

Synthese von substituierten Sulfoxylsäure-diamiden und ihr Verhalten bei Spaltungsreaktionen

Richard Neidlein* und Thomas Lenhard¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 17. Januar 1983

Die substituierten Sulfoxylsäure-diamide **3a–c**, **6**, **9** und **12** sowie die Verbindungen **14a, b**, **15–18**, **20**, **22** und **24** werden dargestellt.

Synthesis of Substituted Sulfoxylic Diamides and their Chemical Properties by Splitting Reactions

The substituted sulfoxylic diamides **3a–c**, **6**, **9**, and **12** as well as the compounds **14a, b**, **15–18**, **20**, **22**, and **24** are prepared.

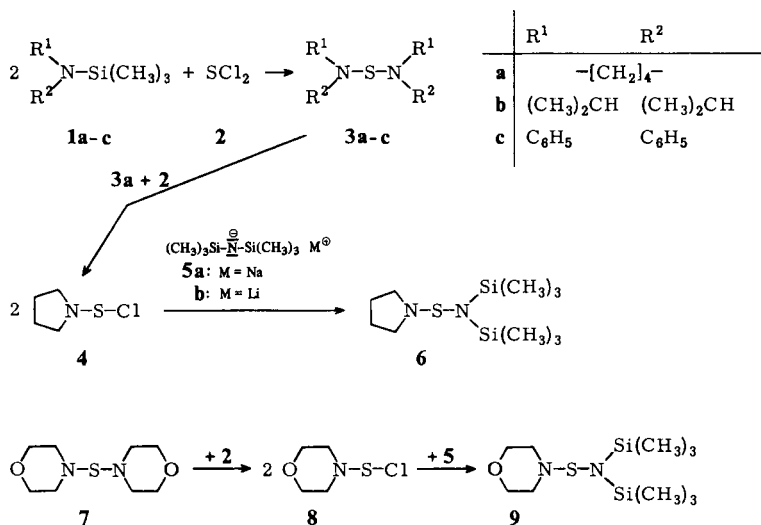
Kürzlich berichteten wir²⁾ über Darstellung und chemisches Reaktionsverhalten von aromatischen und aliphatischen Sulfinyldiaminen sowie *N*-Sulfinylimmoniumsalzen; darüber hinaus beschäftigten wir^{3–10)} uns seit mehreren Jahren mit Synthesen und den chemischen sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften neuer S^{II}- und S^{IV}-N-Bindungssysteme. In Fortführung dieser Untersuchungen bemühten wir uns zunächst um einfache Synthesen von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Sulfoxylsäure-diamiden und prüften ihr Verhalten gegenüber Silylierungsreagenzien; vergleichend wurden auch Untersuchungen zur Darstellung von bisher unbekanntem α -silylierten Diaminosulfonium-, Isothiuronium- und *O*-(Trialkylsilyl)nitrosimmonium-Kationen als neue Molekülsysteme angestrebt.

Die ersten Vertreter der Sulfoxylsäure-diamide wurden von *Michaelis*¹¹⁾ synthetisiert, dessen Syntheseweg in neuerer Zeit auch von anderen Arbeitskreisen^{12–18)} beschritten wurde. Im Fall schwer zugänglicher sekundärer Amine war der Zusatz von Hilfsbasen zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffs angezeigt, um Ausbeuteverluste zu vermeiden.

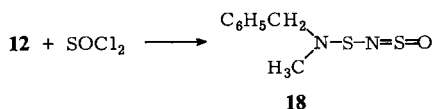
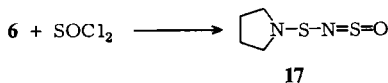
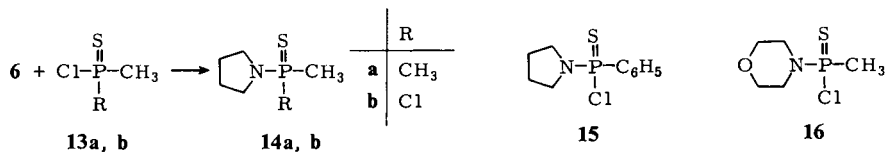
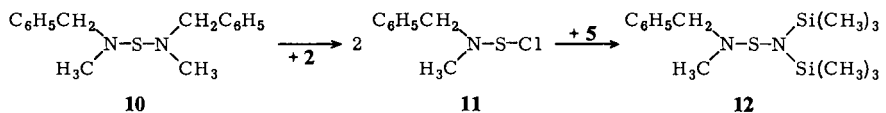
Durch Einsatz von silylierten sekundären Aminen **1a–c** konnten mit Schwefeldichlorid (**2**) jedoch unter schonenderen, selektiveren Synthesebedingungen die substituierten Sulfoxylsäure-diamide **3a–c** bei gemäßigten Reaktionstemperaturen^{19,20)} erhalten werden; andererseits konnte das jeweils entstandene Chlortrimethylsilan leicht entfernt werden – im Gegensatz zu den oft sehr schwierig abzutrennenden Alkylammoniumchloriden.

Die ersten *N,N'*-bis-silylierten Sulfoxylsäure-diamide („Diaminosulfane“) wurden von *Rinne* und Mitarbb.^{21,22)} sowie von uns³⁾ dargestellt. Im Rahmen dieser Untersuchungen hatten wir weitere verschieden substituierte *N,N*-bis-silylierte Diaminosulfane **6**, **9** und **12** in einer Eintopfreaktion zugänglich machen können, wobei auf die Isolierung der jeweiligen Sulfenylchloride **4**, **8** und **11** verzichtet werden konnte. Die symmetrisch substituierten Diamide **3a**, **7** und **10** wurden mit SCl₂ bei –78 °C im Verhältnis

1:1 umgesetzt, wobei zwei Teile Amidosulfenylchloride **4**, **8**, **11** entstanden sein dürften, die man anschließend bei -78°C zu einer Suspension von Natrium-hexamethyldisilazanid tropfte. Dabei bildeten sich **6**, **9** bzw. **12**.

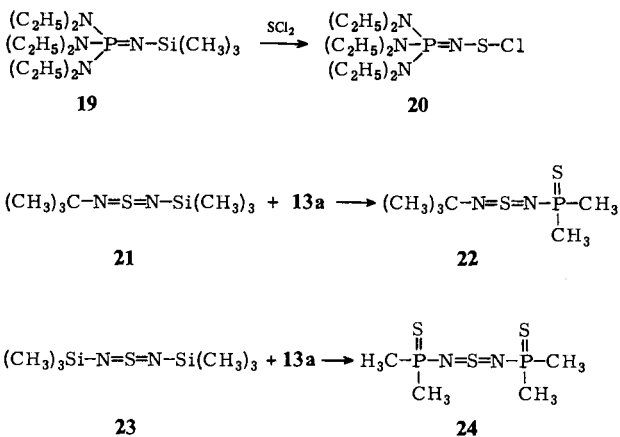


Spaltungsreaktionen der bis-silylierten Sulfoxylsäure-diamide, beispielsweise von **6** mit **13a** oder **b**, führten nicht unter Eliminierung von 2 mol Chlortrimethylsilan zu den unsymmetrisch substituierten *N,N*-Bis(thiophosphoryl)sulfoxylsäure-diamiden, sondern unter gleichzeitiger Bildung von polymeren Produkten zu entsprechenden Thiophosphorylaminen **14a, b**, **15** und **16**, die jeweils eindeutig charakterisiert werden konnten.



Andererseits war es jedoch aufgrund der Erfahrungen mit bis-silylierten Aminen^{23,24,25} möglich, die bis-silylierten Diamide **6** und **12** mit Thionylchlorid unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen zu den substituierten *N*-Sulfinylsulfoxylsäure-diamiden **17** und **18** zu spalten, deren Eigenschaften mit jenen der auf anderem Wege synthetisierten *N*-Sulfinylsulfoxylsäure-diamide²⁶ vergleichbar waren.

Die Spaltung des silylierten Phosphanimins **19** mit SCl_2 führte unter Eliminierung von 1 mol Chlortrimethylsilan zum Phosphoranylidenamidosulfenylchlorid **20**, und die Einwirkung von Dimethylthiophosphinylchlorid (**13a**) auf die substituierten Schwefeldiimide **21** und **23** bei -78°C in sehr guten Ausbeuten zu den relativ stabilen, bisher unbekanntem dimethylthiophosphinyl-substituierten Schwefeldiimiden **22** und **24**. Über weitere Reaktionen und chemische Eigenschaften solcher einfach und zweifach thiophosphinyl-substituierter Schwefeldiimide werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.



Die spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen sind im experimentellen Teil angegeben.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir sehr für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die Anfertigung und Diskussion der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *M. Rudy* für die Massenspektren, Frau *G. Jost*, Herrn *G. Beutel* und Herrn *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

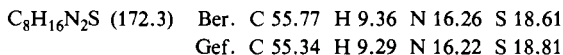
Schmp.: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und automatisches Schmelzpunktgerät FP 61 der Fa. Mettler, Gießen/Lahn. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325; Abkürzungen: sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; sh = Schulter. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: T 60 A der Fa. Varian, Bremen, Bruker HX 90 E der Fa. Bruker-

Physik AG., Karlsruhe. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen; Ionisierungsenergie 100 eV. – Elementaranalysen; Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau; Schwefel- und Halogenwerte wurden nach der Schöniger-Methode erhalten, teilweise unter Verwendung des Titroprocessors 636 in Verbindung mit ionenselektiven Elektroden der Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz. – Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Sämtliche Versuche wurden unter getrocknetem Stickstoff bzw. Argon nach dem Gegenstromprinzip durchgeführt. Niederschläge wurden – wenn nicht anders vermerkt – über geschlossene G-3-Fritten abgesaugt und darin mittels Ölpumpenvakuum getrocknet.

Sulfoxylsäure-dipyrrolidid (3a)

a) Zu einer Lösung von 14.33 g (0.10 mol) 1-(Trimethylsilyl)pyrrolidin (**1a**) in 30 ml Benzol tropft man bei 0°C 5.15 g (0.050 mol) SCl₂ (**2**) in 30 ml Benzol, läßt auf Raumtemp. erwärmen, engt die Lösung im Wasserstrahlvak. ein und destilliert im Ölpumpenvak. fraktionierend. Sdp. 68–72°C/0.05 Torr, Ausb. 6.31 g (73%), klare blaßgelbe Flüssigkeit.

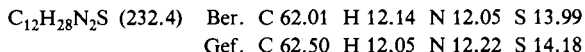
b) Man tropft eine Lösung von 107.7 g (1.5 mol) Pyrrolidin in 500 ml Petrolether (50–70°C) zu 39 g (0.38 mol, 23.9 ml) SCl₂ in 80 ml Petrolether. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen, rührt 2 h, saugt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 100 ml Diethylether nach, engt die vereinigten Filtrate ein, destilliert den dunkelroten Rückstand im Ölpumpenvak. und erhält 40.0 g Rohprodukt. Nach Redestillation Ausb. 33.7 g (52%), Sdp. 77–78°C/0.25 Torr, Schmp. 0.6°C. – ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.32 (CH₂N, 4H, m); 1.85 (CH₂, 4H, m). – IR (Film): 2965 (sst), 2870 (sst), 2840 (sst), 1455 (m) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 172 (42.4, M⁺).



N,N,N',N'-Tetraisopropylsulfoxylsäure-diamid (3b)

a) Zu einer Lösung von 10.5 g (62.1 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)diisopropylamin (**1b**) in 30 ml Benzol tropft man bei 0°C langsam 3.2 g (31.05 mmol, 1.93 ml) SCl₂ in 30 ml Benzol, rührt 6 h bei Raumtemp., engt die Lösung im Wasserstrahlvak. ein und destilliert fraktionierend im Ölpumpenvak.: Sdp. 59–61°C/0.01 Torr, Ausb. 5.6 g (78%), blaßgelbe tränenreizende Flüssigkeit.

b) Zu einer Lösung von 202.4 g (2.0 mol) Diisopropylamin in 280 ml Petrolether (40–60°C) tropft man bei –78°C langsam eine Lösung von 51.5 g (0.50 mol) SCl₂ in 160 ml Petrolether, läßt langsam erwärmen, rührt 6 h bei Raumtemp., saugt den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit Petrolether, engt die vereinigten Filtrate ein und destilliert fraktionierend im Ölpumpenvak. Ausb. nach Redestillation 29 g (25%), Sdp. 54–56°C/0.01 Torr (Lit.¹²) 52–53°C/0.1 Torr). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.37 (sept., 1H, ³J_{CH} = 6.4 Hz, CHN), 1.12 (d, 6H, ³J_{CH} = 6.4 Hz, CH₃). – IR (Film): 2960 (sst), 2925 (sst), 2865 (st), 1450 (st), 1375 (st) cm⁻¹. – *m/e* (%) = 232 (29.6, M⁺).



N,N,N',N'-Tetraphenylsulfoxylsäure-diamid (3c): Zu einer Lösung von 141.5 g (0.59 mol) *N*-(Trimethylsilyl)diphenylamin (**1c**) in 500 ml Petrolether (40–60°C) tropft man bei –78°C langsam eine Lösung von 30.17 g (0.29 mol) SCl₂ in 80 ml Petrolether. Das Reaktionsgemisch färbt sich beim langsamen Erwärmen von hellgrün über dunkelgrün nach schwarz; der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, im Wasserstrahlvak. getrocknet und in Benzol aufgenommen. Nach mehrmaliger Reinigung der benzolischen Lösung mit Aktivkohle engt man ein und trocknet im Ölpumpenvak.; Ausb. 27.5 g (25%), Schmp. 113–114.5°C (Zers.), farbloser Feststoff. –

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 6.9$ (m, C_6H_5). – IR (KBr): 3040 (st), 1570 (sst), 1475 (sst), 1450 (sst), 1410 (st) cm^{-1} . – MS (100 eV): m/e (%) = 368 (51.6, M^+), 200 (10.2, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{\oplus}\text{S}$), 169 (100, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{\oplus}\text{H}$), 168 (67.6, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{\oplus}$), 77 (17.20, $\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (368.5) Ber. C 78.23 H 5.47 N 7.60 Gef. C 78.20 H 5.73 N 7.33

[*Bis(trimethylsilyl)amido*]sulfoxylsäure-pyrrolidid (6): Reaktionslösung a: Zu einer Lösung von 32.76 g (0.19 mol) **3a** in 80 ml Diethylether tropft man bei -78°C eine Lösung von 19.56 g (0.19 mol) SCL_2 in 50 ml Diethylether, läßt auf Raumtemp. erwärmen, saugt ab, wäscht den Rückstand mit 30 ml Diethylether, engt im Wasserstrahlvak. ein (Entfernung von überschüssigem SCL_2) und nimmt in 50 ml Diethylether auf. Reaktionslösung b: 69.66 g (0.38 mol) Natrium-hexamethyl-disilazanid (**5**) in 150 ml Diethylether. Man kühlt Reaktionslösung b auf -78°C ab und tropft dazu langsam Reaktionslösung a (**4**). Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 8 h, saugt den Niederschlag ab, wäscht diesen 2mal mit 150 ml Diethylether, engt die vereinigten Filtrate ein und destilliert den Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvak.; Ausb. 75.5 g (75%), Sdp. $65-66^\circ\text{C}/0.04$ Torr, klare farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS): $\delta = 3.13$ (m, CH_2NCH_2 , 4H); 1.77 (m, CH_2CH_2 , 4H), 0.23 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H). – IR (Film): 2960 (sst), 2900 (m), 2880 (m), 2850 (m), 1265 (st), 1250 (sst) cm^{-1} . – MS (100 eV): m/e (%) = 262 (14.13, M^+), 247 (1.97, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SSi}_2$ (262.6) Ber. C 45.75 H 9.98 N 10.67 S 12.21

Gef. C 45.35 H 9.26 N 10.63 S 12.79

[*Bis(trimethylsilyl)amido*]sulfoxylsäure-morpholinid (9): Reaktionslösung a: Zu einer Lösung von 15.0 g (93.43 mmol) Sulfoxylsäure-dimorpholinid (**7**) in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei -78°C 7.56 g (94.43 mmol) SCL_2 in 50 ml Methylenchlorid. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. auftauen, engt im Wasserstrahlvak. ein und nimmt in 100 ml Diethylether auf – Lösung von **8**. Reaktionslösung b: 26.93 g (146.9 mmol) Natrium-hexamethyl-disilazanid (**5**) in 165 ml Diethylether. Man kühlt Reaktionslösung b auf -78°C ab, tropft Reaktionslösung a langsam zu, läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 8 h, frittet ab, wäscht den festen Rückstand 3–4mal mit 50 ml Diethylether, engt die vereinigten Filtrate ein und destilliert den Rückstand fraktionierend im Ölpumpenvak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen. Ausb. 27.4 g (67%), Sdp. $71-72^\circ\text{C}/0.04$ Torr, klare, leicht orangegefärbte Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS): $\delta = 3.55$ (m, CH_2OCH_2 , 4H), 3.00 (m, CH_2NCH_2 , 4H), 0.25 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 18H). – IR (Film): 2960 (sst), 2900 (st), 2855 (st), 2840 (St, Sch), 1450 (m), 1360 (s) cm^{-1} . – MS (100 eV): m/e (%) = 278 (11.6, M^+), 263 (1.08, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OSSi}_2$ (278.6) Ber. C 43.12 H 9.41 N 10.06 S 11.52

Gef. C 42.84 H 9.10 N 10.14 S 12.62

N-Benzyl-N-methyl-N',N'-bis(trimethylsilyl)sulfoxylsäure-diamid (**12**): Reaktionslösung a: Zu einer Lösung von 17.65 g (64.8 mmol) *N,N'*-Dibenzyl-*N,N'*-dimethylsulfoxylsäure-diamid (**10**) in 30 ml Diethylether tropft man bei 0°C langsam eine Lösung von 6.67 g (64.8 mmol) SCL_2 in 15 ml Diethylether, läßt auf Raumtemp. auftauen, saugt die rote Lösung von wenig Feststoff ab, wäscht den Feststoff mit 30 ml Diethylether nach und gibt die klare, rote Lösung in einen verschlossenen Tropftrichter – Lösung von **11**. Reaktionslösung b: Zu einer Lösung von 18.72 g (127.9 mmol) Hexamethyl-disilazanid in 30 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. 58.5 ml (127.9 mmol) einer 20proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan; die Metallierung verläuft exotherm, so daß von Zeit zu Zeit mit Eiswasser gekühlt wird. Nach beendeter Zugabe läßt man die Lösung weitere 2 h bei Raumtemp. rühren – Lösung von **5b**. – Man kühlt die Reaktionslösung b auf -78°C ab, wobei das Lithiumsalz des Hexamethyl-disilazans (**5b**) teilweise ausfällt und tropft dazu langsam Reaktionslösung a; nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 12 h, saugt den Niederschlag ab und engt das Filtrat ein. Den Rückstand

nimmt man in *n*-Pentan auf, saugt erneut ab, engt das Filtrat im Wasserstrahlvak. ein und destilliert fraktionierend im Ölpumpenvak.; Sdp. 105 – 108 °C/0.1 Torr, Ausb. 30.5 g (76%), hellgelbe Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.03 (s, 5H, C₆H₅), 4.10 (s, 2H, CH₂), 2.60 (s, 3H, NCH₃), 0.27 (s, 18H, SiMe₃). – IR (Film): 3100 (s), 3075 (m), 3035 (m), 2960 (sst), 2905 (st), 2850 (m), 2800 (m), 1495 (m), 1450 (st), 1412 (m) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* (%) = 312 (11.5, M⁺), 221 (19.37, M⁺ – CH₂Ph).

C₁₄H₂₈N₂SSi₂ (312.6) Ber. C 53.78 H 9.03 N 8.96 S 10.26
Gef. C 53.38 H 9.27 N 8.27 S 10.82

Dimethylpyrrolidinophosphansulfid (14a): Zu einer Lösung von 4.7 g (18 mmol) **6** in 30 ml Diethylether gibt man bei –78 °C 4.64 g (18 mmol) Dimethylthiophosphinylchlorid (**13a**) in 30 ml Diethylether. Nach Erwärmen auf Raumtemp. liegt eine rote Lösung vor, aus der nach Einengen und erneuter Aufnahme in Diethylether bei –30 °C ein farbloser Feststoff ausfällt, den man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Diethylether bei –30 °C analysenrein erhält. Schmp. 66.5 – 67 °C (aus Diethylether), Ausb. 1.3 g (44%). – ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.1 (m, 4H, CH₂N), 1.9 (m, 4H, CH₂CH₂), 1.8 (d, 6H, CH₃, ²J_{PH} = 13 Hz). – IR (KBr): 2980 (sst), 2880 (sst), 2840 (sst), 1450 (m), 1410 (m), 1290 (st) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 163 (8.93, M⁺), 148 (0.51, M⁺ – CH₃).

C₆H₁₄NPS (163.2) Ber. C 44.15 H 8.65 N 8.58 P 18.98 S 19.64
Gef. C 44.02 H 8.38 N 7.82 P 19.34 S 20.39

Methylpyrrolidinothiophosphinylchlorid (14b): Zu einer Lösung von 5.11 g (18 mmol) Dichlormethylphosphansulfid (**13b**) in 50 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 4.71 (18 mmol) **6**. Man läßt 1 h bei Raumtemp. rühren, engt im Wasserstrahlvak. ein, destilliert die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. ab (Badtemp. bis 200 °C) und destilliert die flüssigen Bestandteile fraktionierend. Sdp. 73 – 75 °C/0.04 Torr, Ausb. 1.5 g (45%), klare blaßgrüne ölige Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): δ = 2.95 (m, 4H, CH₂N), 1.63 (m, 4H, CH₂CH₂), 1.88 (d, 3H, H₃C, ²J_{PH} = 15 Hz). – IR (Film): 2980 (st), 2880 (st), 1410 (m), 1350 (m), 1330 (m), 1295 (st) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 183 (24.99, M⁺).

C₅H₁₁CINPS (183.6) Ber. C 32.70 H 6.04 N 7.63 Cl 19.31 S 17.46
Gef. C 32.58 H 5.82 N 7.98 Cl 19.55 S 17.84

Phenylpyrrolidinothiophosphinylchlorid (15): Zu einer Lösung von 3.23 g (18 mmol) Dichlorphenylphosphansulfid in 50 ml Diethylether gibt man bei Raumtemp. 4.71 (18 mmol) **6** in 50 ml Diethylether. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. engt man im Wasserstrahlvak. ein und destilliert die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. ab. Als zweite Fraktion erhält man eine farblose Flüssigkeit, die nach Redestillation analysenrein anfällt. Sdp. 122 – 125 °C/0.04 Torr, Ausb. 1.5 g (34%), klare farblose ölige Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): δ = 7.5 (m, 5H, C₆H₅), 2.93 (m, 4H, CH₂N), 1.60 (m, 4H, CH₂CH₂). – IR (Film): 2980 (st), 2880 (st), 1330 (s), 1310 (s), 1250 (m) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 247 (7.8, M⁺ + 2), 245 (20.12, M⁺).

C₁₀H₁₃CINPS (245.7) Ber. C 48.88 H 5.33 N 5.70 Cl 14.43 S 13.05
Gef. C 48.79 H 5.40 N 5.64 Cl 14.35 S 13.40

Methylmorpholinothiophosphinylchlorid (16): Zu einer Lösung von 8.56 g (73.34 mmol) Dichlormethylphosphansulfid in 100 ml Diethylether gibt man bei Raumtemp. 10.29 g (36.68 mmol) **9** in 75 ml Diethylether. Nach 12 h bei Raumtemp. engt man im Wasserstrahlvak. ein, wobei sich das Substanzgemisch tiefrot färbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvak. (Bad bis 180 °C) abdestilliert. Redestillation und Umkristallisation aus Cyclohexan ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff, Schmp. 60.1 °C, Sdp. 83 – 85 °C/0.04 Torr, farbloses Pulver, Ausb. 3.0 g (41%). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): δ = 3.7 (m, 4H, CH₂O), 3.3 (m, 4H,

CH₂N), 2.3 (d, 3H, CH₃, ²J_{PH} = 15 Hz). – IR (KBr): 2980 (m), 2920 (m), 2870 (m), 1302 (m), 1260 (st), 1110 (st) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 201 (25.05, M⁺ + 2), 199 (65.75, M⁺).

C₅H₁₁ClNOPS (199.6) Ber. C 30.03 H 5.55 N 7.02 S 16.06

Gef. C 29.93 H 5.54 N 7.05 S 17.30

(Sulfinylamido)sulfoxylsäure-pyrrolidid (17): Zu einer Lösung von 4.91 g (187 mmol) **6** in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man langsam bei Raumtemp. 2.22 g (18.7 mmol) SOCl₂ in 20 ml CH₂Cl₂. Nach 1 h bei Raumtemp. engt man ein, nimmt in Pentan auf, trennt den unlöslichen Rückstand ab, engt ein und destilliert die tiefrote Flüssigkeit unter Kühlung der Vorlage im Ölpumpenvak., Sdp. 26.5–27.5°C/0.15 Torr, Ausb. 1.66 g (54%), rote Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 3.15 (m, 4H, CH₂N), 1.88 (m, 4H, CH₂CH₂). – IR (Film): 2970 (sst), 2880 (sst), 1475 (m), 1455 (st), 1342 (st), 1295 (m), 1250 (st) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 164 (40.79, M⁺).

C₄H₈N₂OS₂ (164.3) Ber. C 29.25 H 4.91 N 17.06 S 39.04

Gef. C 29.89 H 5.13 N 17.49 S 38.97

N-Benzyl-*N*-methyl-*N*'-sulfinylsulfoxylsäure-diamid (18): Aus 9.7 g (31 mmol) **12** in 15 ml *n*-Pentan und 3.69 g (31 mmol) SOCl₂ in 10 ml *n*-Pentan unter Wasserkühlung bei einer Reaktionszeit von 12 h analog **17**. Die nach Einengen vorliegende rote Flüssigkeit wird im Ölpumpenvak. fraktionierend destilliert. Sdp. 91–93°C/0.5 Torr, Ausb. 3.5 g (52%), rote Flüssigkeit. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS): δ = 7.27 (s, 5H, C₆H₅), 4.15 (s, 2H, CH₂), 2.80 (s, 3H, CH₃). – IR (Film): 3100 (m), 3070 (m), 3040 (st), 2960 (st), 2935 (st), 2900 (st), 2865 (st), 2810 (m), 2160 (s), 1955 (s), 1875 (s), 1810 (s), 1605 (s) m, 1590 (s), 1495 (m) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 214 (6.38, M⁺), 152 (2.0, M⁺ – NSO).

C₈H₁₀N₂OS₂ (214.3) Ber. C 44.84 H 4.70 N 13.07 S 30.22

Gef. C 44.37 H 4.77 N 12.94 S 30.22

[Tris(diethylamino)phosphoranylidenamido]sulphenylchlorid (20): Zu einer Lösung 9.0 g (26.9 mmol) Tris(diethylamino)-*N*-(trimethylsilyl)phosphanimin (**19**) in 60 ml *n*-Pentan tropft man langsam bei Raumtemp. 2.78 g (26.9 mmol) SCl₂ in 40 ml *n*-Pentan. Nach beendeter Zugabe läßt man 2 h bei Raumtemp. rühren, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit kleinen Portionen (10 ml) Diethylether nach und trocknet im Ölpumpenvak. Umkristallisation aus CH₂Cl₂ bei –78°C führt zu analysenreiner Substanz. Schmp. 46–47°C (Zers.), Ausb. 8.0 g (90%), grüngelbe hydrolyseempfindliche Kristalle. – ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.20 (dq, 12H, CH₂, ³J_{HCC} = 7.1; ³J_{PNCH} = 4.2 Hz), 1.2 (t, 18H, CH₃, ³J_{HCC} = 7.1 Hz). – IR (KBr): 3175 (sst, breit), 3050 (sst, breit), 2980 (sst), 2940 (sst), 2880 (sst), 1565 (s), 1465 (m), 1450 (m) cm⁻¹. – MS (CI): *m/e* (%) = 309 (7.5), 263 (5.62), 191 (59.37).

C₁₂H₃₀ClNPS (286.9) Ber. C 43.82 H 9.19 N 17.04 Cl 10.78

Gef. C 44.43 H 9.19 N 17.00 Cl 10.55

tert-Butyl(dimethylthiophosphinyl)schwefeldiimid (22): Zu einer Lösung von 4.42 g (23.22 mmol) *tert*-Butyl(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**21**) in 20 ml Benzol tropft man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 2.99 (23.22 mmol) **13a** in 20 ml Benzol, läßt 12 h bei Raumtemp. rühren, erhitzt 1 h zum Sieden und kristallisiert den nach Einengen erhaltenen grüngelben Feststoff aus Diethylether bei –30°C um. Schmp. 95.1°C (aus Diethylether), Ausb. 4.0 g (82%), grüngelbe Kristalle. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.80 (d, 6H, PCH₃, ³J_{PH} = 13 Hz). – IR (KBr): 2980 (st), 2940 (m), 2920 (m), 2870 (m), 1411 (m), 1390 (s), 1369 (m), 1360 (m) cm⁻¹. – MS (100 eV): *m/e* (%) = 210 (27.33, M⁺), 153 (100, M⁺ – C(CH₃)₃). C₆H₁₃N₂PS₂ (210.3) Ber. C 34.27 H 7.19 N 13.32 P 14.73 S 30.49

Gef. C 34.20 H 7.30 N 13.58 P 15.15 S 30.41

Bis(dimethylthiophosphinyl)schwefeldiimid (24): Zu einer Lösung von 0.85 g (4.12 mmol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**23**) in 10 ml Diethylether gibt man bei Raumtemp. 1.06 g (8.23

mmol) **13a** in 20 ml Diethylether. Nach 4 h Rühren engt man die Lösung ein und läßt noch weitere 2 h rühren. Der in Diethylether und *n*-Pentan nahezu unlösliche gelbe Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und aus Methylenchlorid bei -30°C umkristallisiert. Schmp. $124-125^{\circ}\text{C}$ (aus CH_2Cl_2), Ausb. 0.97 g (94°C), orange gefärbte Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.15$ (d, CH_3 , $^2J_{\text{PH}} = 14.0$ Hz). – IR (KBr): 2990 (st), 2905 (st), 1410 (m), 1400 (m), 1290 (st). – MS (100 eV): m/e (%) = 246 (10.29, M^+), 153 (19.64, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{PS}$).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_3$ (246.3) Ber. C 19.50 H 4.91 N 11.37 P 25.12 S 39.06

Gef. C 19.60 H 5.08 N 11.04 P 25.25 S 38.95

- 1) *Th. Lenhard*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- 2) *R. Neidlein* und *P. Walsler*, Chem. Ber. **115**, 2428 (1982).
- 3) *R. Neidlein* und *W. Lehr*, Chem. Ber. **114**, 80 (1981); siehe dort weitere Literatur.
- 4) *R. Neidlein* und *W. Lehr*, Chem.-Ztg. **104**, 200 (1980).
- 5) *R. Neidlein* und *P. Leinberger*, Chem.-Ztg. **99**, 433 (1975).
- 6) *R. Neidlein* und *P. Leinberger*, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975).
- 7) *R. Neidlein* und *P. Leinberger*, Chem.-Ztg. **99**, 645 (1975).
- 8) *R. Neidlein*, *P. Leinberger*, *A. Gieren* und *B. Dederer*, Chem. Ber. **110**, 3149 (1977).
- 9) *R. Neidlein*, *P. Leinberger*, *A. Gieren* und *B. Dederer*, Chem. Ber. **111**, 698 (1978).
- 10) *R. Neidlein* und *P. Leinberger*, Synthesis **1977**, 63.
- 11) *A. Michaelis*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1012 (1895).
- 12) *W. Lehr*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1980.
- 13) *M. Raban*, *D. Noyd* und *L. Bermann*, Phosphorus Sulfur **1**, 153 (1976).
- 14) *O. J. Scherer* und *G. Wolmershäuser*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 277 (1974).
- 15) *M. G. Voronkov*, *L. A. Fedotova* und *D. Rinkis*, Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR **5**, 722 (1965) [Chem. Abstr. **64**, 11147 g (1966)].
- 16) ^{16a)} *D. A. Armitage* und *M. J. Clark*, J. Chem. Soc. C **1971**, 2840. – ^{16b)} *P. Tavs*, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1048 (1966).
- 17) *E. S. Levchenko*, *I. E. Sheinkman* und *A. V. Kirsanov*, Zh. Obshch. Khim. **33**, 3068 (1963) [Chem. Abstr. **60**, 1631 b (1964)].
- 18) *O. J. Scherer* und *G. Wolmershäuser*, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 173 (1977).
- 19) *L. Birkofer*, *R. Richter* und *A. Ritter*, Chem. Ber. **93**, 2804 (1960).
- 20) *D. N. Harp*, *K. Stello* und *T. H. Chan*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1222 (1978).
- 21) *A. Rinne* und *A. Blaschette*, Chem.-Ztg. **98**, 456 (1974).
- 22) *A. Rinne*, *A. Blaschette* und *H. C. Marsmann*, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 55 (1976).
- 23) *O. J. Scherer* und *R. Schmitt*, Chem. Ber. **101**, 3303 (1968).
- 24) *W. Lidy* und *W. Sundermeyer*, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 276 (1974).
- 25) *R. Appel* und *M. Montenarh*, Chem. Ber. **108**, 2340 (1975).
- 26) *H. W. Roesky* und *W. Schaper*, Chem. Ber. **107**, 3451 (1974); siehe dort weitere Literatur.

[12/83]