

17. 6-Thia-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-ene und Isothiocyanatophosphin-sulfide aus (Methylidenamino)phosphinen, Schwefelkohlenstoff und Acetylen- oder Ethylen-Derivaten

von Maria Fulde^{a)}1), Walter Ried^{a)}* und Jan W. Bats^{b)}

^{a)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

^{b)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

(15.XI.88)

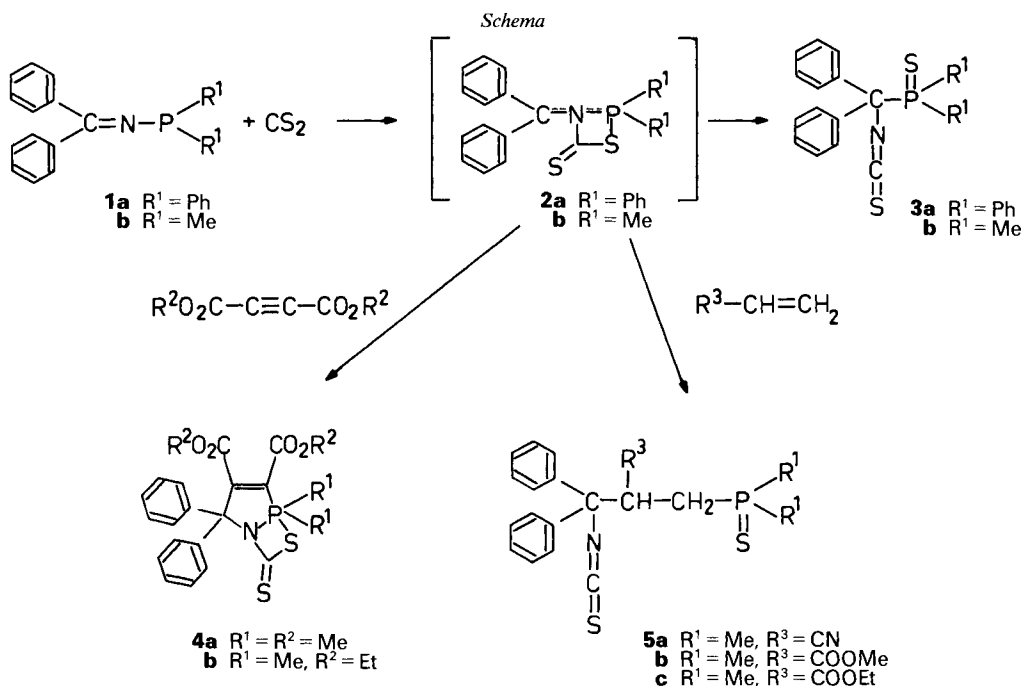
6-Thia-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-enes and Isothiocyanatophosphine-sulfides from (Methylidenamino)phosphines, Carbon Disulfide, and Acetylene- or Ethylene Derivatives

(Methylidenamino)phosphines react with carbon disulfide to 1,3,2-thiazaphosphete derivatives **2**. Acetylenedicarboxylates give with **2** 6-thia-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-enes **4a,b**, and acrylates yield isothiocyanatophosphin-sulfides **5a-c**. The structures of **4a** and **5a** are proven by an X-ray diffraction analysis.

Einleitung. – Die 1969–1970 erstmals hergestellten (Methylidenamino)phosphine [2] beweisen ihre Ähnlichkeit mit Nitril-yriden in den Reaktionen mit Acetylen- und Ethylen-Derivaten [3]. Die zu 5*H*-1,2 λ^5 -Azaphospholen und 4,5-Dihydro-3*H*-1,2 λ^5 -azaphospholen führenden Umsetzungen verlaufen nach dem Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition. Dagegen reagieren (Methylidenamino)phosphine mit CS₂ zu instabilen Produkten, die in weiteren Cycloadditionen mit Acetylen- und Ethylen-Derivaten bicyclische Systeme **4a,b** sowie offene Phosphin-sulfide **5a-c** liefern und auf den zunächst entstandenen 1,3,2 λ^5 -Thiazaphosphet-Ring schliessen lassen.

Synthese der 6-Thia-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-ene **4a,b sowie (Isothiocyanato)phosphin-sulfide **3a,b** und **5a-c**.** – Beim Versetzen von [(Diphenylmethyliden)amino]dimethylphosphin (**1b**) mit einem Überschuss an CS₂ fällt nach wenigen min ein gelber Niederschlag **2b** aus, der unter Luftausschluss unbeschadet abfiltriert und für die Folgereaktionen verwendet werden kann. Belässt man das Produkt in Lösung, so löst sich der Feststoff wieder auf. Nach ein paar h kann aus dem Reaktionsgemisch nur noch [(Isothiocyanato)diphenylmethyl]dimethylphosphin-sulfid (**3b**) isoliert werden. Beim ausgefallenen gelben Produkt wird die Struktur des 1,3,2 λ^5 -Thiazaphosphets angenommen, das in kristalliner Form unter Luftausschluss einige Tage haltbar ist. Gelöst in organischen Lösungsmitteln dissoziiert das Addukt **2b** leicht in die Komponenten, wobei sich die anfänglich dunkelorange Lösungen rasch gelb färben. Die Dissoziation des Adduktes **2b** lässt sich in CS₂ weitgehend unterdrücken. In ¹H-NMR-Spektren von **2b** bei Raumtemperatur in DMSO beobachtet man die Signale von **2b** neben denen von (Methylidenamino)phosphin **1b**, in anderen Lösungsmitteln zeigen sowohl ³¹P- als auch ¹H-NMR-Spektren nur die Signale von **1b**.

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von M. F. [1].



Die Umsetzungen des 1,3,2λ⁵-Thiazaphosphet-Derivates **2b** mit Acetylendicarbonsäure-estern führen unter [3 + 2]-Cycloaddition zu den Bicyclo[3.2.0]hepten-Verbindungen **4a,b** mit pentakoordiniertem P-Atom im Brückenkopf. Die Cycloaddukte sind stabile, gelbe Feststoffe, die im ³¹P-NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung aufweisen. Die beiden Me-Gruppen am P-Atom erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum zusammen als *d*, was auf ihre Äquivalenz und damit die symmetrische Lage bezüglich der Ringebene hindeutet. Die genaue Beschreibung der Bicyclus-Struktur ist der Röntgenstrukturanalyse von **4a** zu entnehmen.

Die Reaktionen des 1,3,2λ⁵-Thiazaphosphet-Derivates **2b** mit elektronenarmen olefinischen Abkömmlingen liefern offenkettige Phosphin-sulfide **5a-c**. Die in den ¹H-NMR-Spektren sichtbaren Aufspaltungen der CH₂- und CH-Signale belegen die Additionsrichtung der Acrylsäure-Derivate. Die in den IR-Spektren beobachtete starke Bande im Bereich kumulierter Doppelbindungen (2000–2100 cm⁻¹) ist auf die antisymmetrischen Valenzschwingungen der NCS-Gruppe zurückzuführen. Das entstandene Isothiocyanat scheint das Produkt einer Cycloreversion vom *Wittig*-Typ zu sein. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Me-Gruppen am P-Atom wegen des Asymmetriezentrums am C(2) als 2 *d* zu sehen. Die genaue Strukturbeschreibung von **5a** ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse.

Beim Versetzen des [(Diphenylmethyliden)amino]diphenylphosphins (**1a**) mit CS₂ kann keine sichtbare Veränderung beobachtet werden. Nach ein paar h lässt sich nur das Diphenylphosphin-sulfid **3a** in hoher Ausbeute isolieren. Das instabile Thiazaphosphet **2a** kann auch durch Folgereaktionen nicht nachgewiesen werden.

Röntgenstrukturanalyse²⁾ von 4a und 5a. – Die Kristalle von **4a** sind gelb und transparent, diejenigen von **5a** farblos und transparent. Die Symmetrie ist in beiden Fällen triklin. Daten von **4a**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8,960(9)$ Å, $b = 11,276(2)$ Å, $c = 11,612(2)$ Å, $\alpha = 94,26(1)^\circ$, $\beta = 95,30(1)^\circ$, $\gamma = 104,39(1)^\circ$, $V = 1125,8(6)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,356$ g/cm³; $0,03 \times 0,07 \times 0,57$ -mm-Einzelkristall. Daten von **5a**: Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8,768(2)$ Å, $b = 9,126(2)$ Å, $c = 13,176(2)$ Å, $\alpha = 79,45(2)^\circ$, $\beta = 90,20(1)^\circ$, $\gamma = 70,94(2)^\circ$, $V = 977,4(4)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,259$ g/cm³; $0,15 \times 0,30 \times 0,25$ -mm-Einzelkristall. Auf einem *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer wurden 2306 (**4a**) bzw. 2002 (**5a**) unabhängige Reflexe bis zu einem Grenzwinkel von $2\theta = 100^\circ$ gemessen. Die Strukturen wurden mittels des *SHELXS*-Programms bestimmt. Über eine Differenz-Fourier-Synthese konnten die Positionen aller 22 (**4a**) bzw. 19 (**5a**) H-Atome festgelegt werden. Die Strukturverfeinerung ergab $R(F) = 0,035$ (**4a**) bzw. $0,045$ (**5a**) und $R_w(F) = 0,035$ (**4a**) bzw. $0,044$ (**5a**) für 2248 (**4a**) bzw. 1980 (**5a**) Reflexe mit $I > 0$.

Die *Fig. 1* zeigt die perspektivische Darstellung der berechneten Struktur von **4a**, die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind in *Tab. 1* und *2* zusammengefasst. Der

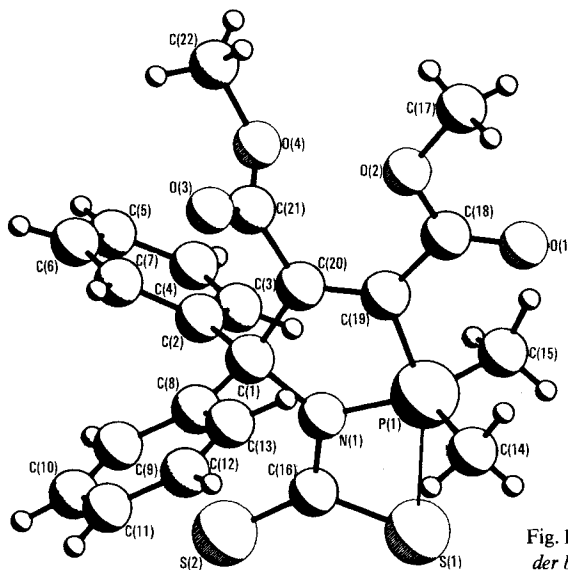


Fig. 1. Perspektivische Darstellung der berechneten Struktur von 4a²

Tab. 1. Bindungslängen (Å) von 4a²

S(1)–C(16)	1,727(3)	O(4)–C(22)	1,460(5)	C(5)–C(6)	1,379(5)
S(2)–C(16)	1,628(3)	N–C(1)	1,508(4)	C(6)–C(7)	1,380(5)
P–N	1,689(3)	N–C(16)	1,397(4)	C(8)–C(9)	1,385(4)
P–C(14)	1,790(3)	C(1)–C(2)	1,530(4)	C(8)–C(13)	1,383(4)
P–C(15)	1,799(3)	C(1)–C(8)	1,541(4)	C(9)–C(10)	1,384(5)
P–C(19)	1,835(3)	P–S(1)	2,531(1)	C(10)–C(11)	1,374(5)
O(1)–C(18)	1,198(5)	C(1)–C(20)	1,529(4)	C(11)–C(12)	1,373(5)
O(2)–C(17)	1,456(5)	C(2)–C(3)	1,392(4)	C(12)–C(13)	1,388(5)
O(2)–C(18)	1,310(4)	C(2)–C(7)	1,394(5)	C(18)–C(19)	1,474(4)
O(3)–C(21)	1,193(3)	C(3)–C(4)	1,378(4)	C(19)–C(20)	1,329(4)
O(4)–C(21)	1,316(4)	C(4)–C(5)	1,384(5)	C(20)–C(21)	1,514(5)

²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim *Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH*, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53442, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Atomnumerierung in *Tab. 1–4* und *Fig. 1* und *2* ist willkürlich.

Tab. 2. Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **4a**²

C(17)–O(2)–C(18)	117,5(3)	C(2)–C(7)–C(6)	120,4(3)	O(1)–C(18)–O(2)	122,8(3)
C(21)–O(4)–C(22)	116,0(2)	C(1)–C(8)–C(9)	121,9(2)	O(1)–C(18)–C(19)	123,7(3)
P–N–C(1)	119,4(2)	C(1)–C(8)–C(13)	119,4(3)	O(2)–C(18)–C(19)	113,4(3)
P–N–C(16)	113,4(2)	S(1)–P–N	69,15(9)	P–C(19)–C(18)	121,0(2)
C(1)–N–C(16)	126,9(2)	S(1)–P–C(14)	90,7(1)	P–C(19)–C(20)	112,7(2)
N–C(1)–C(2)	111,9(2)	S(1)–P–C(15)	89,0(1)	C(18)–C(19)–C(20)	126,3(3)
N–C(1)–C(8)	108,9(2)	S(1)–P–C(19)	157,6(1)	C(1)–C(20)–C(19)	117,4(3)
N–C(1)–C(20)	101,5(2)	N–P–C(14)	119,6(2)	C(1)–C(20)–C(21)	118,1(3)
C(2)–C(1)–C(8)	116,0(2)	P–S(1)–C(16)	71,9(1)	C(19)–C(20)–C(21)	124,6(3)
C(2)–C(1)–C(20)	106,8(3)	C(9)–C(8)–C(13)	118,5(3)	O(3)–C(21)–O(4)	126,6(3)
C(8)–C(1)–C(20)	110,8(2)	C(8)–C(9)–C(10)	120,5(3)	O(3)–C(21)–C(20)	123,3(3)
C(1)–C(2)–C(3)	120,8(3)	C(9)–C(10)–C(11)	120,5(3)	O(4)–C(21)–C(20)	110,1(2)
C(1)–C(2)–C(7)	120,7(2)	C(10)–C(11)–C(12)	119,6(3)	N–P–C(15)	121,3(1)
C(3)–C(2)–C(7)	118,2(3)	C(11)–C(12)–C(13)	120,1(3)	N–P–C(19)	88,6(1)
C(2)–C(3)–C(4)	120,8(3)	C(8)–C(13)–C(12)	120,8(3)	C(14)–P–C(15)	114,1(2)
C(3)–C(4)–C(5)	120,7(3)	S(1)–C(16)–S(2)	128,1(2)	C(14)–P–C(19)	102,3(1)
C(4)–C(5)–C(6)	118,8(3)	S(1)–C(16)–N	105,4(2)	C(15)–P–C(19)	101,8(2)
C(5)–C(6)–C(7)	121,0(3)	S(2)–C(16)–N	126,5(2)		

Azaphosphol-Ring von **4a** ist nicht ganz planar, da C(1) um 0,11 Å ausserhalb der (N–P–C(19)–C(20))-Ebene liegt. Der Thiazaphosphetan-Ring ist fast planar mit einem Torsionswinkel von 1,6°. Das P-Atom liegt pentakoordiniert vor, wobei die trigonal-bipyramidale Konfiguration mit N, C(14) und C(15) in äquatorialen und S(1) und C(19) in axialen Positionen stark verzerrt ist. Der axiale Winkel C(19)–P–S(1) beträgt 157,7(1)° und weicht wesentlich vom idealen Wert von 180° ab. Die Abweichung ist auf die Geometrie des Vierringes mit seinem (N–P–S(1))-Winkel von 69,2(1)° zurückzuführen. Ähnlich wie bei den anderen trigonal-bipyramidalen P-Verbindungen sind die axialen Bindungen länger als die äquatorialen [4], in der untersuchten Verbindung um 0,04 Å. Die Länge der axialen (P–S(1))-Bindung beträgt 2,531(1) Å und ist damit wesentlich grösser als die (P–S)-Einfachbindung für ein vierfach (2,05–2,08 Å [5]) oder dreifach koordiniertes (2,17 Å [5]) P-Atom. Die Summe von drei äquatorialen Winkeln N–P–C(14), N–P–C(15) und C(14)–P–C(15) beträgt 355° und unterscheidet sich damit vom idealen Wert von 360° für koplanare Bindungen. Die Koordination des P-Atoms zeigt durch die verlängerte (P–S(1))- und die verkürzte (P–C(19))-Bindung eine geringe Abweichung von der trigonalen Bipyramide zum Tetraeder. Die Struktur ähnelt dem von *Sheldrick et al.* [6] untersuchten (6-Oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en)-System, wobei bei **4a** die Verzerrung der trigonal-bipyramidalen Konfiguration stärker ausgeprägt ist. Die Methoxycarbonyl-Gruppe C(18), C(17), O(1), O(2) ist koplanar mit dem Azaphosphol-Ring. Die (C(18)–C(19))-Bindung ist wesentlich kürzer als C(20)–C(21), was auf die Überlappung der π -Systeme zurückzuführen ist. Dasselbe Phänomen wurde für 6-Oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en beobachtet [6]. Es wurden keine kurzen intermolekularen *van-der-Waals*-Wechselwirkungen festgestellt. Die Kristallpackung ist stabilisiert durch die elektrostatischen S–H- und O–H-Wechselwirkungen, die um 0,15 Å länger sind als die Summe der *van-der-Waals*-Radien.

Die *Fig. 2* zeigt die perspektivische Darstellung der berechneten Struktur von **5a**, die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind in *Tab. 3* und *4* zusammengefasst. Die Länge der (P=S)-Bindung in **5a** von 1,945(2) Å stimmt mit den für andere Phosphin-sul-

fide (1,967 Å in Tricyclohexylphosphin-sulfid [7], 1,953 und 1,942 Å in Tri(*o*-tolyl)phosphin-sulfide [8]) gefundenen Werten gut überein. Die Dimensionen der Isothiocyanat-Gruppe entsprechen den Werten anderer Isothiocyanate [9]. Die Torsionswinkel um C(15)–C(17), P–C(17) weichen um 15° von idealen Werten für eine antiperiplanare Konformation ab. Zwischen S(1)–H(15) (2,75(3) Å) und N(2)–H(13) (2,42(5) Å) werden intramolekulare Wechselwirkungen festgestellt. Da die Längen um 0,1 Å kürzer sind als die Summe der *van-der-Waals*-Radien, handelt es sich dabei um schwache Bindungen. Es werden keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet.

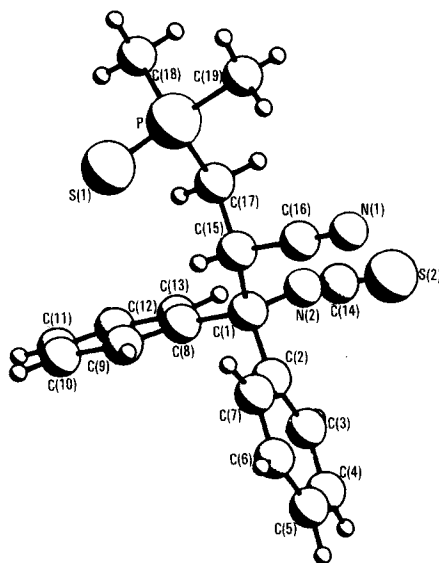


Fig. 2. Perspektivische Darstellung der berechneten Struktur von $5a^2$

Tab. 3. Bindungslängen [Å] von $5a^2$

S(1)–P	1,945(2)	C(4)–C(5)	1,374(6)	C(12)–C(13)	1,388(7)
S(2)–C(14)	1,574(3)	C(4)–H(4)	0,96(4)	C(12)–H(12)	1,01(6)
P–C(17)	1,830(3)	C(5)–C(6)	1,374(5)	C(13)–H(13)	1,04(5)
P–C(18)	1,806(5)	C(5)–H(5)	1,02(5)	C(15)–C(16)	1,475(5)
P–C(19)	1,798(5)	C(6)–C(7)	1,390(6)	C(15)–C(17)	1,534(6)
N(1)–C(16)	1,132(6)	C(6)–H(6)	0,91(5)	C(15)–H(15)	0,98(4)
N(2)–C(1)	1,450(4)	C(7)–H(7)	0,95(4)	C(17)–H(171)	1,03(4)
N(2)–C(14)	1,146(4)	C(8)–C(9)	1,378(5)	C(17)–H(172)	0,99(5)
C(1)–C(2)	1,537(6)	C(8)–C(13)	1,396(6)	C(18)–H(181)	1,03(4)
C(1)–C(8)	1,527(5)	C(9)–C(10)	1,398(6)	C(18)–H(182)	0,95(4)
C(1)–C(15)	1,566(4)	C(9)–H(9)	1,04(5)	C(18)–H(183)	0,94(5)
C(2)–C(3)	1,389(4)	C(10)–C(11)	1,383(7)	C(19)–H(191)	1,05(5)
C(2)–C(7)	1,384(5)	C(10)–H(10)	1,02(5)	C(19)–H(192)	0,95(4)
C(3)–C(4)	1,377(7)	C(11)–C(12)	1,357(6)	C(19)–H(193)	0,94(6)
C(3)–H(3)	0,98(5)	C(11)–H(11)	0,87(5)		

Tab. 4. Bindungswinkel [°] von **5a**²)

S(1)–P–C(17)	111,7(1)	C(7)–C(6)–H(6)	117(3)	C(16)–C(15)–H(15)	108(3)
S(1)–P–C(18)	115,5(1)	C(2)–C(7)–C(6)	120,1(3)	C(17)–C(15)–H(15)	106(3)
S(1)–P–C(19)	114,5(2)	C(2)–C(7)–H(7)	125(3)	N(1)–C(16)–C(15)	178,2(4)
C(17)–P–C(18)	103,2(2)	C(6)–C(7)–H(7)	115(3)	P–C(17)–C(15)	113,1(2)
C(17)–P–C(19)	106,8(2)	C(1)–C(8)–C(9)	118,8(3)	P–C(17)–H(171)	111(2)
C(18)–P–C(19)	104,1(2)	C(1)–C(8)–C(13)	122,5(3)	P–C(17)–H(172)	107(2)
C(1)–N(2)–C(14)	160,8(3)	C(9)–C(8)–C(13)	118,7(4)	C(15)–C(17)–H(171)	108(3)
N(2)–C(1)–C(2)	108,9(3)	C(8)–C(9)–C(10)	121,0(4)	C(15)–C(17)–H(172)	106(3)
N(2)–C(1)–C(8)	110,9(3)	C(8)–C(9)–H(9)	118(2)	H(171)–C(17)–H(172)	112(3)
N(2)–C(1)–C(15)	105,3(3)	C(10)–C(9)–H(9)	121(2)	P–C(18)–H(181)	111(3)
C(2)–C(1)–C(8)	109,7(3)	C(9)–C(10)–C(11)	119,5(4)	P–C(18)–H(182)	113(3)
C(2)–C(1)–C(15)	112,4(3)	C(9)–C(10)–H(10)	118(3)	P–C(18)–H(183)	110(3)
C(8)–C(1)–C(15)	109,6(3)	C(11)–C(10)–H(10)	122(3)	H(181)–C(18)–H(182)	103(4)
C(1)–C(2)–C(3)	119,0(3)	C(10)–C(11)–C(12)	119,7(4)	H(181)–C(18)–H(183)	115(4)
C(1)–C(2)–C(7)	122,4(3)	C(10)–C(11)–H(11)	120(3)	H(182)–C(18)–H(183)	105(4)
C(3)–C(2)–C(7)	118,5(4)	C(12)–C(11)–H(11)	121(3)	P–C(19)–H(191)	110(3)
C(2)–C(3)–C(4)	120,7(4)	C(11)–C(12)–C(13)	121,6(4)	P–C(19)–H(192)	108(3)
C(2)–C(3)–H(3)	118(3)	C(11)–C(12)–H(12)	118(3)	P–C(19)–H(193)	108(3)
C(4)–C(3)–H(3)	121(3)	C(13)–C(12)–H(12)	120(3)	H(191)–C(19)–H(192)	106(4)
C(3)–C(4)–C(5)	120,9(3)	C(8)–C(13)–C(12)	119,6(4)	H(191)–C(19)–H(193)	113(4)
C(3)–C(4)–H(4)	120(3)	C(8)–C(13)–H(13)	119(3)	H(192)–C(19)–H(193)	111(5)
C(5)–C(4)–H(4)	118(3)	C(12)–C(13)–H(13)	121(3)		
C(4)–C(5)–C(6)	118,8(4)	S(2)–C(14)–N(2)	177,1(4)		
C(4)–C(5)–H(5)	120(2)	C(1)–C(15)–C(16)	110,0(3)		
C(6)–C(5)–H(5)	122(2)	C(1)–C(15)–C(17)	112,8(3)		
C(5)–C(6)–C(7)	121,0(4)	C(1)–C(15)–H(15)	110(2)		
C(5)–C(6)–H(6)	122(3)	C(16)–C(15)–C(17)	110,6(3)		

Wir danken der *Degussa AG* und der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden sowie dem *Fond der chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Es wurde stets unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter Ar gearbeitet. Alle Lsg. waren absolut. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 *Macherey-Nagel* (0,063–0,2 mm). Schmp.: Kupferblock, unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): *Perkin-Elmer-398-IR-Spektrometer*; Angaben in cm^{-1} . ¹H-NMR-Spektren: *Bruker WH 270* (270 MHz), TMS innerer Standard, δ -Werte in ppm. ¹³C-NMR-Spektren: *Bruker AM 300* (300 MHz), δ -Werte in ppm. ³¹P-NMR-Spektren: *Bruker AM 300* (300 MHz), externer Standard H_3PO_4 , positive δ -Werte (ppm) bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld. Massenspektren (70 eV): *Varian CH 7*, (m/z , Intensität in % des Basispekts). Elementaranalysen: *Heraeus CHN-Rapid*.

2. [(*Isothiocyanto*)diphenylmethyl]diphenylphosphin-sulfid (**3a**). Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (2,05 g) [(Diphenylmethyliden)amino]diphenylphosphin (**1a**; hergestellt aus äquimolaren Mengen von Benzophenon-imin [10], Diphenylchlorophosphin und Et_3N nach [2]) in 5 ml abs. Et_2O werden 0,16 mol (12,2 g) CS_2 gegeben. Die Lsg. wird noch 24 h gerührt. Nach dem Einengen des Gemisches isoliert man das Produkt als farblosen Niederschlag, der nach Umlösen aus CH_2Cl_2 grobe farblose Kristalle bildet; 1,8 g (72%) **3a**. Schmp. 205–206°. IR: 3050 w (CH), 2080 s (NCS), 1580 w (C=C). ¹H-NMR (CDCl_3): 7,22–7,29 (m , 6 arom. H); 7,32–7,42 (m , 4 arom. H); 7,46–7,54 (m , 6 arom. H); 7,63–7,76 (m , 4 arom. H). ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): 74,3 (d , ¹ $J(\text{P},\text{C}) = 50,1$, Ph_2C); 128,2, 128,5, 128,8, 128,9 (d , 4 t); 130,5 (d , ¹ $J(\text{P},\text{C}) = 79,3$, *ipso-C*); 132,4, 134,0 (d , 2 t); 138,1 (d , ² $J(\text{P},\text{C}) = 1,7$, *ipso-C*). ³¹P-NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): +59,9 (m , wenn ¹H-breitband-entkoppelt). MS (70 eV): 441 (1, M^+), 383 (3, $M^+ - \text{NCS}$), 332 (3, $M^+ - \text{Ph} - \text{S}$), 274 (88, Ph_2PCPh), 224 (24, Ph_2CNCS), 217 (100, Ph_2PS), 166 (99, Ph_2C), 108 (33, PhP). Anal. ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{NPS}_2$ (441,6): C 70,72, H 4,57, N 3,17; gef.: C 70,51, H 4,66, N 3,00.

3. 3-(Diphenylmethyliden)-3,4-dihydro-2,2-dimethyl-4-thioxo-2H-1,3,2λ⁵-thiazaphosphet-3-ium-2-id (**2b**) sowie [(Isothiocyanato)diphenylmethyl]dimethylphosphin-sulfid (**3b**). Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (1,35 g) [(Diphenylmethyliden)amino]dimethylphosphin (**1b**) (hergestellt aus äquimolaren Mengen von Benzophenon-imin, Dimethylchlorophosphin [11] und Et₃N nach [2]) in 5 ml abs. Et₂O werden 0,16 mol (12,2 g) CS₂ gegeben. Die Lsg. verfärbt sich sofort dunkel, und nach einigen min fällt **2b** als gelber Niederschlag aus.

a) Nach dem Abfiltrieren des Adduktes in einer Schlenck-Apparatur erhält man 1,20 g (67%) **2b** als gelbes Pulver. Schmp. 86–90°. IR: 3050_w, 2920_w, 2850_w (CH), 1580_s, 1560_s (C=C). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 1,37 (d, ²J(P,H) = 13,7, CH₃); 1,83 (d, ²J(P,H) = 13,0, CH₃); 7,39–7,69 (m, 10 arom. H). ³¹P-NMR ((D₆)DMSO)³: +37,9 (sept., wenn ¹H-breitband-entkoppelt). Anal. ber. für C₁₆H₁₆NPS₂ (317,4): C 60,54, H 5,08, N 4,41; gef.: C 60,28, H 5,13, N 4,27.

b) Belässt man **2b** in Lsg. und rührt die entstandene Suspension noch 24 h, so löst sich der Niederschlag wieder auf. Nach dem Abdestillieren des CS₂ wird **3b** durch säulenchromatographische Trennung (Toluol/AcOEt 10:1) gewonnen: 0,5 g (28%) farblose Kristalle. Schmp. 107–108°. IR: 3080_w, 3050_w, 3020_w (CH), 2980_w, 2960_w (CH), 2030_s (NCS), 1590_m, 1575_w (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,85 (d, ²J(P,H) = 12,1, 2 CH₃); 7,32–7,43 (m, 6 arom. H); 7,79–7,84 (m, 4 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 19,3 (d, ¹J(P,C) = 54,3, 2 CH₃); 72,6 (d, ¹J(P,C) = 47,9, Ph₂C); 127,5 (4t); 128,4 (4t); 128,7 (2t); 137,1 (d, ²J(P,C) = 1,6, ipso-C). ³¹P-NMR (CDCl₃): +60,0 (sept., wenn ¹H-breitband-entkoppelt). MS (70 eV): 317 (6, M⁺), 259 (3, M⁺ – NCS), 224 (100, Ph₂CNCS), 166 (55, Ph₂C), 93 (13, (CH₃)₂PS). Anal. ber. für C₁₆H₁₆NPS₂ (317,4): C 60,54, H 5,08, N 4,41; gef.: C 60,66, H 5,22, N 4,55.

Neben dem Hauptprodukt entsteht in 1–2% Ausbeute N-(Diphenylmethyliden)dimethylthiophosphinamid als farblose Kristalle. Schmp. 134–135°. IR: 3050_w, 2960_w, 2900_w (CH), 1620_s (C=N), 1590_m, 1570_m (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,71 (d, ²J(P,C) = 12,9, 2 CH₃); 7,40–7,55 (m, 6 arom. H); 7,60–7,64 (m, 4 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +55,2 (sept., wenn ¹H-breitband-entkoppelt). Anal. ber. für C₁₅H₁₆NPS (273,3): C 65,91, H 5,90, N 5,12; gef.: C 66,09, H 5,93, N 5,13.

4. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 6-Thia-1-aza-5λ⁵-phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-enen **4** sowie (Isothiocyanato)phosphin-sulfiden **5**. Zu einer Lsg. von 5,6 mmol (1,35 g) [(Diphenylmethyliden)amino]dimethylphosphin in 5 ml abs. Et₂O werden 0,16 mol (12,2 g) CS₂ gegeben. Die Lsg. verfärbt sich sofort dunkel, und nach einigen min fällt ein gelber Niederschlag von **2b** aus. Die entstandene Suspension wird nach 15 min in einer Schlenck-Apparatur filtriert, mit Et₂O gewaschen und in CS₂ suspendiert. Dann wird die äquimolare Menge (5,6 mmol) des Acetylen- oder Ethylen-Derivates zugegeben. Nach 24 h dampft man ein und reinigt das verbliebene Öl säulenchromatographisch (CHCl₃/AcOEt 9:1 für **4a,b**, Toluol/AcOEt 10:1 für **5a–c**).

5,5-Dimethyl-2,2-diphenyl-7-thioxo-6-thia-1-aza-5λ⁵-phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonensäure-dimethylester (**4a**): 0,64 g (25%) gelbliche Kristalle. Schmp. 131–133°. IR: 3040_w, 3020_w (CH), 2940_w, 2900_w (CH), 1730_s, 1700_s (C=O), 1615_m (C=C), 1225_s (C=S). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,69 (d, ²J(P,H) = 13,1, 2 CH₃); 3,47 (s, COOCH₃); 3,82 (s, COOCH₃); 7,34–7,40 (m, 6 arom. H); 7,52–7,57 (m, 4 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): –39,4 (sept., wenn ¹H-breitband-entkoppelt). Anal. ber. für C₂₂H₂₂NO₄PS₂ (459,5): C 57,50, H 4,83, N 3,05; gef.: C 57,44, H 4,70, N 3,07.

5,5-Dimethyl-2,2-diphenyl-7-thioxo-6-thia-1-aza-5λ⁵-phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonensäure-diethylester (**4b**): 0,55 g (20%) gelbliche Kristalle. Schmp. 127–128°. IR: 3070_w, 3040_w (CH), 2970_m, 2900_w (CH), 1725_s, 1690_s (C=O), 1620_m (C=C), 1220_s (C=S). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,95 (t, CH₃); 1,29 (t, CH₃); 2,70 (d, ²J(P,H) = 13,2, 2 CH₃); 3,92 (q, CH₂); 4,28 (q, CH₂); 7,31–7,40 (m, 6 arom. H); 7,52–7,57 (m, 4 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): –36,7 (sept., wenn ¹H-breitband-entkoppelt). Anal. ber. für C₂₄H₂₆NO₄PS₂ (487,6): C 59,12, H 5,37, N 2,87; gef.: C 59,08, H 5,43, N 2,73.

2-[(Dimethylphosphinothioyl)methyl]-3-isothiocyanato-3,3-diphenylpropionitril (**5a**): 0,4 g (19%) farblose, grobe Kristalle. Schmp. 124–125°. IR: 3080_w (CH), 2980_w, 2950_w, 2900_m (CH), 2100_s (NCS), 1590_m (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃)³⁾: 1,73 (d, ²J(P,H) = 13,0, CH₃); 1,95 (d, ²J(P,H) = 13,0, CH₃); ca. 2,12 (ddd, ³J(H¹⁵,H¹⁷¹) = ³J(H¹⁵,P) = 14,7, ³J(H¹⁵,H¹⁷²) = 1,6, H¹⁵); ca. 2,41 (ddd, ²J(P,H¹⁷¹) = 6,8, ²J(H¹⁷¹,H¹⁷²) = 11,3, ³J(H¹⁷¹,H¹⁵) = 14,4, H¹⁷¹); ca. 4,71 (ddd, ²J(P,H¹⁷²) = 13,0, ³J(H¹⁷²,H¹⁵) = 1,6, ²J(H¹⁷²,H¹⁷¹) = 11,2, H¹⁷²); 7,30–7,52 (m, 10 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +37,8 (m, wenn ¹H-breitband-entkoppelt). MS (70 eV): 370 (15, M⁺),

³⁾ Standard 85% H₃PO₄, 'lock' D₂O.

⁴⁾ Die Zuordnung der Signale sowie die Ausrechnung der Kopplungskonstanten erfolgte unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse. Die Numerierung der H-Atome ist der der Röntgenstrukturanalyse von **5a** analog²⁾. Die ermittelten Kopplungskonstanten stimmen mit den Literaturangaben gut überein [12].

312 (100, M^+ – NCS), 224 (49, Ph_2CNCs), 219 (59, M^+ – NCS – $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$), 93 (37, $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PS}_2$ (370,5): C 61,60, H 5,17, N 7,56; gef.: C 61,81, H 5,10, N 7,33.

2-[(Dimethylphosphinothioyl)methyl]-3-isothiocyanato-3,3-diphenylpropionsäure-methylester (**5b**): 1,78 g (79%) farblose Mikrokristalle. Schmp. 137–138°. IR: 3040m (CH), 2960m, 2940m, 2900m (CH), 2080s (NCS), 1735s (C=O), 1590m (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)⁴: 1,61 (d, $^2J(\text{P,H}) = 12,9$, CH_3); 1,73 (d, $^2J(\text{P,H}) = 12,9$, CH_3); ca. 2,20 (ddd, $^3J(\text{H}^{15},\text{H}^{171}) = ^3J(\text{H}^{15},\text{P}) = 14,7$, $^3J(\text{H}^{15},\text{H}^{172}) = 1$, H^{15}); ca. 2,73 (ddd, $^2J(\text{P,H}^{171}) = 7,9$, $^2J(\text{H}^{171},\text{H}^{172}) = 11,2$, $^2J(\text{H}^{171},\text{H}^{15}) = 14,6$, H^{171}); 3,30 (s, COOCH_3); ca. 4,41 (ddd, $^2J(\text{P,H}^{172}) = 13,9$, $^3J(\text{H}^{172},\text{H}^{15}) = 1$, $^2J(\text{H}^{172},\text{H}^{171}) = 11,2$, H^{172}); 7,21–7,37 (m, 6 arom. H); 7,40–7,47 (m, 2 arom. H); 7,63–7,68 (m, 2 arom. H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): +37,1 (m, wenn ^1H -breitband-entkoppelt). MS (70 eV): 403 (1, M^+), 345 (58, M^+ – NCS), 344 (41, M^+ – COOCH_3), 312 (25, M^+ – COOCH_3 – S), 251 (66, M^+ – COOCH_3 – $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$), 224 (29, Ph_2CNCs), 219 (85, M^+ – COOCH_3 – $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$ – S), 193 (85, M^+ – COOCH_3 – S – CH_3 – Ph), 93 (44, $(\text{CH}_3)_2\text{PS}$), 77 (48, Ph), 59 (100, COOCH_3). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{PS}_2$ (403,5): C 59,53, H 5,50, N 3,47; gef.: C 59,68, H 5,58, N 3,64.

2-[(Dimethylphosphinothioyl)methyl]-3-isothiocyanato-3,3-diphenylpropionsäure-ethylester (**5c**): 1,35 g (58%) grobe, farblose Kristalle. Schmp. 131–133°. IR: 3060w, 3030w, 2980m, 2960w (CH), 2100s (NCS), 1730s (C=O), 1600w (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)⁴: 0,82 (t, CH_3); 1,62 (d, $^2J(\text{P,H}) = 13,0$, CH_3); 1,72 (d, $^2J(\text{P,H}) = 12,9$, CH_3); ca. 2,19 (ddd, $^3J(\text{H}^{15},\text{H}^{171}) = ^3J(\text{H}^{15},\text{P}) = 14,6$, H^{15}); ca. 2,74 (ddd, $^2J(\text{P,H}^{171}) = 7,9$, $^2J(\text{H}^{171},\text{H}^{172}) = 11,1$, $^2J(\text{H}^{171},\text{H}^{15}) = 14,5$, H^{171}); ca. 3,78 (ddq, COOCH_3); ca. 4,40 (ddd, $^2J(\text{P,H}^{172}) = 13,9$, $^3J(\text{H}^{172},\text{H}^{15}) = 1,1$, $^2J(\text{H}^{172},\text{H}^{171}) = 11,1$, H^{172}); 7,20–7,38 (m, 6 arom. H); 7,39–7,46 (m, 2 arom. H); 7,64–7,69 (m, 2 arom. H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): +37,2 (m, wenn ^1H -breitband-entkoppelt). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{PS}_2$ (417,5): C 60,41, H 5,79, N 3,35; gef.: C 60,30, H 5,77, N 3,63.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Fulde, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt/Main.
- [2] a) Y. Charbonnel, J. Barrans, R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1363; b) A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1199.
- [3] a) A. Schmidpeter, W. Zeiss, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 397; b) A. Schmidpeter, W. Zeiss, H. Eckert, *Z. Naturforsch., B* **1972**, 27, 769; c) W. Zeiss, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 41, 4229.
- [4] P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2206.
- [5] a) R. W. Light, L. D. Hutchings, R. T. Paine, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3597; b) T. J. Bartczak, Z. Galdecki, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 19, 11; c) R. M. Acheson, C. T. Lines, M. R. Brice, Z. Dauter, C. D. Reynolds, A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1913; d) J. P. Declercq, A. Dubourg, G. Etemad-Moghadam, A. Kläebe, J. J. Perie, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 21, 31; e) C. Donath, M. Meisel, K. H. Jost, K. K. Paikina, S. I. Maksimova, N. T. Cibiskova, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1201.
- [6] W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 55.
- [7] K. A. Kerr, P. M. Boorman, B. S. Misener, J. H. G. van Roode, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3081.
- [8] T. S. Cameron, B. Dahlen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1737.
- [9] a) G. L. Hardgrove, J. R. Einstein, C. H. Wei, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, 39, 616; b) R. E. Moore, C. Cheuk, X. G. Yang, G. M. L. Patterson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1036.
- [10] P. L. Pickard, T. L. Tolbert, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4886.
- [11] a) G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 191; b) S. A. Butter, J. Chatt, *ibid.* **1974**, 15, 185.
- [12] a) W. G. Bentrude, W. N. Setzer, in 'Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis', Eds. J. G. Verkade und L. D. Quin, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida, 1987, S. 366–367, S. 380–381; b) L. D. Quin, *ibid.*, S. 391–420.