

# Verbindungen mit dem 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on-Grundgerüst: Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on-2-oxid-Derivaten

Johannes Breker und Reinhard Schmutzler\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 23. Oktober 1989

**Key Words:** 1,3,2-Diazaphosphetidin-4-one derivatives / Urea, phosphorylated / *P*-Oxides

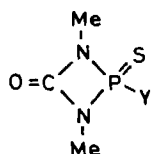
## Compounds Involving the 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-one Framework: Synthesis of 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-one 2-Oxide Derivatives

The oxidation of 1,3,2-diazaphosphetidinones **3**, **4**, **7–9** to the respective *P*-oxides using  $\text{NO}_2$  (**3** → **5** and **4** → **6**) or  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$  (**7** → **10**, **8** → **11**, and **9** → **12**) is described. Other diazaphosphetidinone *P*-oxides **13–15** are obtained by the reaction of *N,N'*-dimethylurea with phosphonic dichlorides in the presence of triethylamine as an HCl acceptor. The compounds **5**, **6**, **10–15**

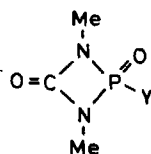
contain the novel  $\text{MeNC}(=\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{P}(=\text{O})$  structural element, involving  $\lambda^4\text{P}$ . The reaction of **10** and **15** with methanol leads to the formation of the acyclic methyl esters  $\text{MeOP}(=\text{O})(\text{Y})\text{N}(\text{Me})\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{H}$  (**20**) [ $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_2)_4$ ] and (**21**) [ $\text{Y} = \text{Ph}$ ].

Der *N,N'*-Dimethylharnstoff-Baustein (dmh) als Bestandteil von Phosphorverbindungen ist in einer Reihe von Arbeiten beschrieben worden. Die Möglichkeit, über die beiden Stickstoffatome des *N,N'*-Dimethylharnstoffmoleküls Bindungen zu einem einzelnen Phosphoratom oder auch zu zwei verschiedenen Phosphoratomen zu knüpfen, hat zu einer Reihe von Diazaphosphetidinonen<sup>1–4</sup>, Spirophosphoranen<sup>5–7</sup>, gemischtvalenten Diphosphorverbindungen<sup>8–11</sup> und sechsgliedrigen Ringen<sup>12,13</sup> geführt. Dabei hat sich gezeigt, daß trotz der erwarteten Ringspannung der *N,N'*-Dimethylharnstoffteil hinreichend flexibel ist, um die verschiedenen substituierten Diazaphosphetidinone zu stabilisieren und ihre Isolierung zu ermöglichen. Wegen seiner einfachen und zugleich charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften bietet sich dieses Grundgerüst zudem an, den Einfluß der weiteren Substituenten am Phosphoratom zu untersuchen.

Nach der bereits früher beschriebenen Synthese von *P*-Sulfiden<sup>14</sup> A berichten wir im folgenden über unsere Versuche zur Darstellung von 1,3,2-Diazaphosphetidin-4-on-*P*-oxid-Derivaten B.



A



B

### Ergebnisse und Diskussion

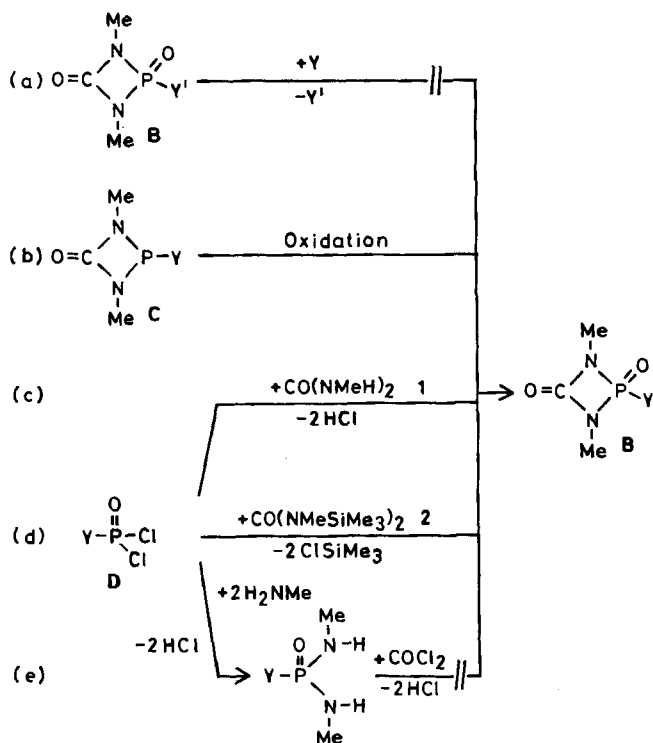
Denkbare Wege zur Darstellung von Verbindungen des Typs B sind in Schema 1 aufgezeigt. Der günstig erscheinende Syntheseweg (a), der im Falle einiger *P*-Sulfide<sup>14</sup> A

beschritten werden konnte, kommt für die Darstellung der *P*-Oxide B wegen der Nichtverfügbarkeit von entsprechenden Ausgangsverbindungen mit geeigneter Abgangsgruppe (z. B.  $\text{Y} = \text{Cl}$ ) nicht in Frage. Die verschiedenen Substituenten Y müssen daher bereits vor der Oxidation (b) oder dem Ringschluß (c, d) am Phosphoratom gebunden sein. Der schrittweise Aufbau des Diazaphosphetidinongerüsts (e) erwies sich als nicht möglich<sup>15</sup>. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der Abstand der beiden Stickstoffatome in der Zwischenstufe zu groß ist. Für den Ringschluß zum Diazaphosphetidinon wäre eine Verkleinerung des  $\text{N}-\text{P}-\text{N}$ -Winkels von etwa 25% erforderlich. Die Bildung von weniger gespannten fünfgliedrigen Ringen durch Umsetzung derartiger Zwischenstufen mit Oxalsäuredichlorid ist beschrieben worden<sup>16</sup>.

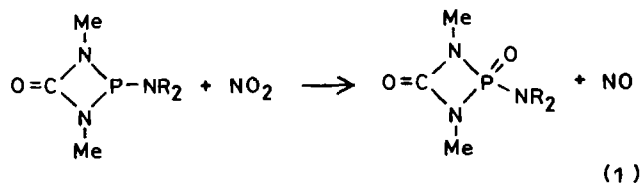
Die Darstellung der einzelnen Derivate des Typs B wurde deshalb auf den Wegen (c) und (d) oder, soweit die Verbindungen C beständig waren, durch deren Oxidation versucht. Die Stabilität von C ist abhängig von der Möglichkeit des Substituenten Y, die Elektronendichte des Phosphorzentrums zu beeinflussen. Derivate mit elektronegativen Gruppen (z. B.  $\text{Y} = \text{CCl}_3$ ) sind bekannt<sup>17</sup>, während unsubstituierte Alkyl- und Arylderivate nicht darstellbar sind<sup>18</sup>. Bei den Dialkylaminoderivaten ( $\text{Y} = \text{NR}_2$ ) ist durch Ausbildung von (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom verringert<sup>19</sup>. Die dadurch verkürzte Bindungslänge verringert die Reaktivität dieser Verbindungen. Das Methoxyderivat hat diese Möglichkeit zur Stabilisierung nicht und kann trotz seiner leichten Flüchtigkeit nur mit einer Ausbeute von 20% isoliert werden.

Ein einfach zu handhabendes Reagenz zur Oxidation von  $\lambda^3$ -Phosphorverbindungen stellt  $\text{NO}_2$  dar<sup>20,21</sup>. Im Gegensatz

Schema 1



zu Dimethylsulfoxid<sup>22)</sup> erlaubt die Reaktivität von  $\text{NO}_2$  die Umsetzung bei tiefen Temperaturen. Die Diazaphosphetidinone  $(\text{dmh})\text{P}-\text{NR}_2$  [ $\text{R}_2 = \text{Et}_2$ : **3**<sup>23)</sup>,  $(\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ : **4**<sup>14)</sup>,  $(\text{CH}_2)_4$ : **7**<sup>14)</sup>,  $\text{Ph}_2$ : **8**<sup>14)</sup>] und  $(\text{dmh})\text{P}-\text{CCl}_3$  (**22**)<sup>17)</sup> wurden nach Gleichung (1) bei tiefen Temperaturen mit  $\text{NO}_2$  umgesetzt.



**3**:  $\text{R} = \text{Et}$

**5**:  $\text{R} = \text{Et}$

**4**:  $\text{R} = \text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$

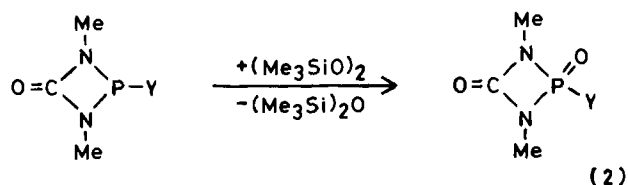
**6**:  $\text{R} = \text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$

Bei allen Verbindungen (**3**, **4**, **7**, **8** und **22**) fand die erwartete Oxidation zum entsprechenden *P*-Oxid (<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum) statt, jedoch konnten nur die Verbindungen **5** und **6** isoliert werden. Die Oxidation mit  $\text{NO}_2$  führte zur Bildung einer Reihe von Nebenprodukten, von denen die gesuchten *P*-Oxide nur bei einem günstigen Siedepunkt (**5**) oder guten Kristallisationseigenschaften (**6**) abgetrennt werden konnten. Zur Isolierung der Pyrrolidin- und Diphenylaminderivate **10** und **11** sowie der Methoxyverbindung **12** mußte folglich ein anderes Oxidationsmittel gefunden werden.

Ein reaktives, aber zugleich selektives Oxidationsreagenz ist Bis(trimethylsilyl)peroxid<sup>24)</sup>. Seine Fähigkeit zur Oxidation von Phosphanen und Phosphiten ist beschrieben worden<sup>25,26)</sup>. Die Umsetzungen können bei Raumtemperatur in

aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, und die Abtrennung des miteinstehenden Hexamethyldisiloxans bereitet meistens keine Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit organischen Peroxiden wird für die Oxidation mit  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$  ein ionischer Reaktionsverlauf angenommen, was ein Grund für die beobachtete Selektivität ist.

Die Umsetzung der Diazaphosphetidinone **7**, **8** und **9**<sup>3)</sup> mit  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2$  wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  in Dichlormethan durchgeführt.



**7**:  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_2)_4$

**10**:  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_2)_4$

**8**:  $\text{Y} = \text{NPh}_2$

**11**:  $\text{Y} = \text{NPh}_2$

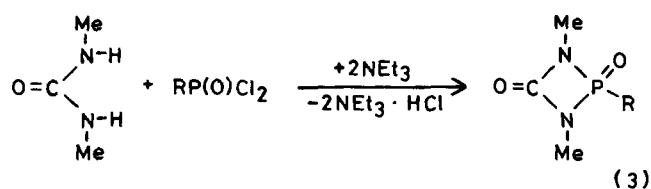
**9**:  $\text{Y} = \text{OMe}$

**12**:  $\text{Y} = \text{OMe}$

Die nach Gleichung (2) erhaltenen Rohprodukte **10** und **11** waren fest und konnten durch Umkristallisieren gereinigt werden. Der auf dieselbe Weise erhaltene kristalline Feststoff **12** war nur unterhalb  $10^\circ\text{C}$  beständig. Bei Raumtemperatur zerließen die Kristalle zu einem zähen Öl, in dessen IR-Spektrum nur Absorptionsbanden von Zersetzungsprodukten ( $2140$  und  $1670\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden wurden.

Da die Ausbeute an **13** aus einer analog zu Gleichung (1) durchgeführten Oxidationsreaktion einer Verbindung vom Typ C ( $\text{Y} = \text{CCl}_3$ ) relativ gering war (15%), wurde die Verbindung **13** durch Umsetzung von (Trichlormethyl)phosphorsäuredichlorid mit **1** [Gleichung (3)] dargestellt. Bei Verwendung des silylierten Harnstoffs **2** anstelle von **1** wurde nur ein Gemisch von mehreren Verbindungen erhalten. Das IR-Spektrum der Reaktionslösungen zeigte auch hier wieder die starke Absorptionsbande des Dimethylcarbodiimids bei  $2140\text{ cm}^{-1}$ , das bei der Zersetzung des Diazaphosphetidinon-Gerüsts gebildet wurde.

Auch die Phenoxyverbindung **14** konnte durch Umsetzung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid nach Gleichung (3) dargestellt werden. Das kristalline Produkt war relativ beständig und hatte im Vergleich zum analogen Phenylderivat **15** einen höheren Zersetzungspunkt.



**1**

**13**:  $\text{R} = \text{CCl}_3$

**14**:  $\text{R} = \text{OPh}$

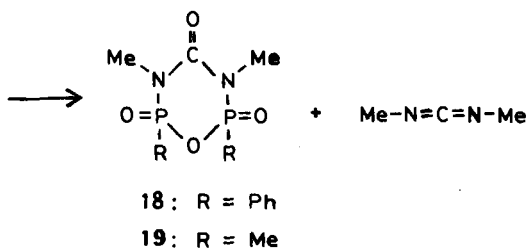
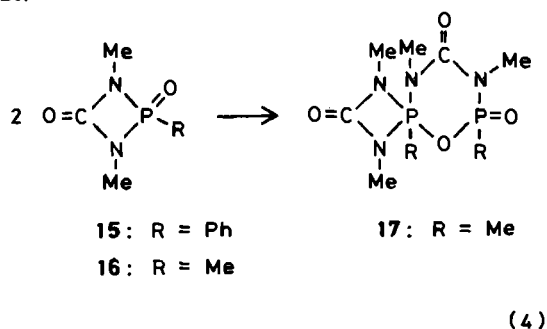
**15**:  $\text{R} = \text{Ph}$

Aus der Umsetzung von Phosphorsäure-methylester-dichlorid mit **1** konnte die Methoxyverbindung **12** nicht iso-

liert werden. Die IR-Spektren der Reaktionslösung zeigten bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  die intensive Absorptionsbande von  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$ . Im Bereich der Carbonylabsorption wurde keine Bande bei höheren Wellenzahlen als  $1680\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Daraus kann geschlossen werden, daß **12** zwar bei der Reaktion gebildet wird, aber sich unter den angewendeten Reaktionsbedingungen rasch zersetzt und somit auf diesem Wege nicht darstellbar ist.

Das Phenylderivat des Diazaphosphetidinons (C mit Y = Ph) ist als kurzlebige Zwischenstufe bei der Reaktion von **2** mit  $\text{PhPCl}_2$  durch Tieftemperatur-NMR-Experimente nachgewiesen worden<sup>17)</sup>. Bei Raumtemperatur reagierte dieses mit sich selbst im Verhältnis 1:1 durch Einschlebung in die P–N-Bindung und Bildung eines Spirophosphorans<sup>18)</sup>. Die Synthese von **15** wurde deshalb durch Umsetzung von Phenylphosphonsäuredichlorid mit **1** durchgeführt.

Die starke Absorptionsbande von  $\text{MeN}=\text{C}=\text{NMe}$  im IR-Spektrum der Reaktionslösung war ein Hinweis auf einen hohen Anteil an Zersetzungsprodukten. Da es nicht gelang, **15** aus der Reaktionslösung auszukristallisieren, wurde das Rohprodukt durch Extraktion mit Petrolether abgetrennt. Es enthielt als Verunreinigung die Sechsringverbindung **18** ( $\delta\text{P} = 1.3$ ), die auch beim Erhitzen von **15** gebildet wurde.



Die analoge Sechsringverbindung **19** war bei der Umsetzung von Methylphosphonsäuredichlorid mit **2** das einzige isolierbare Produkt. Das der Verbindung **15** entsprechende Methylderivat **16**, das nicht nachgewiesen werden konnte, reagierte unter Einschlebung der P=O-Bindung in eine P–N-Bindung mit sich selbst zum Zwischenprodukt **17**. Aus **17** bildete sich durch Abspaltung von Dimethylcarboimid nach Gleichung (4) das stabile Endprodukt **19**.

Bei der Methylverbindung konnte die Zwischenstufe **17** durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Frisch aufgenommene NMR-Spektren des nach Gleichung (4) gebildeten **17** zeigten nur die Signale

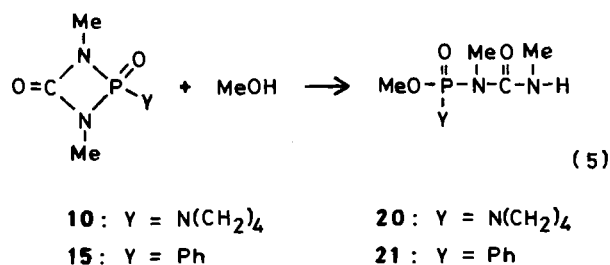
$$\begin{array}{l}
 \delta(\lambda^4\text{P}) = 16.5\text{ (d)}, \quad {}^2J(\text{PP}) = 26\text{ Hz} \\
 \delta(\lambda^5\text{P}) = -61.7\text{ (d)}, \quad {}^2J(\text{PP}) = 26\text{ Hz}
 \end{array}$$

eines der beiden möglichen Diastereomeren. Läßt man die Proben einige Zeit stehen oder nimmt man die Spektren von umkristallisierten Proben auf, so treten die Resonanzsignale beider Isomere auf.

Die Signale der MeN- und MeP-Protonen von **19** spalten aufgrund der Kopplung mit beiden Phosphoratomen wegen der Symmetrie der Diphosphorverbindung zu sogenannten „Pseudotripletts“ (pt) auf. Solche auch als „deceptively simple“ bezeichneten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind vor allem von Harris et al.<sup>27,28)</sup> beschrieben worden. Sie treten bei Spinsystemen des Typs  $\text{AA}'\text{X}_n\text{X}'_n$  auf.

Die Unbeständigkeit von Diazaphosphetidinonen, welche nicht durch elektronegative ( $\text{CCl}_3$ ) oder zu (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen befähigte Liganden ( $\text{NR}_2$ ) stabilisiert sind, wird am Beispiel der Methylverbindung **16** deutlich. Sie lagert sich während ihrer Bildung nach Gleichung (4) durch Einschlebung in die P–N-Bindung zum ringerweiterten Produkt um. Bei dem sterisch anspruchsvolleren Phenylderivat setzt die Umwandlung zum stabilen Sechsring erst bei höheren Temperaturen ein.

Die Diazaphosphetidinone reagieren sehr leicht mit protischen Reagenzien. Die Frage, ob dabei im Falle von **10** die exo- oder die endocyclische P–N-Bindung gespalten wird, konnte durch Umsetzung mit Methanol leicht beantwortet werden. Es findet ausschließlich die auch bei Dioxaphospholanen bevorzugte Ringspaltung<sup>29)</sup> statt.



Das bei der Umsetzung von **15** mit äquimolaren Mengen MeOH gebildete **21** wurde vollständig charakterisiert. In beiden Fällen zeigten die IR-Spektren die erwartete Verschiebung der Carbonylabsorptionsbande zu kleineren Wellenzahlen. Eine starke Absorptionsbande bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  konnte der N–H-Schwingung zugeordnet werden.

Die Reaktionen von **10** und **15** mit  $\text{H}_2\text{O}$  verlaufen weniger einheitlich, da leicht mehr als eine P–N-Bindung gespalten wird. Die zu Gleichung (5) analoge Hydrolyse konnte bei der NMR-Untersuchung ( $^1\text{H}$ ) einer Lösung von **10** beobachtet werden. Wegen der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen konnten sich dabei vier stereoisomere, sechsgliedrige Ringe bilden, deren zwei diastereomere Sätze jeweils verschiedene NMR-Signale aufweisen.

In Tab. 1 sind die NMR-Daten der 1,3,2-Diazaphosphetidin-2-oxide sowie ihrer Vorstufen zusammengefaßt. Anhand der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen ist deutlich der Wechsel der Koordinationszahl des Phosphoratoms von  $\lambda^3$  zu  $\lambda^4$  zu erkennen.

Die Oxidation führt zu der erwarteten Hochfeldverschiebung<sup>30)</sup>. Innerhalb der Gruppe der  $\lambda^4\text{P}$ -Verbindungen **5**, **6**, **10**–**15** sind die Unterschiede bei den  $\delta\text{P}$ -Werten gering. Die beiden Extrempunkte bilden dabei das Phenoxy- (**14**) und

das Phenylderivat (**15**). Der  $\delta P$ -Wert von **14** liegt dabei aufgrund elektronischer Effekte bei 2.7 während der  $\delta P$ -Wert von **15** (22.0) durch Ringstromeffekte der Phenylgruppe bedingt sein könnte. Die chemische Verschiebung der MeN-Protonen in den  $^1H$ -NMR-Spektren variiert bei den untersuchten Verbindungen kaum. Eine Ausnahme davon macht nur die mit der elektronegativen Trichlormethylgruppe substituierte  $\lambda^3P$ -Verbindung **13**. Deutlicher reagieren die Kopplungskonstanten auf die Veränderung der Hybridisierung des Phosphoratoms. Wie bereits im Falle der *P*-Sulfide beschrieben<sup>14)</sup>, führt die Erhöhung der Koordinationszahl zu einer Vergrößerung des  $^2J(HP)$ -Wertes. Die  $^2J(CP)$ -Kopplungskonstanten der Carbonylgruppe sind bei den  $\lambda^3P$ -Derivaten betragsmäßig größer. Die Lage der MeN- $^{13}C$ -Resonanzen zeigt keine Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Phosphoratoms, während der  $\delta C$ -Wert der Carbonylgruppe insbesondere im Falle der Derivate **12**–**14** gegenüber dem des freien *N,N'*-Dimethylharnstoffs ( $\delta = 160.5$ ) hochfeldverschoben ist.

Tab. 1.  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten der 1,3,2-Diazaphosphetidinon-2-oxide sowie ihrer  $\lambda^3P$ -Vorstufen

	$\delta^1H$ (MeN)	$^3J(HP)$ [ Hz ]	$\delta^{31}P$	$\delta^{13}C$ (C=O)	$^2J(CP)$ [ Hz ]	$\delta^{13}C$ (MeN)
<b>3</b> <sup>23)</sup>	2.77	8.0	87.8			
<b>4</b> <sup>14)</sup>	2.75	7.76	81.9	157.32	9.89	26.21
<b>7</b> <sup>14)</sup>	2.83	7.80	85			
<b>8</b> <sup>14)</sup>	2.81	7.71	83.6	156.30	8.89	26.48
<b>9</b> <sup>19)</sup>	2.72	7.2	102	156.49	9.30	26.68
<b>22</b> <sup>17)</sup>	2.81	7.5	86.7			
<b>5</b>	2.77	2.36	14.6	155.22	6.26	24.48
<b>6</b>	2.71	2.32	14.2	156.08	-	24.84
<b>10</b>	2.79	2.32	11.0	155.63	6.83	25.55
<b>11</b>	2.76	2.76	8.9	154.70	6.92	25.62
<b>12</b>	2.84	3.12	10.2	153.79	6.79	25.28
<b>13</b>	3.02	11.94	14.5	152.39	6.61	26.45
<b>14</b>	2.86	3.53	2.7	153.71	7.70	26.01
<b>15</b>	2.84	11.86	22.0	155.56	-	25.49

Zur weiteren Charakterisierung wurden die EI-Massenspektren von den Diazaphosphetidinonen **5**, **6**, **10**–**15** und den Verbindungen **19**–**21** aufgenommen. Das Molekül-Ion  $M^+$  konnte dabei in allen Fällen beobachtet werden. Die Massenzahlen 57 (MeNCO), 60 (MeNP) und 70 (MeN=C=NMe) bzw. die entsprechenden Differenzen treten in den EI-Massenspektren der meisten *N,N'*-Dimethyldiazaphosphetidinon-Derivate auf.

Wir danken den Firmen *Bayer AG*, *BASF AG* und *Hoechst AG* für die Bereitstellung von Chemikalien und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden<sup>31,32)</sup> getrocknet. – NMR: Hitachi-

Perkin-Elmer R 24 B für  $^1H$ : 60 MHz; JNMC–60 HL der Firma Jeol für  $^{31}P$ : 24.3 MHz; AC 200 der Firma Bruker für  $^{31}P$ : 81.0 MHz; AM 400 der Firma Bruker für  $^{13}C$ : 100.6 MHz,  $^1H$ : 400.1 MHz. Standards TMS ( $^1H$ ,  $^{13}C$ , intern) und 85proz. Phosphorsäure ( $^{31}P$ , extern). Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. – IR: Lösungen in 0.1-mm-KBr-Küvetten mit Kompensation des Lösungsmittels, Beckman-IR-4260-Spektrometer. – Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung „Massenspektroskopie“ der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig mit den Geräten Varian MAT CH-7 und Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. – Elementaranalysen: Firma Beller (Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen) sowie Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

*Umsetzung von 3 und 4 mit NO<sub>2</sub>*. – *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung des Diazaphosphetidinons in Toluol oder Dichlormethan wurde in einem Schlenk-Rohr mit flüssigem N<sub>2</sub> eingefroren und darauf die angegebene Menge NO<sub>2</sub> aufkondensiert. Man ließ die Reaktionsmischung langsam in einem Kältebad von –90°C auf Raumtemp. auftauen. Die Farbe wechselte dabei von farblos (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) über blau (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach grüngelb, und es konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Nach Abkondensieren der flüchtigen Komponenten wurden die Reaktionsgemische wie unten angegeben aufgearbeitet.

*2-(Diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on-2-oxid (5)*: Ansatz: 6.60 g (34.9 mmol) 2-(Diethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on (**3**) in 50 ml Toluol und 1.7 g (36.9 mmol) NO<sub>2</sub>. Aus dem zähflüssigen braunen Öl konnte das Rohprodukt durch eine Kurzwegdestillation abgetrennt werden. Es mußte zur Reinigung nochmals destilliert werden. Ausb. 1.53 g (21%), Sdp. 80°C/0.001 Torr. –  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.18$  [d,  $^3J(HP) = 7.05$  Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N], 2.77 [d,  $^3J(HP) = 12.36$  Hz, CH<sub>3</sub>N], 3.14 [dq,  $^3J(HP) = 12.98$ ,  $^3J(HH) = 7.05$  Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N]. –  $^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.04$  [d,  $^3J(CP) = 1.39$  Hz, H<sub>3</sub>C–H<sub>2</sub>CN], 24.48 (s, CH<sub>3</sub>N), 38.92 [d,  $^2J(CP) = 4.98$  Hz, H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C–N], 155.22 [d,  $^3J(CP) = 6.26$  Hz, CO]. –  $^{31}P$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.6$  (s). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 1780$  cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 205 (24) [M<sup>+</sup>], 190 (58) [M – Me], 133 (100) [(dmh)PO], 105 (12) [OCN(Me)PHO], 92 (10) [MeNPO<sub>2</sub>], 72 (46) [Et<sub>2</sub>N].

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (205.2) Ber. C 40.97 H 7.86 P 15.09  
Gef. C 41.37 H 7.87 P 14.90

*2-(Dicyclohexylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on-2-oxid (6)*: Ansatz: 6.85 g (23 mmol) 2-(Dicyclohexylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidin-4-on (**4**) in 20 ml Dichlormethan und 1.06 g (23 mmol) NO<sub>2</sub>. Nach 6stdg. Rühren bei –58°C wurden alle bei –40°C flüchtigen Bestandteile abkondensiert. Der leicht braune Rückstand wurde in 8 ml Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 50 ml Pentan das Rohprodukt im Kühlschrank ausgefällt. Es wurde aus Ether umkristallisiert. Ausb. 3.99 g (55%), Schmp. 143°C. –  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.07$ – $1.77$  (m, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>), 2.71 [d,  $^3J(HP) = 12.32$  Hz, CH<sub>3</sub>N], 2.78–2.83 (m, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CHN). –  $^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.84$  (s, CH<sub>3</sub>N), 24.92 (s, C-4 von *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 26.92 (s, C-3 von *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 33.13 (s, C-2 von *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 56.20 (s, C-1 von *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 156.08 (s, CO). –  $^{31}P$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 14.2$  (s). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu} = 1775$  cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS:  $m/z$  (%) = 313 (78) [M<sup>+</sup>], 256 (100) [M – MeNCO], 230 (18) [M – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 180 (96) [(*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>N], 131 (34) [(dmh)PN], 98 (24) [*c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH].

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>P (313.4) Ber. C 57.49 H 9.00 N 13.41  
Gef. C 57.93 H 9.33 N 13.41

**1,3-Dimethyl-2-pyrrolidino-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (10):** Zu einer Lösung von 6.13 g (32.7 mmol) **7** in 50 ml Dichlormethan wurden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 5.84 g (32.7 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid getropft. Nach 2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert. Vom Rückstand wurden bei 0.005 Torr flüchtige Verbindungen abgetrennt. Das gelbliche kristalline Rohprodukt wurde durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Ausb. 3.80 g (56%), Schmp.  $40^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.96$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.79 [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 12.32$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ], 3.27 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.55$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 26.55 [d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 9.08$  Hz,  $\text{H}_2\text{C-H}_2\text{CN}$ ], 46.68 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 5.38$  Hz,  $\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ], 155.63 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 6.83$  Hz, CO]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 11$  (s). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1780$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 203 (36) [ $\text{M}^+$ ], 175 (8) [M – MeN + H], 146 (20) [M – MeNCO], 133 (3) [M – N( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>], 116 (70) [(dmh)P – H], 105 (3) [OCNMePHO], 70 (100) [N( $\text{CH}_2$ )<sub>4</sub>/(MeN)<sub>2</sub>C], 60 (7) [MeNP].

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (203.2) Ber. C 41.38 H 6.94 P 15.24  
Gef. C 41.47 H 7.13 P 15.38

**2-(Diphenylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (11):** Zur Lösung von 2.46 g (13.8 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid in 20 ml Dichlormethan wurde bei  $-20^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 1 h eine Lösung von 3.93 g **8** in 10 ml Dichlormethan getropft. Anschließend ließ man auf Raumtemp. erwärmen und 2 h rühren. Dann wurden flüchtige Substanzen i. Vak. abkondensiert. Das Rohprodukt wurde aus Ether/Dichlormethan (2:1) umkristallisiert, die erhaltenen Kristalle wurden i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.49 g (59%), Schmp.  $137^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.76$  [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 12.76$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ], 7.25–7.37 (m,  $\text{NPh}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.62$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), [127.09 (s), 127.26 (d,  $\text{J}(\text{CP}) = 3.03$  Hz), 129.62 (s), *o*-/*m*-/*p*-C], 142.11 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 5.35$  Hz, *ipso*-C], 154.70 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 8.89$  Hz, CO]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.9$  (s). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1785$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 301 (98), [ $\text{M}^+$ ], 244 (70) [M – MeNCO], 227 (40) [MeNPNPh<sub>2</sub> – H], 197 (30) [(MeN)<sub>2</sub>-P(O)NPh], 169 (100) [ $\text{Ph}_2\text{NH}$ ], 168 (86) [ $\text{Ph}_2\text{N}$ ], 139 (14) [OPNH-Ph], 105 (8) [OCNMePHO], 77 (14) [Ph].

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$  (301.3) Ber. C 59.80 H 5.35 N 13.95  
Gef. C 60.40 H 5.51 N 14.03

**1,3-Dimethyl-2-methoxy-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (12):** Eine Lösung von 5.73 g (38.7 mmol) 1,3-Dimethyl-2-methoxy-1,3,2-diazaphosphetid-4-on (**9**) in 20 ml Benzol wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde dazu innerhalb von 0.5 h eine Lösung von 5.73 g (38.7 mmol) Bis(trimethylsilyl)peroxid in Petrolether (30– $40^{\circ}\text{C}$ ) getropft. Nach 1stdg. Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurde auf Raumtemp. erwärmt, und nach weiteren 2 h wurden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. abkondensiert. Der ölige Rückstand wurde mit 5 ml Ether verdünnt und zum Kristallisieren ca. 12 h in den Kühlschrank gestellt. Die Mutterlauge wurde abpipettiert, der kristalline Feststoff mehrfach bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit Ether gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.28 g (67%), Schmp.  $10^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.84$  [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 13.12$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ], 3.91 [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 12.88$  Hz,  $\text{CH}_3\text{O}$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.28$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 55.30 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 7.46$  Hz,  $\text{CH}_3\text{O}$ ], 153.79 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 6.79$  Hz, CO]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.2$  (s). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1790$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 164 (100) [ $\text{M}^+$ ], 136 (20) [(MeN)<sub>2</sub>P(O)OMe], 107 (28) [MeNP(O)OMe], 106 (79) [MeNP(O)OMe – H], 92 (4) [NP(O)OMe], 78 (38) [OPOMe], 70 (30) [(MeN)<sub>2</sub>C], 59 (52) [MeNP – H], 47 (24) [PO].

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$  (164.1) Ber. C 29.28 H 5.53 P 18.87  
Gef. C 29.55 H 5.80 P 19.01

**1,3-Dimethyl-2-(trichlormethyl)-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (13):** Zu einer Lösung von 6.14 g (69.7 mmol) **1** und 14.11 g

(139.4 mmol) Triethylamin in 500 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 16.47 g (69.7 mmol) (Trichlormethyl)-phosphonsäuredichlorid in 30 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei braun. Sie wurde anschließend unter Rückfluß erhitzt. Nach 3 d wurde das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand mit 50 ml Ether aufgerührt und das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert. Da eine Kristallisation des Rohprodukts aus dem Filtrat nicht gelang, wurde das Filtrat mit Petrolether (30– $40^{\circ}\text{C}$ )/Dichlormethan (40:1) dreimal extrahiert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde zweimal aus Ether umkristallisiert. Ausb. 3.14 g (17%), Schmp.  $64^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.02$  [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 11.94$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.45$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 88.37 [d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 146.45$  Hz,  $\text{Cl}_2\text{CP}$ ], 152.39 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 6.61$  Hz, CO]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.48$  (s). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1810$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 250 (10) [ $\text{M}^+$ ], 133 (100) [M –  $\text{CCl}_3$ ], 117 (4) [ $\text{CCl}_3$ ], 76 (4) [MeNPO], 70 (4) [(MeN)<sub>2</sub>C], 60 (10) [MeNP], 47 (18) [PO].

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (251.4) Ber. C 19.11 H 2.41 P 12.32  
Gef. C 19.06 H 2.37 P 12.18

**1,3-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (14):** Zur Lösung von 18.15 g (86 mmol) **1** und 17.41 g (0.172 mol) Triethylamin in 500 ml Dichlormethan wurden bei  $40^{\circ}\text{C}$  18.15 g (86 mmol) mit 30 ml verdünntes Phosphorsäure-phenylester-dichlorid getropft. Die Reaktionslösung wurde nach 2.5 h auf Raumtemp. abgekühlt und ihr Volumen nach 12 h i. Vak. auf etwa 250 ml eingengt. Durch Zugabe von 150 ml Ether konnte das Hydrochlorid ausgefällt werden, das bei  $0^{\circ}\text{C}$  abfiltriert wurde. Vom Filtrat wurde i. Vak. das Lösungsmittel abkondensiert. Der zähe braune Rückstand wurde mit 30 ml Ether heiß extrahiert. Es blieben 6.8 g des festen Rohprodukts zurück, aus dem durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether (1:1) farblose Kristalle von **14** erhalten wurden. Ausb. 1.05 g (5%), Schmp.  $72^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.86$  [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 13.53$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ], 7.17 (m, *m*-H), 7.27 (m, *p*-H), 7.38 (m, *o*-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.01$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 120.13 [d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 4.60$  Hz, *o*-C], 126.26 [d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 1.77$  Hz, *m*-C], 130.21 (s, *p*-C), 150.20 [d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 149.38$  Hz, *ipso*-C], 153.71 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 7.70$  Hz, CO]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.70$  (s). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu} = 1795$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 226 (62) [ $\text{M}^+$ ], 197 (2) [M – MeN], 169 (100) [M – MeNCO], 140 (12) [PhOPO], 122 (34) [(MeN)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> + H], 106 (32) [(MeN)NPO<sub>2</sub>], 94 (12) [PhOH], 77 (32) [Ph], 60 (8) [MeNP], 47 (11) [PO].

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$  (226.2) Ber. C 47.79 H 4.90 P 13.69  
Gef. C 47.96 H 5.02 P 13.77

**1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaphosphetid-4-on-2-oxid (15):** Eine Mischung von 35.8 g (0.184 mol) Phenylphosphonsäuredichlorid und 16.18 g (0.184 mol) **1** in 600 ml Tetrachlormethan wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Nach Zutropfen von 37.15 g (0.367 mol) Triethylamin wurde 3 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert. Das eingengte Filtrat (braunes Öl) wurde in 40 ml Toluol aufgerührt und von weiterem Feststoff abfiltriert. Da ein Auskristallisieren des Rohproduktes nicht erreicht werden konnte, wurde das i. Vak. eingengte Filtrat mit Petrolether (30– $40^{\circ}\text{C}$ )/Dichlormethan (35:1) extrahiert. Es wurden auf diese Weise 10 g des nahezu farblosen Rohproduktes erhalten, das zur Reinigung viermal aus Ether umkristallisiert wurde. Ausb. 3.5 g (9%), Schmp.  $56^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.83$  [d,  $^3\text{J}(\text{HP}) = 11.85$  Hz,  $\text{CH}_3\text{N}$ ], 7.61 (m, *m*-H), 7.76 (m, *p*-H), 7.85 (m, *o*-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.49$  (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 123.63 [d,  $^1\text{J}(\text{CP}) = 149.38$  Hz, *ipso*-C], 129.52 [d,  $^3\text{J}(\text{CP}) = 15.16$  Hz, *m*-C], 133.25 [d,  $^2\text{J}(\text{CP}) = 11.67$  Hz, *o*-C], 134.30 [d,  $^4\text{J}(\text{CP}) = 3.33$  Hz, *p*-H], 155.56 (s, CO). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.0$  (s). — IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 1790$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — MS:  $m/z$  (%) = 210 (100) [ $\text{M}^+$ ],

182 (14) [M - CO], 153 (34) [M - MeNCO], 125 (40) [PhPHO], 124 (42) [PhPO], 106 (12) [(MeN)<sub>2</sub>PHO], 77 (24) [Ph].

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (210.2) Ber. C 51.43 H 5.27 P 14.74  
Gef. C 51.33 H 5.36 P 14.61

2,3,5,6-Tetramethyl-1,3,5,2,6-oxadiazadiphosphorinan-4-on-2,6-dioxid (19): Zur Lösung von 11.80 g (88.8 mmol) Methylphosphonsäuredichlorid in 30 ml Toluol tropfte man bei Raumtemp. innerhalb von 1 h 20.64 g (88.8 mmol) 2. Nach 5stdg. Rühren bei 50°C hatte sich 2 vollständig umgesetzt, ohne daß eine Vierringverbindung entstanden war. Die trübe Reaktionslösung wurde filtriert und im Kühlschrank gelagert. Nach 2 d war ein Feststoff ausgefallen, der abfiltriert und aus Ether umkristallisiert wurde. Die NMR-Spektren des Feststoffes zeigten nach dem Umkristallisieren die Signale beider Diastereomerer von 19. Ausb. 0.71 g (7%), Schmp. 100°C (Zers.). - Isomer a: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.88 [Pseudotriplett (pt), N = 16.30 Hz, CH<sub>3</sub>P], 3.13 [pt, N = 7.82 Hz, CH<sub>3</sub>N]. - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.21 [dd, <sup>1</sup>J(CP) = 140.33, <sup>3</sup>J(CP) = 6.20 Hz, CH<sub>3</sub>P], 30.39 (pt, N = 5.95 Hz, CH<sub>3</sub>N), 152.01 (s, CO). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.2 (s). - Isomer b: <sup>1</sup>H-NMR: nicht aufgelöst. - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.51 [dd, <sup>1</sup>J(CP) = 133.85, <sup>3</sup>J(CP) = 5.20 Hz, CH<sub>3</sub>P], CH<sub>3</sub>N und CO (nicht aufgelöst). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.6 (s). - IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν̄ = 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O). - MS: m/z (%) = 226 (100) [M<sup>+</sup>], 211 (8) [M - Me], 198 (20) [M - CO], 182 (12), [M - MeN - Me], 169 (86) [M - MeNCO], 154 (90) [M - MeNCO - Me], 148 (38) [(dmh)P(O)Me], 141 (74) [(MePO)<sub>2</sub>O + H], 88 (80) [OPNMeC], 76 (38) [OPNMe].

C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (226.1) Ber. C 26.56 H 5.35 N 12.39  
Gef. C 26.22 H 5.40 N 12.39

Umsetzung von 10 bzw. 15 mit Methanol. - Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Diazaphosphetidion wurde in 5 ml Dichlormethan gelöst. Dazu tropfte man unter Eiskühlung die mit 2 ml Dichlormethan verdünnte äquimolare Menge Methanol. Nach 10min. Rühren wurden die flüchtigen Komponenten im Ölpumpenvak. abkonzentriert.

a) Ansatz: 1.4 g (6.9 mmol) 10 und 0.22 g (6.9 mmol) Methanol. Der Rückstand (20) wurde spektroskopisch (NMR, IR) und massenspektrometrisch untersucht. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.87 (m, H<sub>2</sub>C-H<sub>2</sub>CN), 2.80 [d, <sup>3</sup>J(HH) = 4.62 Hz, H<sub>3</sub>CNH], 2.89 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 7.48 Hz, H<sub>3</sub>CNP], 3.18 (m, H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 3.71 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 11.58 Hz, CH<sub>3</sub>O], 8.08 (m, H<sub>3</sub>CNH). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.36 (s). - IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν̄ = 3320 cm<sup>-1</sup> (NH), 1680 (C=O). - MS: m/z (%) = 235 (81) [M<sup>+</sup>], 166 (38) [(H<sub>2</sub>C)<sub>4</sub>N(O)P(OH)OMe], 148 (22) [(H<sub>2</sub>C)<sub>4</sub>NP(O)OMe], 108 (24) [MeNP(O)OMe + H], 70 (100) [(H<sub>2</sub>C)<sub>4</sub>N/(MeN)<sub>2</sub>C].

b) Ansatz: 1.97 g (9.4 mmol) 15 und 0.30 g (9.4 mmol) Methanol. Das leicht bräunliche Öl wurde in einer Mischung von 5 ml Pentan und 5 ml Ether aufgerührt. Es bildeten sich zwei Phasen, von der die obere abpipettiert und i. Vak. zu einem farblosen Öl eingengt wurde. Ausb. 1.26 g 21 (55%). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.79 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 8.07 Hz, H<sub>3</sub>CNP], 2.86 [d, <sup>3</sup>J(HH) = 4.51 Hz, H<sub>3</sub>CNH], 3.84 [d, <sup>3</sup>J(HP) = 11.53 Hz, CH<sub>3</sub>O], 8.14 (m, H<sub>3</sub>CNH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.27 (s, H<sub>2</sub>C-NH), 30.35 [d, <sup>2</sup>J(CP) = 4.44 Hz, H<sub>3</sub>CNP], 51.34 [d, <sup>2</sup>J(CP) = 6.76 Hz, CH<sub>3</sub>O], 128.77 [d, <sup>3</sup>J(CP) = 15.15 Hz, m-C], 130.99 [d, <sup>2</sup>J(CP) = 10.08 Hz, o-C], 132.82 [d, <sup>4</sup>J(CP) = 3.02 Hz, p-C], 157.23 [d, <sup>2</sup>J(CP) = 6.39 Hz, CO]. - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.83 (s). - IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν̄ = 3320 cm<sup>-1</sup> (NH), 1700 (C=O). - MS: m/z (%) = 242 (42) [M<sup>+</sup>], 212 (1) [M - NHMe], 184 (32) [M - MeNH - CO], 173 (100) [Ph(MeO)P(OH)<sub>2</sub>], 155 (82) [Ph(MeO)PO], 141 (22) [PhP(O)OH], 107 (20) [MeOP(O)NMe],

78 (24) [P(O)OMe], 77 (64) [Ph], 70 (12) [(MeN)<sub>2</sub>C], 58 (19) [MeNH-CO].

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (242.2) Ber. C 49.59 H 6.24 P 12.79  
Gef. C 49.40 H 6.25 P 12.62

#### CAS-Registry-Nummern

1: 96-31-1 / 2: 10218-17-4 / 3: 40585-62-4 / 4: 126695-40-7 / 5: 126695-41-8 / 6: 126695-42-9 / 7: 126695-43-0 / 8: 126695-44-1 / 9: 29476-24-2 / 10: 126695-45-2 / 11: 126695-46-3 / 12: 126695-47-4 / 13: 126695-48-5 / 14: 126695-49-6 / 15: 126695-50-9 / 17: 126695-52-1 / 19a: 126695-53-2 / 19b: 126695-51-0 / 20: 126695-54-3 / 21: 126695-55-4 / NO<sub>2</sub>: 10102-44-0 / (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>: 5796-98-5 / Cl<sub>3</sub>CP(O)Cl<sub>2</sub>: 21510-59-8 / PhOP(O)Cl<sub>2</sub>: 770-12-7 / PhP(O)Cl<sub>2</sub>: 824-72-6 / MeP(CO)Cl<sub>2</sub>: 676-97-1

- H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **76** (1964) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 585.
- R. E. Dunmur, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1289.
- R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 136.
- E. Fluck, H. Richter, *Chem. Ber.* **116** (1983) 610.
- R. E. Dunmur, *Ph. D. Thesis*, University of Technology, Loughborough, Leics., England, 1970.
- D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1713.
- J. Breker, D. Stalke, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1562.
- J. W. Gilje, W. S. Sheldrick, N. Weferling, R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 379.
- N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 167.
- D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst, R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 975.
- G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl, U. Thewalt, *Polyhedron* **6** (1987) 1823.
- R. Neidlein, H. J. Degener, A. Gieren, G. Weber, T. Hübner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1532.
- D. Schomburg, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 207.
- J. Breker, U. Wermuth, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45**, im Druck.
- U. Wermuth, R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- Dow Chemical Co., US. Pat. 3336418 (1967) (H. Tolkmith, Erf.) [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 77479].
- G. Bettermann, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1986.
- H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1847.
- H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *Chem. Commun.* **1969**, 713.
- L. Riesel, D. Sturm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **539** (1986) 183.
- M. S. Anson, C. McGuigan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1275.
- E. H. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4296.
- M. Bermann, J. R. van Wazer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 813.
- P. G. Cookson, A. G. Davies, N. Fazal, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) C 31.
- D. Brandes, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.* **73** (1974) 217.
- J. Kowalski, L. Wozniak, J. Chojnowski, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 125.
- R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 2275.
- E. G. Finer, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **12** (1967) 457.
- R. F. Hudson, C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 204.
- J. R. van Wazer, J. H. Letcher in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Bd. 5, S. 170ff. (M. Grayson, E. J. Griffith, Eds.), Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1967.
- Autorenkollektiv, *Organikum*, Nachdruck der 15. Aufl., S. 783ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.

[345/89]