von *Hassner* und *Galle*¹⁵ beim [2.3-Dimethyl-aziridinyl-(1)]-triphenyl-phosphoniumjodid beobachtet.

Einen Weg zu dem gesuchten Achtring **7** fanden wir schließlich in der Umsetzung von *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid mit Dichlorphenylphosphin unter Anwendung des Verdünnungsprinzips nach *Ruggli-Ziegler*.



Die erstaunlich geringe Löslichkeit von **7** in allen organischen Lösungsmitteln verhinderte eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Im Massenspektrum liegt der Basis-Peak bei *m/e* 381. Durch Hochauflösung konnte dieser Masse das Bruchstück-Ion (C₁₅H₁₉N₄P₂S₂)⁺ zugeordnet werden, das durch Abspaltung einer Methylgruppe aus **7** entstanden ist. Das Massenspektrum liefert Anhaltspunkte, daß die als **7** bezeichnete Substanz möglicherweise nicht ganz einheitlich ist und mit geringen Mengen des Zwölfringes **8** verunreinigt ist. Der höchste gerade noch meßbare *m/e*-Wert liegt bei ca. 564. Er entspricht dem Zwölfring **8**, der zwei Methylgruppen verloren hat. Eine Trennung der beiden Ringe war wegen der Unlöslichkeit beider Substanzen nicht möglich.

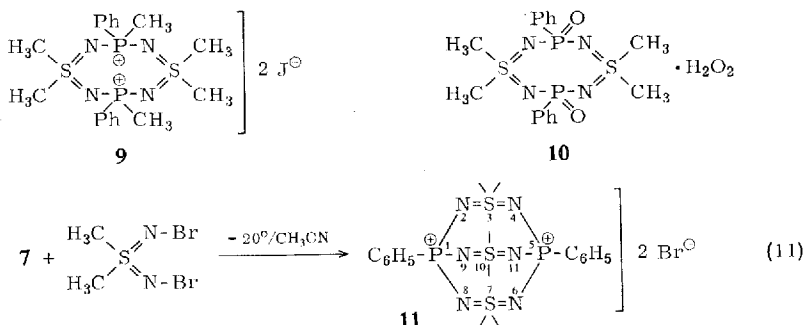
¹³ *W. J. Bailey* und *S. A. Buckler*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3567 (1957).

¹⁴ *R. C. Hinton* und *F. G. Mann*, *J. chem. Soc. [London]* **C 1959**, 2835.

¹⁵ *A. Hassner* und *J. E. Galle*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 3733 (1970).

Daß die nach Gl. (10) erhaltene Substanz zum überwiegenden Teil aus **7** besteht, folgt aus einer Reihe von Umsetzungen, durch die der Achtring in mehrere Derivate übergeführt werden konnte. Mit Methyljodid entsteht das Dijodid **9**, und von Wasserstoffperoxid wird **7** zum Dioxid **10** oxydiert, das 1 Mol H_2O_2 als Kristallsolvens enthält.

Schließlich konnte **7** mit *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid in Acetonitril zum bicyclischen Salz **11** umgesetzt werden, in dem zwei P-Atome über drei Sulfodiimid-Brücken miteinander verknüpft sind, und das nach dem Ringindex¹⁶⁾ als 3.3.7.7.10.10-Hexamethyl-1.5-diphenyl-3.7.10-trithia(VI)-2.4.6.8.9.11-hexaaza-1.5-diphosphonia-bicyclo[3.3.3]undecan-dibromid zu bezeichnen ist.



Der Salzcharakter von **11** folgt aus doppelten Umsetzungen mit Pikrinsäure und Silbernitrat zum Pikrat bzw. Nitrat des bicyclischen Ring-Kations. Für die angenommene Struktur spricht die Ionengewichtsbestimmung in DMSO und das ^1H -NMR-Spektrum. Alle *S*- CH_3 -Gruppen befinden sich in identischer magnetischer Umgebung. Sie geben nur ein Signal, das durch die beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratome zu einem Triplett mit der Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}-\text{N}-\text{S}-\text{C}-\text{H}) = 1,6 \text{ Hz}$ aufgespalten ist.

Inzwischen konnte **7** auch als zweizähliger Phosphinligand in den neutralen Nickelcarbonylkomplex $(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2)\text{Ni}(\text{CO})_2$ eingebaut werden, von dem eine Molekulargewichtsbestimmung möglich war¹⁷⁾.

Sieben- und Neunringe durch Reaktion von **1d** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. 1.2-Bis(brommethyl)-benzol

Nach *Hyghes* und *Jaffry*^{18,19)} reagieren Bis-phosphine mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu cyclischen 1.2-Dialkyliden-diphosphoranen. Die Übertragung dieser Synthese auf **1d** führt in Aceton bei -20° in guter Ausbeute zum 1.1-Dimethyl-3.3.6.6-tetraphenyl-4.5-bis(methoxycarbonyl)-1.2.7.3.6-thia(VI)diazadiphosph(V)epin (**12**), das von Perchlorsäure in Eisessig zum Diperchlorat **13** protoniert wird.

¹⁶⁾ The Ring-Index, Suppl. II, 2nd Edition, American Chemical Society, Washington 1964.

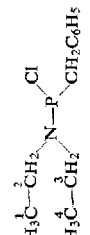
¹⁷⁾ *W. Raab*, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1971.

¹⁸⁾ *A. N. Hyghes* und *S. W. S. Jaffry*, *J. heterocycl. Chem.* **6** (6), 991 (1969).

¹⁹⁾ Siehe hierzu auch *M. A. Shaw*, *J. C. Tebby*, *R. S. Ward* und *H. D. Williams*, *J. chem. Soc. [London]* **1970**, 504.

¹H-NMR-Daten (interner Standard TMS bei 38°, τ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz)

Verb.	Lösungsmittel	CH ₃	J _(pNSCH)	P-CH	J _(pCH)	Phenyl	Weitere Substituenten
1a	CDCl ₃	6.85	—	8.85	—	—	—
3a	CDCl ₃	6.37(t)	1.0	8.12(d)	13.5	—	—
4	CD ₃ CN	6.26(dd)	1.6	⊕ P(S)CH ₃ 7.44(d)	14.5	—	—
				P(S)CH ₃ 7.72(d)	13.8		
				P(S)CH ₃ 8.05(d)	13.5		
1b	CDCl ₃	8.07(t)	0.7	7.11(d)	2.5	2.80	—
2b	CDCl ₃	7.11(t)	0.4	6.94(d)	15.0]	2.68	—
1c	CDCl ₃	7.02	—	—	—	—	c-C ₆ H ₁₁ ; 8.0-9.0(m)
1d	CDCl ₃	6.85(t)	0.7	—	—	2.27-3.00(m)	—
2d-H ₂ O	CDCl ₃	6.52(t)	0.5	—	—	2.1-2.8(m)	H ₂ O 7.29
						2.1-2.8(m)	
2d	CDCl ₃	6.55(t)	0.5	—	—	2.6-3.1(m)	—
1e	CDCl ₃	6.84(t)	0.5	—	—	—	CH ₂ CH ₂ 5.8-6.3(m)
1f	CDCl ₃	6.80(t)	0.8	—	—	2.61	—
5b	CD ₃ OD	6.39(t)	1.2	6.29(d)	14.5	—	c-C ₆ H ₁₁ ; 7.3-8.9(m)
5c	CD ₃ OD	6.03(t)	0.9	—	—	—	—
5d	CD ₃ OD	6.29(t)	1.4	—	—	1.7-2.7(m)	—
6b	CDCl ₃	7.58(t)	1.0	6.93(d) ^{a)}	15.5	2.75	—
6c	CDCl ₃	7.38(t)	0.8	—	—	—	c-C ₆ H ₁₁ ; 7.6-9.1(m)
6d	CDCl ₃	7.14(t)	1.4	—	—	1.9-2.7(m)	—
6e	C ₆ D ₆ CD ₂ Cl ₂	7.81(t)	2.1	—	—	2.4-3.2(m)	—
						2.7	
9	DMSO	6.21(t)	1.0	7.54(d)	14.4	—	1.65-2.4(m)
10	CD ₃ OD	6.61(t)	1.4	—	—	—	1.8-2.6(m)
11	CD ₃ OD	6.11(t)	1.6	—	—	—	1.6-2.4(m)
12 ^{b)}	CD ₃ CN/C ₆ H ₆ ^{e)}	6.64(t)	0.9	—	—	1.62-2.72(m)	OCH ₃ 6.37 (breit)
						1.48-2.48(m)	
13	CF ₃ CO ₂ D ^{d)}	—	—	4.48-4.88(m)	—	—	SCH ₃ + OCH ₃ 6.06-6.71

14		CD ₃ OD	6.45(t)	1.0	4.93(d)	13.5	1.7–2.5(m) 3.02(sym.m)	—	
16 ^{e)}		DMSO	7.03(d)	1.5	PCH ₂ 5.86(d) P=CH 3.34(d)	11 12.5	1.9–2.75(m) 2.9–3.15(m)	—	
15		CD ₃ OD	6.72(d)	1.5	[⊕] PCH ₂ 5.45(d) P(O)CH ₂ 6.37(d)	14.3 13.6	1.9–2.7(m) 2.8–3.2(m)	NH 5.28	
	(C ₂ H ₅) ₂ NP(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	C ₆ D ₆	—	—	—	—	2.7–3.1	C–CH ₃ 9.30(t) PCH ₂ + NCH ₂ 6.95–7.60	<i>J</i> _(HCCH) 7.0
		C ₆ D ₆	—	—	6.52(d)	8.0	2.92	CH ₃ -1 9.14(t) CH ₃ -4 9.02(t)	<i>J</i> _(HCCH) 7.0
	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ PH	C ₆ D ₆	—	—	7.38(dd)	2.9	2.93	CH ₂ -3 7.42(q) CH ₂ -2 7.01(q)	<i>J</i> _(PH) 197 <i>J</i> _(HPC) 7.0
	C ₆ H ₅ CH ₂ PH ₂	C ₆ D ₆	—	—	7.1	—	2.90	PH 7.14(d t)	<i>J</i> _(PH) 193 <i>J</i> _(HPC) 7.4
	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ P(O)H ^{f)}	C ₆ D ₆ /CDCl ₃	—	—	7.05(dd)	15.0	2.84	PH 3.24(d Quintett)	<i>J</i> _(PH) 470 <i>J</i> _(HPC) 3.4

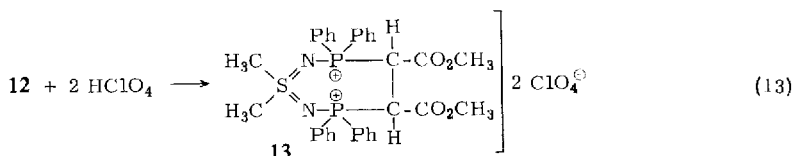
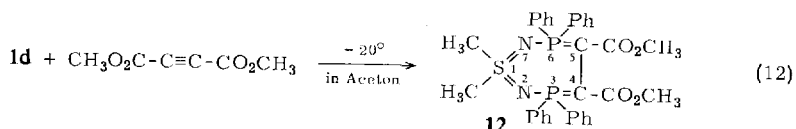
^{a)} Auf Grund magnetischer Nichtäquivalenz der Methylenprotonen sind die PCH₂-Signale verbreitert. Siehe hierzu *F. Caesar* und *W. D. Balzer*, Chem. Ber. **102**, 1665 (1969).
^{b)} ³¹P-NMR (CH₃OH), interner Standard 85proz. Phosphorsäure: –38.7 und 35.1 ppm (1:1) (Für Aufnahme des Spektrums danken wir Herrn Dipl.-Phys. *G. Heckmann*, Anorgan.-Chem. Inst., Techn. Hochschule Stuttgart.)

^{c)} Interner Standard CD₃CN/8.02.

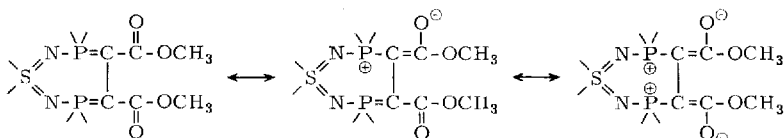
^{d)} Interner Standard CD₃CN/8.08.

^{e)} Verunreinigung 15.

^{f)} Durch Luftoxydation einer Probe Dibenzylphosphin in Benzol; Lit. *T. L. Emick* und *R. L. Lersinger*, J. Amer. chem. Soc. **90**(B), 3459 (1968); *J*_(PH) 465, *J*_(HPC) 3.5, *J*_(PCH) 15 Hz.

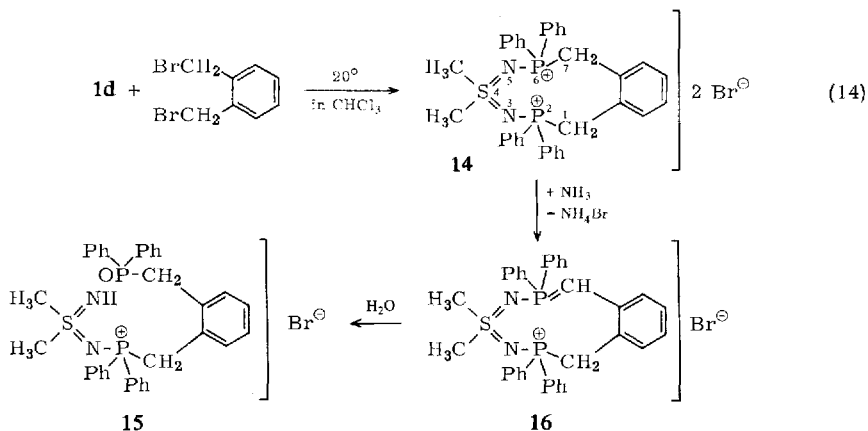


Wie die starke Mesomeriestabilisierung durch die benachbarten Methoxycarbonyl-Gruppen erwarten läßt, ist der Ylid-Charakter von **12** so stark geschwächt, daß mit Benzaldehyd auch unter harten Bedingungen keine Wittig-Reaktion mehr stattfindet.



Die doppelte Protonierung mit Perchlorsäure ist somit der einzige chemische Hinweis auf eine polarisierte P=C-Doppelbindung. Das ¹H-NMR-Spektrum von **12** in Trifluoressigsäure erlaubt keine eindeutige Zuordnung der *S*-CH₃- und *O*-CH₃-Signale. Die Temperaturabhängigkeit dieser Signale läßt auf das Vorliegen verschiedener Konformeren von **13** schließen.

Das neungliedrige Ringsalz **14** erhielten wir bei der Reaktion von **1d** mit 1,2-Bis-(brommethyl)-benzol in Chloroform bei 20°.



14 liefert mit Pikrinsäure ein Dipikrat. Mit flüssigem Ammoniak wird 1 Mol HBr zu **16** abgespalten. Versuche, die zweite Methylengruppe mit Methyllithium zu deprotonieren, schlugen fehl²⁰⁾. Von Wasser wird **16** unter Spaltung einer PN-Bindung zu **15** hydrolysiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid²¹⁾, *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid²²⁾, Dimethylchlorphosphin²³⁾, Dicyclohexylchlorphosphin²⁴⁾, Di(phenoxy)chlorphosphin^{25, 26)}, 2-Chlor-1.3.2-dioxaphospholan²⁷⁾ stellten wir nach Literaturangaben her. Dibenzylchlorphosphin erhielten wir durch Umsetzung von Dialkylamino-dibenzylphosphin mit PCl_3 :

a) *Diäthylamino-dibenzylphosphin* (analog der Darstellung von Diäthylamino-diäthylphosphin²⁴⁾): In bekannter Weise bereitet man aus 12.15 g (0.5 g-Atom) *Magnesium* und 63.2 g = 57.3 ccm (0.5 Mol) *Benzylchlorid* in 200 ccm Äther eine Grignard-Lösung. Diese wird bei -20° unter intensivem Rühren langsam zu einer Lösung von 43.5 g (0.25 Mol) *Diäthylamino-dichlorphosphin*²⁴⁾ in 250 ccm Äther getropft. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, vom ausgefallenen Magnesiumchlorid abgefrittet und der Rückstand zweimal mit 200 ccm Äther gewaschen. Nach Abziehen des Äthers verbleibt ein Öl, das i. Ölpumpenvak. rektifiziert wird. Die erste Fraktion zwischen 140 und $150^{\circ}/2$ Torr enthält das *Diäthylamino-benzyl-chlorphosphin*. Bei Sdp._2 168–170° gehen dann 40–53.5 g farbloses *Diäthylamino-dibenzylphosphin* über, das nach einigen Tagen fest wird. Schmp. 19–22°, Ausb. 56–75%; löslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform; Geruch nach Pfefferminz. Diäthylamino-benzyl-chlorphosphin kann erneut grignardiert werden oder zur Darstellung von Benzylchlorphosphin eingesetzt werden.

b) *Dibenzylchlorphosphin durch P–N-Spaltung des Aminophosphins mit PCl_3* ²⁸⁾: Zu 102.3 g (0.36 Mol) *Diäthylamino-dibenzylphosphin*, die kurz auf 70° erwärmt werden, tropft man unter Rühren 49.5 g = 31.5 ccm (0.36 Mol) *Phosphortrichlorid*. Innerhalb 1 Stde. erwärmt man langsam auf 120° und destilliert dann das gebildete *Diäthylamino-dichlorphosphin* bei Sdp._{11} 68° ab, Ausb. 62.7 g. Der ölige Rückstand wird erneut destilliert. Bei Sdp._1 158–160° destillieren 81.5 g (91%) *Dibenzylchlorphosphin* über, das bei 82° fest wird (Lit.²⁹⁾; Sdp._1 160°). Die Spaltungsmethode mit HCl ²⁴⁾ gelingt in Petroläther ebenso.

20) Vgl. hierzu die Umsetzung von 1.1.4.4-Tetraphenyl-1.4-diphosphonia-6.7-benzo-cyclo-octen-(6)-dibromid mit LiCH_3 ; A. M. Aguiar und M. G. Raghavan Nair, J. org. Chemistry **33**, 579 (1968).

21) R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

22) F. Knoll, K. W. Eichenhofer, K. D. Ziehn und R. Appel, Chem. Ber. **103**, 3623 (1970).

23) H. Reinhard, D. Biachi und D. Mölle, Chem. Ber. **90**, 1656 (1957); *Farbenfabriken Bayer A. G.* (Erf. R. Cölln und G. Schrader), D. A. S. 1054453 (1958), C. **130**, 12696 (1959); H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe und L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **20**, 82 (1961).

24) K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).

25) J. P. Forsmann und D. Lipkin, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3145 (1953).

26) G. Kamai und E. A. Gerasimova, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S. M. Kirova **1950**, No. 15, 26 (Publ. 1951), C. A. **51**, 11273i (1957).

27) H. J. Lucas, F. W. Mitchell jr. und C. N. Scully, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5491 (1950).

28) L. Maier, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

29) Y. Baranow, I. Baranow und S. V. Gorelenko, Zh. Obshch. Khim. **39**, 836 (1969), C. A. **71**, 61494b (1969).

In gleicher Weise kann aus *Diäthylamino-benzyl-chlorphosphin Benzylchlorphosphin* (Sdp.₁₂ 110–111°) gewonnen werden. Dieses Verfahren ist seiner guten Ausbeuten wegen anderen Verfahren^{29,30} vorzuziehen.

Dimethyl-thiophosphinsäurechlorid wurde uns vom Pflanzenschutzlabor der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt. Alle anderen Chemikalien waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren wasser- und sauerstoff-frei gemacht und vor Gebrauch jeweils frisch destilliert wurden. Alle Versuche wurden unter Stickstoff in vakuumdichten Apparaturen ausgeführt.

Analytisches und Spektren: Die Mikroanalysen führte das Laboratorium Ilse Beetz, Kro-nach/Obfr., durch. Ionogenes Halogen wurde potentiometrisch mit dem pH-Meter Typ pH-390 der Firma WTW und einer Ag/AgCl-Elektrode der Fa. Ingold bestimmt. Die Schmelzpunkte ermittelten wir unter dem Mikroheiztisch der Fa. H. Heidolph/Schwabach. Sie sind unkorrigiert. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einem Kryoskopiegerät der Fa. Normag/Hofheim, Taunus, ausgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren in KBr stand das IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer, Typ 338, zur Verfügung. Von allen Verbindungen wurden IR-Spektren angefertigt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz mit einem Varian-Gerät, die Massenspektren mit dem A.E.I.-Massenspektrometer MS 9 bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen. Zur Massenfeinbestimmung wurde mit einer Auflösung von ($M/\Delta M$) 10% Tal = 12000 gearbeitet. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 200°.

N,N'-Bis(diorganylphosphino)-S,S-dimethyl-sulfodiimide (1a–f)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 1 Mol *S,S-Dimethyl-sulfodiimid* in Benzol und 2,5 Mol *Triäthylamin* tropft man bei 0° (Eisbad) unter intensivem Rühren in 1–2 Stdn. 2 Mol in Benzol gelöstes *Diorganylchlorphosphin*. Nach 10stdg. Rühren wird vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, der Niederschlag zweimal mit je 50 ccm Benzol gewaschen und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei 40°/16 Torr eingeeengt.

N,N'-Bis(dimethylphosphino)-S,S-dimethyl-sulfodiimid (1a): 0.1-Mol-Ansatz; Benzolmenge 200 ccm/200 ccm. Zur Aufarbeitung wird der Rückstand mit 50 ccm Äther aufgenommen und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Es bleibt ein farbloses Öl zurück, Sdp. 129–134° (Zers.), Ausb. 11.2 g (53%). Das sehr luftempfindliche Phosphin ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich, es wurde zur Identifizierung in das Disulfid **3a** übergeführt.

N,N'-Bis(dibenzylphosphino)-S,S-dimethyl-sulfodiimid (1b): 78-mMol-Ansatz; Benzolmenge 400 ccm/200 ccm. Die Aufarbeitung erfolgte durch Aufnehmen des Rückstandes in Acetonitril, Abfiltrieren von inzwischen durch Luftoxydation entstandenem **2b** und erneutem Eindampfen zur Trockne. Es bleiben farblose Nadeln zurück, die extrem luftempfindlich sind und zur weiteren Identifizierung in das Dioxid **2b** umgewandelt wurden. Ausb. 32.5 g (80.5%).

N,N'-Bis(dibenzylphosphinyl)-S,S-dimethyl-sulfodiimid (2b): Durch eine Lösung von **1b** in Benzol wird *Luft* gesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus heißem Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 227°.

C₃₀H₃₄N₂O₂P₂S (548.6) Ber. C 65.68 H 6.25 N 5.11

Gef. C 66.20 H 6.07 N 5.43

Mol.-Gew. 575 (kryoskop. in Tribrommethan)

³⁰ K. A. Petrov, V. V. Smirnow und V. J. Emely'anow, Zh. Obshch. Khim. **31**, 3027 (1961), C. A. **56**, 12934e (1962).

N,N'-Bis(dicyclohexylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**1c**): 49-mMol-Ansatz; Benzolmenge 175 ccm/200 ccm; die Aufarbeitung erfolgte durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Acetonitril. Farblose Nadeln, Schmp. 104–107°, Ausb. 14 g (59%).

$C_{26}H_{50}N_2P_2S$ (484.7) Ber. C 64.43 H 10.40 N 5.78
Gef. C 64.41 H 10.09 N 5.23
Mol.-Gew. 496 (kryoskop. in Benzol)

N,N'-Bis(diphenoxyphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**1e**): 49-mMol-Ansatz; Benzolmenge 350 ccm/100 ccm; die Aufarbeitung erfolgte durch Aufnehmen des Rückstandes in Methanol von –30°. Farblose Kristalle, Schmp. 69–70°, Ausb. 12.2 g (47%).

$C_{26}H_{26}N_2O_4P_2S$ (524.5) Ber. C 59.54 H 4.96 N 5.34
Gef. C 59.14 H 4.87 N 5.68
Mol.-Gew. 510 (kryoskop. in Benzol)

N,N'-Bis[1.3.2-dioxaphospholanyl-(2)]-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**1f**): 54-mMol-Ansatz; Benzolmenge 200 ccm/50 ccm. Das benzolische Filtrat wurde bis auf 50 ccm eingengt und mit Petroläther (60–90°) versetzt. Farblose Nadeln, Schmp. 57–59°, Ausb. 12.1 g (85%).

$C_6H_{14}N_2O_4P_2S$ (272.2) Ber. C 26.48 H 5.18 N 10.29
Gef. C 25.96 H 5.35 N 9.97
Mol.-Gew. 272 (kryoskop. in DMSO)

N,N'-Bis(diphenylphosphinyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**2d**)

2d·H₂O₂: Zu einer Suspension von 2.3 g (0.05 Mol) **1d**²² in 30 ccm Äthanol tropft man bei –20° 3 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung in 20 ccm Äthanol. Die klare Lösung wird in 150 ccm Wasser gegossen, aus dem nach Anreiben mit dem Glasstab 2.2 g (83%) **2d**·H₂O₂ kristallisieren. Es enthält wechselnde Mengen an H₂O₂, wie durch jodometrische Titration ermittelt wurde.

IR: 3440 H₂O(m–st); 3198 OH(st), 2870/cm OH···O=P(mst).

2d·H₂O: 2.3 g (0.05 Mol) **1d** werden in 20 ccm DMF mit 3 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach dem Aufsieden gießt man in 100 ccm Wasser, wobei 2.4 g (94%) **2d**·H₂O ausfallen. Die Wassermenge wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Zuwachs des OH-Signals im Vergleich zum Phenyl-Signal ermittelt. Danach enthält die Substanz 1 Mol H₂O pro Mol Dioxid **2d**.

IR: 3420/cm OH (sst).

2d wurde durch azeotrope Destillation des Wassers mit Toluol oder durch 18stdg. Erhitzen i. Hochvak. bei 90° aus **2d**·H₂O hergestellt, Schmp. 181°.

$C_{26}H_{26}N_2O_2P_2S$ (492.5) Ber. O 6.51 P 12.58 Gef. O 6.55 P 12.54

N,N'-Bis(dimethylthiophosphinyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid (**3a**)

a) In eine aus 13.0 g (135 mMol) Dimethylchlorphosphin und 6.2 g (68 mMol) *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid bereitete Lösung von **1a** in 400 ccm Benzol trägt man bei 0° portionsweise 4.32 g (135 mMol) Schwefel ein. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird das Lösungsmittel bis auf 50 ccm abgezogen und der verbleibende Rückstand unter Aufsieden in 250 ccm Äthanol gelöst. Beim raschen Abkühlen erhält man **3a** in farblosen Nadeln, die sich in Chloroform, Benzol und Acetonitril lösen. Schmp. 161°, Ausb. 9.8 g (53%).

IR: 571/cm P=S (s).

$C_6H_{18}N_2P_2S_3$ (276.4) Ber. C 26.08 H 6.57 N 10.14
Gef. C 26.34 H 6.36 N 10.04
Mol.-Gew. 284 (kryoskop. in Benzol)

b) **3a** aus *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid und Dimethyl-thiophosphinsäurechlorid: 43.5-mMol-Ansatz; Benzolmenge 150/100 ccm. Die Aufarbeitung erfolgte durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol. Farblose Nadeln, Schmp. 161°, Ausb. 9.5 g (79%). Identisch nach IR und Misch-Schmp. mit dem nach a) hergestellten Produkt.

Methojodid 4: 2.0 g (7.25 mMol) **3a** werden in 30 ccm Äthanol in der Siedehitze gelöst und mit 2 ccm *Methyljodid* versetzt. Beim Erkalten kristallisiert **4** in farblosen Schuppen aus, die aus 30 ccm Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 109–111° (Zers.), Ausb. 2.5 g (83%).

IR: 555/cm P=S (s).

$C_7H_{21}N_2P_2S_3$ J (418.4) Ber. C 20.10 H 5.06 J 30.34 N 6.70
Gef. C 20.32 H 4.87 J 30.74 N 6.70

Umsetzungen von 1b–e mit N,N'-Dibrom-S,S-dimethyl-sulfodiimid zu 5b–e

1.1.5.5-Tetramethyl-3.3.7.7-tetrabenzyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocin-dium-(3.7)-dibromid (5b): Die Lösung von 18.5 g (35.7 mMol) **1b** in 250 ccm Acetonitril wird auf –20° gekühlt, wobei **1b** wieder in feiner Verteilung ausfällt. Hierzu tropft man innerhalb von 6 Stdn. eine Lösung von 8.92 g (35.7 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid in 300 ccm Acetonitril. Am Ende der Zugabe soll die Lösung farblos oder schwach gelb sein. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der farblose Niederschlag abgesaugt, zweimal mit je 20 ccm Acetonitril gewaschen und i. Hochvak. unter vorsichtigem Erwärmen mit einem Fön getrocknet. Rohausb. 15.1 g (52%). Zur Reinigung fällt man das Salz zweimal aus Methanol/Äther um und trocknet den Niederschlag 24 Stdn. i. Hochvak. bei 50°. **5b** ist löslich in Methanol und DMSO. Schmp. 122–124° (Zers.), die Substanz wird beim weiteren Aufheizen wieder fest und schmilzt erneut bei 164°.

$C_{32}H_{40}N_4P_2S_2Br_2$ (766.6) Ber. C 50.14 H 5.26 Br 20.85 N 7.31
Gef. C 50.96 H 5.33 Br 20.40 N 7.50

Dipikrat: Eine Spatelspitze **5b** wird in 20 ccm Äthanol in der Siedehitze mit 5 ccm einer kaltgesättigten *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. Nach dem Aufsieden kristallisiert das *Dipikrat* in gelben Kristallen aus, die mit 5 ccm Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden, Schmp. 167–169° (Zers.).

$C_{32}H_{40}N_4P_2S_2 \cdot 2C_6H_2N_3O_7$ (1063.0) Ber. N 13.18 Gef. N 13.00

1.1.5.5-Tetramethyl-3.3.7.7-tetracyclohexyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocin-dium-(3.7)-dibromid (5c): In eine Lösung von 3.69 g (7.6 mMol) **1c** in 150 ccm Acetonitril werden portionsweise unter intensivem Rühren bei –20° 1.90 g (7.6 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid eingetragen. Die klare, farblose Lösung wird bei 40° eingeeengt, der blasige, feste Rückstand von Lösungsmittelresten durch Evakuieren befreit und aus Methanol/Äther dreimal umgefällt. Das anfangs ausgefallene Öl kristallisiert nach einiger Zeit. Methanol-Reste werden durch Erwärmen i. Hochvak. entfernt. **5c** löst sich in Chloroform, DMSO und Acetonitril. Schmp. 220° (Zers.) (bei 250° erneutes Schmelzen), Ausb. 1.01 g (18%).

$C_{28}H_{56}N_4P_2S_2Br_2$ (734.7) Ber. C 45.78 H 7.68 Br 27.75 Gef. C 45.66 H 7.33 Br 27.90

Dipikrat: Wie bei **5b** beschrieben, hellgelbe Nadeln, Schmp. 232–235° (Zers.) (aus Acetonitril).

1.1.5.5-Tetramethyl-3.3.7.7-tetraphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocin-dium-(3.7)-dibromid (5d): Man setzt 9.2 g (20 mMol) **1d** in 400 ccm Acetonitril mit 2.0 g (20 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid bei –25° um. **5d** fällt als feinkristalliner Niederschlag aus. Rohausb. 5.82 g (41%). Zur Reinigung wird zweimal aus Methanol/Äther umkristallisiert.

Schmp. 155° (Zers.) (bei 191° erneutes Schmelzen), löslich in Äthanol und DMSO, Ausb. 3.84 g (27%).

$C_{28}H_{32}N_4P_2S_2]Br_2$ (710.5) Ber. C 47.33 H 4.54 Br 22.49 N 7.78 P 8.72 S 9.03
Gef. C 47.60 H 4.61 Br 22.70 N 8.32 P 8.81 S 9.24

Das *Dipikrat* schmilzt bei 192–194° (Zers.) (gelbe Nadeln aus Äthanol). Mit *Kalignost* in äthanolischer Lösung erhält man das *Bis-tetraphenylborat* in farblosen Nadeln, Schmp. 179° (Zers.) (aus Aceton/Äther).

5e wurde nicht isoliert, sondern in Lösung sofort in **6e** übergeführt.

6b–e durch *Abspaltung von Methylbromid aus 5b–e*, *allgemeine Arbeitsvorschrift*: Eine Suspension von **5b–d** in Brombenzol wird solange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung keine Trübung mehr aufweist.

1.5-Dimethyl-3.3.7.7-tetrazenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(IV)tetrazadiphosph(V)ocin (6b): Aus 1.53 g (2 mMol) **5b** in 20 ccm. Nach dem Erkalten fallen 0.45 g (39%) farblose Kristalle aus, Schmp. 173° (aus Acetonitril).

$C_{30}H_{34}N_4P_2S_2$ (576.7) Ber. C 62.48 H 5.94 N 9.72
Gef. C 62.20 H 5.58 N 9.53
Mol.-Gew. 558 (kryoskop. in Tribrommethan)

1.5-Dimethyl-3.3.7.7-tetracyclohexyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(IV)tetrazadiphosph(V)ocin (6c): Aus 1.47 g (2 mMol) **5c** in 10 ccm. Nach Erkalten kristallisieren 0.55 g (51%) mit Schmp. 242° (aus Brombenzol).

$C_{26}H_{50}N_4P_2S_2$ (544.8) Ber. C 57.32 H 9.25 N 10.28
Gef. C 57.10 H 8.77 N 10.70
Mol.-Gew. 569 (kryoskop. in Tribrommethan)

1.5-Dimethyl-3.3.7.7-tetraphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(IV)tetrazadiphosph(V)ocin (6d)

a) 2.0 g **5d** werden in 25 ccm Brombenzol suspendiert und 4 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune Rückstand aus Acetonitril/Brombenzol (10:1) umkristallisiert. Schmp. 220°, Ausb. 0.37 g (25%).

b) Man erhitzt **5d** 12 Stdn. bei 80° i. Hochvak. in einer Trockenpistole. Ausb. quantitativ.

$C_{26}H_{26}N_4P_2S_2$ (520.6) Ber. C 59.99 H 5.03 N 10.76 P 11.90 S 12.32
Gef. C 59.96 H 4.74 N 11.12 P 11.83 S 11.99
Mol.-Gew. 479 (dampfdruckosmetr. in Chloroform)

Massenspektrum (*m/e*, relat. Häufigkeit, Zuordnung): 520, 0.36%, M^+ ; 505, 100%, $M^+ - CH_3$; 490, 15%, $M^+ - 2 CH_3$.

1.5-Dimethyl-3.3.7.7-tetraphenoxy-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(IV)tetrazadiphosph(V)ocin (6e): Zu einer Lösung von 6.82 g (13 mMol) **1e** in 50 ccm Acetonitril fügt man unter intensivem Rühren bei –35° portionsweise 3.25 g (13 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid. Die klare, farblose Lösung wird kurze Zeit auf 50° erwärmt, das Lösungsmittel anschließend abgezogen, der verbleibende ölige Rückstand mit 50 ccm Äthanol aufgenommen und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufbewahren in der Kälte kristallisiert **6e** in farblosen Nadeln aus. Es ist löslich in Chloroform, Benzol und Methanol, Schmp. 123° (aus Äthanol), Ausb. 1.1 g (15%).

$C_{26}H_{26}N_4O_4P_2S_2$ (584.6) Ber. C 53.34 H 4.48 N 9.58
Gef. C 53.41 H 4.43 N 9.51
Mol.-Gew. 603 (kryoskop. in Tribrommethan)

Hydrierung von 5b mit Lithiumaluminiumhydrid: Zu einer auf –10° gekühlten Suspension von 14.8 g (19.3 mMol) **5b** in 225 ccm THF werden 2.19 g (57.9 mMol, 50proz. Überschuß) $LiAlH_4$ gegeben. Man erwärmt 4 Stdn. auf 60–70° und rührt das grünliche Reaktionsgemisch

noch 2 Tage bei Raumtemp. Nach Abziehen des THF bis auf 50 ccm werden 200 ccm nasser Äther und darauf 20 ccm einer gesättigten Kaliumnatriumtartrat-Lösung zur Zerstörung des überschüssigen LiAlH_4 zugefügt. Die Ätherphase wird abgehebert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers bleiben 7.5 g (90%) *Dibenzylphosphin* zurück. Bei der Destillation erfolgt oberhalb 150° teilweise Zersetzung zu Tribenzylphosphin und Benzylphosphin^{31,32}. Oxydation mit H_2O_2 in Acetonitril liefert *Dibenzylphosphonigsäure*, Schmp. 190°, identisch nach IR und Schmp. mit einer authent. Probe³¹. Aus dem Rückstand konnte nach Extraktion mit Methanol und Umlösen aus Methanol/Chloroform das *Addukt von Lithiumbromid an S.S-Dimethyl-sulfodiimid* isoliert werden, Ausb. 2.78 g (45%).

1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-diphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosph(III)ocin(7): 9.2 g (0.1 Mol) *S.S-Dimethyl-sulfodiimid* und 17.9 g (0.1 Mol) *Dichlorphenylphosphin* werden in je 300 ccm Dichlormethan gelöst. Unter starkem Rühren tropft man beide Lösungen gleichzeitig innerhalb von 7 Stdn. bei 0° zu einer Lösung von 42 ccm (0.3 Mol) *Triäthylamin* in 300 ccm Dichlormethan. Dabei ist auf gleiche Tropfengröße und gleiche Tropfgeschwindigkeit zu achten. Nach Zugabe der halben Menge beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen, der sich laufend vermehrt. Man rührt anschließend noch 14 Stdn. bei Raumtemp., filtriert den Niederschlag ab und wäscht dreimal mit je 50 ccm Dichlormethan. Das Triäthylammoniumchlorid befindet sich dann im Filtrat. Der feine, flittrige Niederschlag wird i. Hochvak. getrocknet und zur Entfernung von noch anhaftendem Triäthylammoniumchlorid zweimal mit je 25 ccm Wasser und zweimal mit je 10 ccm Äthanol gewaschen. Anschließend trocknet man erneut i. Hochvak. unter vorsichtigem Erwärmen mit einem Fön. Zur weiteren Reinigung kann aus heißem Pyridin umgelöst werden. Schmp. 194–196° (aus Pyridin), Ausb. 10.3–12.2 g (52–62%). **7** ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln unlöslich, in der Hitze mäßig löslich in Pyridin und DMF.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (396.5) Ber. C 48.47 H 5.59 N 14.13 P 15.63 S 16.18

Gef. C 48.84 H 5.21 N 14.16 P 15.32 S 15.90

Massenspektrum (*m/e*, relat. Häufigkeit, Zuordnung): 564, unter 0.1%, $\text{M}^+(\text{8})-2\text{CH}_3$; 413, 66%, $\text{M}^+-\text{CH}_3+\text{S}$; 397, 33%, $\text{M}^+-\text{CH}_3+\text{O}$; 381, 100%, M^+-CH_3 ; 366, 34%, M^+-2CH_3 .

1.1.3.5.5.7-Hexamethyl-3.7-diphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocin-dium-(3.7)-dijodid(9): Zu einer Suspension von 2.1 g (5.3 mMol) **7** in 60 ccm Dichlormethan werden 3 ccm *Methyljodid* gegeben. Nach etwa 2 Min. beginnt sich die Suspension unter leichter Erwärmung aufzulösen, worauf sich schon nach kurzer Zeit farblose Kristalle abscheiden. Nach 3 Stdn. filtriert man ab, Schmp. 150° (Zers.), Ausb. 1.7 g (47%). **9** löst sich in Trifluoressigsäure und sehr langsam in DMSO.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{J}_2$ (689.3) Ber. C 31.78 H 4.15 J 37.31 N 8.24

Gef. C 32.04 H 4.07 J 37.80 N 7.78

1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-diphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocin-P.P'-dioxid(10): 1.98 g (5 mMol) **7** werden in 40 ccm Äthanol suspendiert und tropfenweise mit 5 ccm 30proz. H_2O_2 -Lösung in 20 ccm Äthanol versetzt. Die klare Lösung wird eingedampft und der farblose Rückstand mit 50 ccm Acetonitril aufgenommen. Schmp. nach Trocknen i. Hochvak. bei 60°: 245° (Zers.), Ausb. 1.9 g (85%).

IR: 3150 OH (sst), 2860/cm OH ···O=P (st).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (462.5) Ber. C 41.56 H 5.23 N 12.12 S 13.87 H_2O_2 7.37

Gef. C 41.69 H 6.33 N 12.38 S 14.11 H_2O_2 7.47

³¹ E. A. Letts und R. F. Blake, J. chem. Soc. [London] **58**, 767 (1890).

³² K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 704 (1959).

3.3.7.7.10.10-Hexamethyl-1.5-diphenyl-3.7.10-trithia(VI)-2.4.6.8.9.11-hexaaza-1.5-diphosphonia-bicyclo[3.3.3]undecan-dibromid (**11**): Zu einer Suspension von 3.96 g (10 mMol) **7** in 100 ccm Acetonitril fügt man bei -20° portionsweise unter intensivem Rühren innerhalb 1 Stde. 2.5 g (10 mMol) *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodimid. Nach 10stdg. Rühren wird der farblose Niederschlag abgefrittet und mit 10 ccm Acetonitril gewaschen. Der i. Hochvak. unter leichtem Erwärmen getrocknete Niederschlag wird aus Methanol/Äther umgefällt. Schmp. $198-199^{\circ}$ (aus Methanol/Äther), Ausb. 1.62–3.04 g (25–47%). **11** löst sich in Äthanol, Wasser und DMSO.

$C_{18}H_{28}N_6P_2S_3Br_2$ (646.4) Ber. C 33.45 H 4.37 Br 24.72 N 13.00 P 9.58 S 14.88

Gef. C 33.08 H 4.61 Br 24.76 N 12.49 P 9.19 S 14.69

Ionengewicht 228 (kryoskop. in DMSO, ber. 216)

Dipikrat: Wie bei **5b** beschrieben, Schmp. 230° (Zers.) (aus Äthanol/Acetonitril).

Dinitrat: 2.0 g (3.1 mMol) **11** werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit $n/10$ methanolischer Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert. Die Lösung wird über Kieselgel filtriert und eingedampft. Farblose Kristalle, Schmp. $203-205^{\circ}$ (Zers.) (aus Methanol/Äther).

1.1-Dimethyl-3.3.6.6-tetraphenyl-4.5-bis(methoxycarbonyl)-1.2.7.3.6-thia(VI)diazadiphospho(V)epin (**12**): Zu einer Suspension von 3.68 g (8 mMol) **1d** in 150 ccm Aceton wird bei -20° eine Lösung von 1.14 g (8 mMol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester in 50 ccm Aceton getropft. Dabei färbt sich die Lösung orange bis rot. Nachdem die halbe Menge zugegeben ist, fällt ein gelber Niederschlag aus. Es wird nach beendeter Zugabe noch 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend 15 Min. zum Sieden erhitzt und der Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert und solange mit Aceton gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Das Rohprodukt enthält nach dem 1H -NMR-Spektrum noch 0.6 Mol Aceton, das durch 12stdg. Erwärmen bei 110° i. Hochvak. entfernt wird. **12** löst sich in Äthanol, Acetonitril, Nitrobenzol. Schmp. $172-173^{\circ}$ (Zers.) (aus Methanol/Aceton), Ausb. 3.6–4.2 g (75–87%).

IR: 1652 (sst), 1615/cm (sst) C=O.

$C_{32}H_{32}N_2O_4P_2S$ (602.6) Ber. C 63.78 H 5.35 N 4.65 P 10.28

Gef. C 63.72 H 5.48 N 4.75 P 9.87

Mol.-Gew. 597 (kryoskop. in Nitrobenzol)

1.1-Dimethyl-3.3.6.6-tetraphenyl-4.5-bis(methoxycarbonyl)-3.4.5.6-tetrahydro-1.2.7.3.6-thia(VI)diazadiphosphoepin-dium-(3.6)-diperchlorat (**13**): Zu einer Lösung von 1.0 g (1.66 mMol) **12** in 10 ccm Eisessig wird eine Lösung von 2 ccm 70proz. Perchlorsäure in 10 ccm Essigester getropft. Das Diperchlorat **13** kristallisiert nach einiger Zeit in farblosen Nadelchen aus. Schmp. $208-210^{\circ}$ (Zers.) (aus Eisessig/Essigester), Ausb. 1.2 g (90%).

IR: 1796 (sst) C=O, 1086, 629/cm (st) ClO_4 .

$C_{32}H_{34}N_2O_4P_2S_2ClO_4$ (803.5) Ber. C 47.83 H 4.27 N 3.49

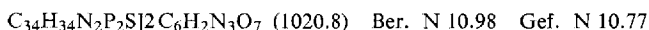
Gef. C 48.55 H 4.36 N 3.92

4.4-Dimethyl-2.2.6.6-tetraphenyl-1.2.6.7-tetrahydro-4.3.5.2.6-benzothia(VI)diazadiphosphonin-dium-(2.6)-dibromid (**14**): Zu einer Lösung von 5.46 g (12 mMol) **1d** in 100 ccm Chloroform fügt man in einem Schuß die Lösung von 3.17 g (12 mMol) 1.2-Bis(brommethyl)-benzol in 100 ccm Chloroform. Nach 5 Min. beginnt **14** unter gleichzeitiger Erwärmung in kugelförmigen Kristallen auszufallen, die noch 1 Mol Chloroform enthalten. Man läßt den Niederschlag noch 2 Stdn. bei Raumtemp. unter der Lösung stehen, filtriert und kristallisiert aus Methanol/Äther um. Schmp. nach 4stdg. Trocknen bei 100° i. Hochvak. $195-196^{\circ}$ (Zers.), Ausb. 8.7–9.1 g (86–90%).

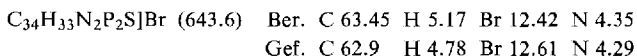
$C_{34}H_{34}N_2P_2S_2Br_2$ (724.5) Ber. C 56.73 H 4.73 Br 22.1 N 3.87

Gef. C 54.70 H 4.57 Br 21.9 N 3.85

Dipikrat: Wie bei **5b** beschrieben; gelbe Nadeln, Schmp. 190° (Zers.) (aus Äthanol).

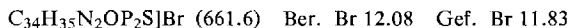


4.4-Dimethyl-2.2.6.6-tetraphenyl-1.2-dihydro-4.3.5.2.6-benzothia(VI) diazadiphosph(V) oninium-(2)-bromid (16): In einer drucksicheren Zweischenkelapparatur mit eingeschmolzener Fritte kondensiert man auf 3.62 g (5 mMol) **14** bei -78° 50 ccm *Ammoniak*. Die Suspension färbt sich sofort tiefgelb. Durch viermaliges Filtrieren und Umkondensieren des Ammoniaks wird Ammoniumbromid ausgewaschen. Man erhält so 450 mg (92%) Ammoniumbromid und 3.2 g (100%) eigelbes, amorphes **16**. Es löst sich mit intensiv gelber Farbe in Nitrobenzol und DMSO. Schmp. 140–143° (Zers.). Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich **16**.



Hydrolyse von 16: 0.5 g (0.78 mMol) **16** werden in feuchtem Methanol gelöst. Dabei entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung innerhalb weniger Minuten. Nach Abziehen des Methanols verbleibt ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit wenig Aceton kristallisiert: *S.S-Dimethyl-N-[(2-diphenylphosphinylmethyl-benzyl)-diphenyl-phosphonio]-sulfodiimidiumbromid (15)*. Es löst sich in Acetonitril und Chloroform, Schmp. der hygroskopischen Kristalle 188–189° (Zers.), Ausb. 0.35 g (68%).

IR: 3435, 3490/cm NH (sch).



[342/71]