

Oxidationsreaktionen an 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dion; Hydrolyse und Thermolyse eines perfluorpinakoly substituierten Spirophosphorans

Ion Neda, Thomas Kaukorat, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen am 17. Juni 1993; akzeptiert am 10. August 1993)

Abstract

The spirocyclic *N,N',N'*-trimethylethylenediamine-substituted phosphorane **2** was formed in the reaction of 2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinane-4,6-dione (**1**) with hexafluoroacetone. Surprisingly, both thermolysis *in vacuo* and hydrolysis of **2** led to the phosphoryl compound **3**. Compound **3** was also formed in the reaction of **1** with aqueous H₂O₂ or with the hydrogen peroxide/urea 1:1 adduct. Compound **3** crystallizes with one molecule of H₂O₂ per formula unit (\rightarrow **3a**). The single crystal X-ray analysis of **3a** shows an extended 2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino] substituent with a short P–N bond. Hydrogen peroxide is involved in hydrogen bonds of the type P=O \cdots H and Me₂N \cdots H. The reaction of 5,6-benzo-1,3-dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,2-diazaphosphorinane-4-one (**4**), related to **1**, with H₂O₂ furnished an oily product, 5,6-benzo-1,3-dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinane-4-one (**5**) which could not be crystallized, and which (according to IR spectroscopic evidence) did not display intermolecular interactions in a similar manner to **3a**.

Zusammenfassung

Das spirocyclische, *N,N',N'*-trimethylethylendiamin substituierte Phosphoran **2** wurde durch Umsetzung von 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dion (**1**) mit Hexafluoracetone gebildet. Sowohl die Thermolyse im Vakuum als auch die Hydrolyse von **2** führten in ungewöhnlicher Weise zur Phosphorylverbindung **3**. Verbindung **3** konnte ebenfalls durch Reaktion von **1** mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung oder mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff 1:1-Addukt dargestellt werden. Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül H₂O₂ pro Formeleinheit (\rightarrow **3a**). Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** zeigt einen gestreckten 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-Substituenten mit kurzer P–N-Bindung. Wasserstoffperoxid bildet Wasserstoffbrückenbindungen des Typs P=O \cdots H und Me₂N \cdots H. Die Umsetzung der zu **1** verwandten Verbindung 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on (**4**) mit H₂O₂ lieferte das ölige Produkt 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on (**5**), das nicht kristallisiert werden konnte. Verbindung **5** zeigte IR-spektroskopisch keine intermolekulare Wechselwirkung wie **3a**.

Einleitung

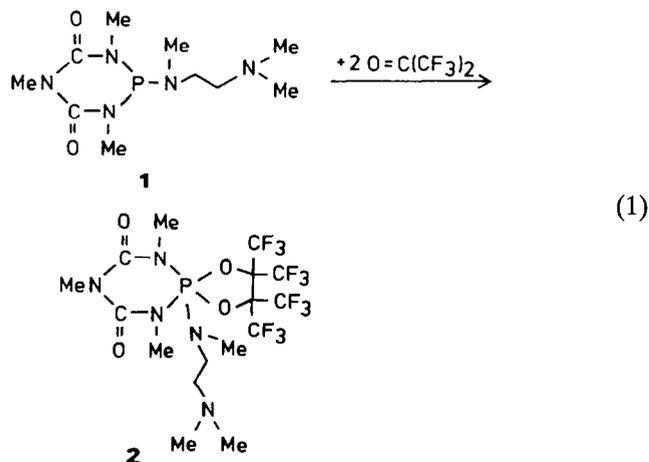
Über die Umsetzung von Phosphor(III)-Verbindungen mit Hexafluoracetone ist mehrfach berichtet worden [1–7]. Dabei erfolgt in den meisten Fällen oxidative Addition von zwei Äquivalenten Hexafluoracetone an P^{III}. Ungewöhnliche Reaktionen durch thermische Belastung bzw. Hydrolyse von hexafluoracetone substituier-

ten Verbindungen des Phosphors werden in der vorliegenden Arbeit beschrieben. Die Oxidation von Phosphor(III)-Verbindungen zu Phosphorylsystemen durch wässrige Wasserstoffperoxidlösung ist bekannt [8, 9]; ein weiteres Beispiel dafür wird in dieser Arbeit beschrieben. Das Reaktionsprodukt wird mit dem aus der Umsetzung der gleichen Phosphor(III)-Verbindung mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Addukt H₂O₂·O=C(NH₂)₂ verglichen, wobei letztere Reaktion in wasserfreiem Medium verläuft.

*Autor für Korrespondenz.

Darstellung von 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-8,8,9,9-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,5-triaza-7,10-dioxa-5 λ^5 -phosphaspiro[4.5]decan-4,6-dion (2)

Die Umsetzung von 1 mit zwei Äquivalenten Hexafluoraceton nach Gl. (1) lieferte Verbindung 2:



Obwohl stark elektronenziehende Reste am Phosphoratom gebunden sind, kann eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung und dem Phosphoratom nicht beobachtet werden. Diese Wechselwirkung würde sich durch eine Dublettaufspaltung der $(CH_3)_2N$ -Resonanz infolge Kopplung mit ^{31}P manifestieren. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten belegen die Existenz von 2 [Gl. (1)].

Darstellung von 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dion (3) bzw. seines H_2O_2 -1:1-Addukts 3a

Verbindung 3 wurde zunächst auf ungewöhnlichem Weg aus 2 dargestellt. Wurde 2 im Vakuum für zwei Tage auf 60 °C erhitzt, spaltete die Verbindung vermutlich Tetrakis(trifluormethyl)ethylenoxid (dessen Bildung nicht nachgewiesen wurde) ab und 3 wurde in

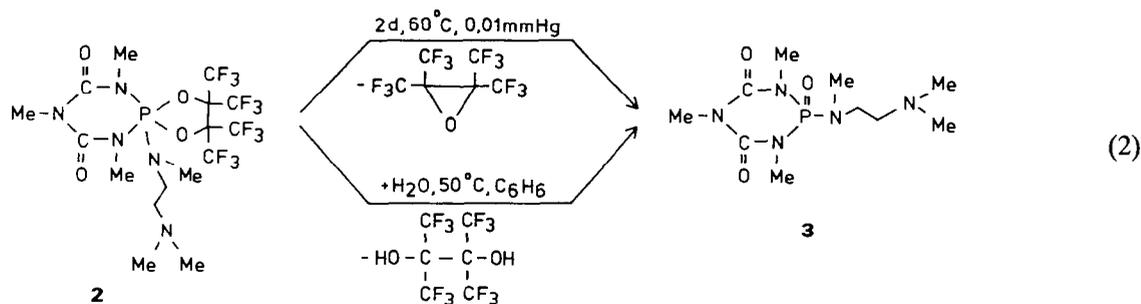
geringer Ausbeute isoliert [Gl. (2)]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum traten die Resonanzen weiterer phosphorhaltiger Nebenprodukte auf, die nicht charakterisiert werden konnten.

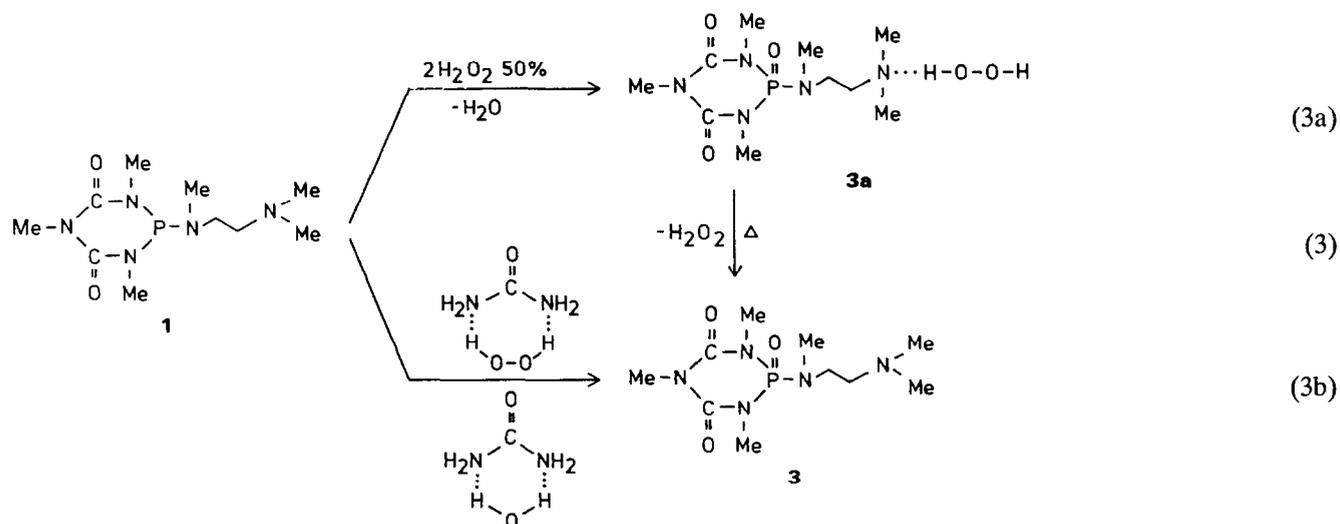
Das gleiche Reaktionsprodukt 3 erhielt man durch Umsetzung von 2 mit Wasser in Benzol bei 50 °C unter Abspaltung von Perfluorpinakol nach Gl. (2). Perfluorpinakol wurde durch Vergleich mit Literaturdaten [10, 11] ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Die Ausbeute bei der Umsetzung von 2 mit Wasser, wie vorstehend beschrieben, war sehr gering. Die Methode ist kein geeigneter Syntheseweg zur Darstellung von 3. In weitaus höherer Ausbeute gelang die Darstellung von 3 durch Umsetzung von 1 mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung nach Gl. (3a).

Die Umsetzung erfolgte unter Verwendung eines Überschusses an H_2O_2 . NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse wurde 3 eindeutig charakterisiert. Aufgrund der guten Kristallisierbarkeit von 3 konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Dabei wird pro Formeleinheit 3 ein Molekül H_2O_2 im Kristall eingeschlossen und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom der Phosphorylgruppierung sowie dem endständigen Stickstoffatom der Dimethylaminogruppierung. Wird 3a in Substanz erhitzt, wird das im Kristall gebundene H_2O_2 abgespalten und man erhält Verbindung 3. In Deuteriochloroform aufgenommene NMR-Spektren bestätigten ebenfalls das Vorliegen von 3. Die Koordination von H_2O_2 an 3 im Sinne der Formulierung 3a konnte 1H -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, da die Polarität von $CDCl_3$ gegenüber der von 3 höher ist und eine Wechselwirkung des Lösungsmittels mit H_2O_2 offenbar bevorzugt wird.

Gleiche Ergebnisse lieferte die Umsetzung von 1 mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt $H_2O_2 \cdot O=C(NH_2)_2$ [Gl. (3b)]. Der Unterschied zur Umsetzung nach Gl. (3a) liegt in ihrem wasserfreien Verlauf. Das Reaktionsprodukt bestätigt, daß die Anwesenheit von protischen Reaktionspartnern bei der Bildung von 3 keinen Einfluß hat. Eine Einbindung eines Moleküls H_2O_2 in den Molekülverband wurde IR-spektroskopisch nicht beobachtet.





Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 3a

Der heterocyclische Teil von **3a** zeigt eine schwach ausgeprägte Briefumschlagkonformation (Abb. 1): Das Phosphoratom liegt 30.9 pm außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene. Bei den vergleichbaren 1,3,5-Trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-ringsystemen mit der Bis(2-chlorethyl)amino- bzw. 2-Chlorethylaminogruppierung am Phosphoratom [12] sind für die entsprechenden Abstände mit 41.3 bzw. 29.0 pm ähnliche Werte zu verzeichnen. Das Ringsystem mit Ausnahme des Phosphoratoms ist nahezu planar; die Ringatome liegen nur 0.2 (N3) bis 3.6 pm (N2) außerhalb der oben angeführten Ebene. Das Phosphoratom besitzt verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, die entsprechenden Winkel reichen von 99.4(1) [N1–P–N3] bis 113.7(1)° [O3–P–N3]. Die Seitenkette N4–C7–C8–N5–C10 weist mit Torsionswinkeln von –176 bzw. 160° eine gestreckte Konfor-

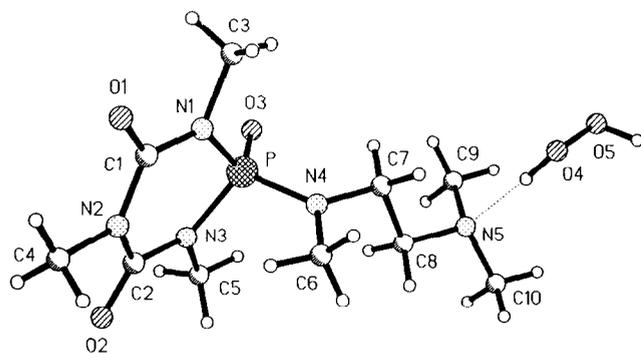


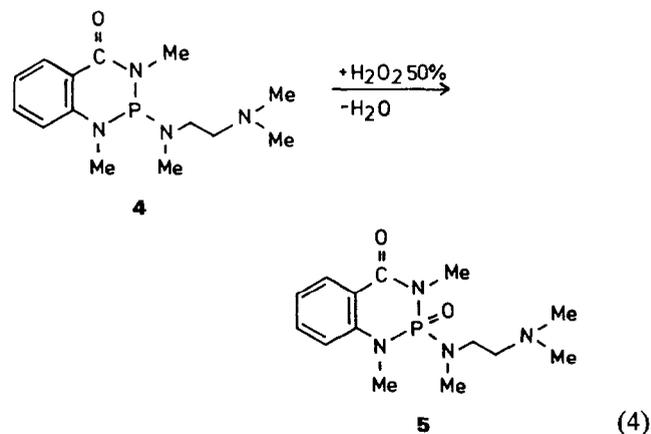
Abb. 1. Die Formeleinheit von Verbindung **3a** im Kristall. Radien sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): P–O(3), 146.3(2); P–N(1), 166.3(2); P–N(4), 162.2(2); P–N(3), 166.6(2); O(3)–P–N(4), 111.64(12); O(3)–P–N(1), 113.43(13); N(4)–P–N(1), 109.73(12); O(3)–P–N(3), 113.65(13); N(4)–P–N(3), 108.27(12); N(1)–P–N(3), 99.40(11).

mation auf. Auffallend ist der mit 162.2(2) pm kurze exocyclische Phosphor–Stickstoff-Bindungsabstand P–N4. Das koordinierte Wasserstoffperoxidmolekül besitzt einen Torsionswinkel von 109(5)° und bildet folgende Wasserstoffbrückenbindungen: (1) O4–H4···N5 mit O4···N5 278 pm, H4···N5 193 pm, O4–H4···N5 166°; (2) O5–H5···O3 (2–x, 0.5+y, 0.5–z) mit O5···O3 273 pm, H5···O3 188 pm, O5–H5···O3 168° (Abb. 2).

Das Vorliegen einer Wechselwirkung der Form P=O···H–O–O–H···NMe₂ wurde zusätzlich IR-spektroskopisch bestätigt; im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **1** wurde eine zusätzliche Schwingung bei $\nu(\text{P}=\text{O}\cdots\text{H})=1190\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Darstellung von 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on (**5**)

Verbindung **4** wurde analog zur Umsetzung von **1** [Gl. (3a)] mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxid umgesetzt [Gl. (4)]:



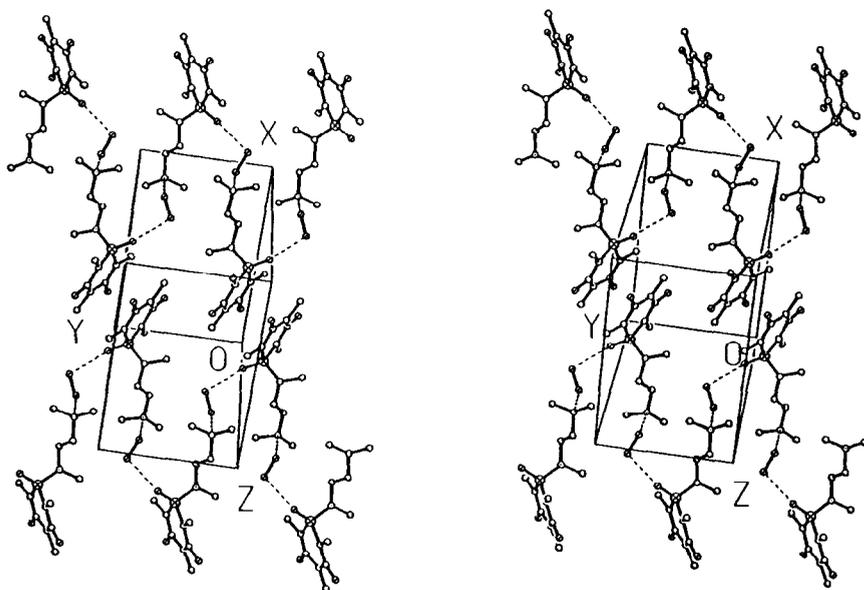


Abb. 2. Stereographisches Packungsbild von 3a im Kristall (ohne H-Atome).

Ein 3a entsprechendes Addukt aus Wasserstoffperoxid und 5 wurde nicht gebildet. Es entstand ausschließlich das ölige Produkt 5, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden [13] getrocknet. NMR: Bruker AC 200 (¹H: 200.0 MHz, ¹³C: 50.3 MHz, ¹⁹F: 188.3 MHz, ³¹P: 81.0 MHz). Als Standard dienen CDCl₃ (¹H, ¹³C intern), CFCl₃ (¹⁹F extern) und 85% H₃PO₄ (³¹P extern). Kopplungskonstanten sind in Hertz angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung 'Massenspektrometrie' der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%) angegeben. Elementaranalysen wurden vom Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert: 2-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2λ³-phosphorinan-4,6-dion [14], 5,6-Benzo-1,3-Dimethyl-2-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylmethylamino]-1,3,2-ben-

zodiazaphosphorinan-4-on [15]; Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt: Fa. E. Merck, Darmstadt.

Darstellung von 2

Zu einer Lösung von 1.37 g (5 mmol) 1 in 50 ml Dichlormethan wurden bei -196 °C 1.66 g (10 mmol) Hexafluoracetone kondensiert und das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Es wurde 3 d bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile in Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 1.8 g (59%), Fp. 85 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz) δ: 2.51 [s, (CH₃)₂N]; 2.77 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH)=13.39 Hz]; 2.97 [d, P(NCH₃)₂, ³J(PH)=9.61 Hz]; 3.22 [s, CH₃N(C(:O))₂]; 2.23–3.44 [m, CH₂CH₂, teilweise verdeckt] ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz) δ: 30.66 [s, CH₂N(CH₃)P]; 33.01 [s, (CH₃)₂N]; 38.43 [d, P(NCH₃)₂, ²J(PC)=5.19 Hz]; 39.03 [s, CH₃N(C(:O))₂]; 51.41 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC)=3.24 Hz]; 52.95 [s, (CH₃)₂NCH₂]; 121.04 [m, CF₃]; 153.47 [d, C(:O), ²J(PC)=6.19 Hz] ppm. ¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188.3 MHz) δ: -68.28 [s] ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz) δ: -35.96 [s] ppm. EI-MS *m/z* (%): 607 (<1) [M]⁺; 588 (<1) [M-F]⁺; 563 (<1) [M-Me₂N]⁺; 506 (4) [M-Me₂NCH₂CH₂NMe]⁺; 449 (6) [M-C(:O)-Me₂NCH₂CH₂-N(Me)]⁺; 356 (100) [M-(CF₃)₂C-Me₂NCH₂CH₂N(Me)]⁺. Analyse: C₁₆H₂₂F₁₂N₅O₄P (607.30): Ber.: C, 31.64; H, 3.65; N, 11.53%. Gef.: C, 30.89; H, 3.83; N, 11.28%.

Darstellung von 3/3a

Verbindung 3 wurde auf vier unterschiedlichen Wegen (A, B, C, D) dargestellt.

Weg A

Verbindung 2 (3.03 g, 5 mmol) wurde i. Vak. 2 d auf 60 °C erhitzt. Der Rückstand wurde in 20 ml Diethylether gelöst und die Lösung auf –30 °C gekühlt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus, der über eine Umkehrfritte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Es wurden 0.12 g (8%) 3 isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert (siehe Weg C).

Weg B

Verbindung 2 (4.85 g, 8 mmol) wurde in benzolischer Lösung unter Zugabe der äquimolaren Menge Wasser (0.15 g, 8 mmol) 10 h bei 50 °C gehalten. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abkondensiert, der Rückstand mit 10 ml Diethylether versetzt und über eine Fritte abfiltriert. Die Ausgangsverbindung 2 und Nebenprodukte blieben dabei in Lösung. Der Rückstand wurde zweimal mit 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.11 g (5%). (NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten siehe Weg C.)

Weg C

In 50 ml Dichlormethan wurden 1.65 g (6 mmol) 1 vorgelegt und bei RT 5.0 g (74 mmol, Überschuß) einer 50%-igen Lösung von H₂O₂ in Wasser innerhalb von 3 h zugetropft. Dabei wurde Erwärmung der Reaktionslösung beobachtet. Die organische Phase wurde mit einer Spritze abgetrennt und 10 h über Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert, der Rückstand mit 50 ml Diethylether versetzt und bei –35 °C aufbewahrt. Auf diese Weise konnten Kristalle isoliert werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen wurden. Verbindung 3 kristallisierte mit einem Molekül H₂O₂ pro Formeleinheit (3a). Ausbeute: 1.2 g (68%). Fp. 45 °C.

NMR-Daten für 3: ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz) δ : 2.19 [s, (CH₃)₂N]; 2.39 [pt, (CH₃)₂NCH₂, ⁴J(PH) = 12.82 Hz]; 2.56 [d, CH₂N(CH₃)P, ³J(PH) = 11.09 Hz]; 2.78 [d, (P(NCH₃)₂, ³J(PH) = 4.64 Hz]; 2.88 [m, CH₂N(CH₃)P]; 3.25 [s, CH₃N(C(:O))₂] ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz) δ : 27.28 [s, CH₃N(C(:O))₂]; 28.36 [d, P(NCH₃)₂, ²J(PC) = 3.53 Hz]; 32.94 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 5.14 Hz]; 45.46 [s, (CH₃)₂N]; 46.80 [d, CH₂N(CH₃)P, ²J(PC) = 5.21 Hz]; 57.38 [s, (CH₃)₂NCH₂]; 151.22 [d, C(:O), ²J(PC) = 7.89 Hz] ppm. ³¹P-NMR (CDCl₃, 81.0 MHz) δ : 5.27 [s] ppm. EI-MS *m/z* (%): 291 (<1) [M]⁺; 174 (30) [M – Me₂NCH₂CH₂NMe – O]⁺; 143 (10) [NMeCONMe – CONMe]⁺; 58 (100) [Me₂NCH₂]⁺. Analyse: C₁₀H₂₂N₅O₃P (291.29): Ber.: C, 41.23; H, 7.60; N, 24.04%. Gef.: C, 41.27; H, 7.90; N, 24.18%.

Weg D

Zu einer Lösung von 2.75 g (10 mmol) 1 in 50 ml Dichlormethan wurden 1.56 g (20 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt gegeben. Anschließend wurde 2 d bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel und allen flüchtigen Bestandteilen i. Vak. befreit und der ölige Rückstand i. Vak. getrocknet. Eine Wechselwirkung der Form P=O···H–O–O–H···N(CH₃)₂ wurde IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen. Ausbeute: 2.1 g (72%). IR (KBr) (cm^{–1}): 1250 ν (P=O). Alle weiteren spektroskopischen Daten entsprachen denen der nach Weg C isolierten Verbindung.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 3a

Kristalldaten: C₁₀H₂₄N₅O₅P, M = 325.31, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 1283.9(4), *b* = 841.6(2), *c* = 1487.9(4) pm, β = 92.12(3)°, *U* = 1.6066 nm³, *Z* = 4, *D_x* = 1.345 Mg m^{–3}, λ (Mo K α) = 71.073 pm, μ = 0.20 mm^{–1}, *F*(000) = 696, *T* = –100 °C.

Datensammlung und -reduktion

Eine geschnittene farblose Tafel ca. 0.90 × 0.70 × 0.15 mm wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3 mit Siemens LT-2-Tiefteperaturzusatz). Bis 2 θ _{max} 55° wurden 4461 Reflexe gemessen, von denen 3693 unabhängig waren (*R*_{int} = 0.023). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2 θ 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung

Das Programmsystem SHELXL-92 wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf *F*² verfeinert. Der endgültige *R*(*F*)-Wert betrug 0.051 (ωR (*F*²) 0.162 für alle Reflexe). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. 198 Parameter; *S* 1.05; max. Δ/σ 0.001; max. $\Delta\rho$ 0.39 × 10^{–6} e pm^{–3}. Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, Auslenkungsparameter und Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Depositionnummer CSD 400 478 angefordert werden.

Darstellung von 5

Zu einer Lösung von 1.75 g (6 mmol) 4 in 50 ml Dichlormethan wurden bei RT 5.0 g einer wäßrigen 50%-igen H₂O₂-Lösung (Überschuß) getropft. Anschließend wurde 3 h gerührt, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Es wurde

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung 3a

Atom	x	y	z	U(eq)
P	6951.0(5)	1067.1(8)	4144.8(5)	31.8(3)
O(1)	4093.3(15)	969(3)	3300.1(14)	49.4(10)
O(2)	5334(2)	3239(3)	5879.2(15)	57(2)
O(3)	7616(2)	-322(2)	4309.3(14)	46.6(11)
N(1)	5820(2)	634(3)	3620.7(14)	34.2(11)
N(2)	4770(2)	2211(3)	4541(2)	37.6(11)
N(3)	6510(2)	1877(3)	5079.6(14)	35.9(12)
N(4)	7546(2)	2435(3)	3593(2)	35.9(11)
N(5)	10449(2)	2971(3)	3431(2)	39.6(11)
C(1)	4852(2)	1244(3)	3790(2)	33.9(13)
C(2)	5529(2)	2482(3)	5208(2)	39(2)
C(3)	5878(2)	-378(4)	2807(2)	47(2)
C(4)	3750(2)	2980(4)	4660(3)	53(2)
C(5)	7304(3)	2180(4)	5804(2)	53(2)
C(6)	7038(2)	3958(4)	3403(2)	44(2)
C(7)	8601(2)	2207(4)	3255(2)	37.7(13)
C(8)	9414(2)	3136(4)	3817(2)	37.3(13)
C(9)	10928(2)	1428(4)	3658(3)	56(2)
C(10)	11133(2)	4257(4)	3757(2)	50.5(15)
O(4)	10337(2)	2836(3)	1564(2)	61.3(14)
O(5)	11336(2)	2167(3)	1390(2)	76(2)

filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert und der ölige Rückstand mit 30 ml Petrolether (30/40) versetzt. Eine Kristallisation wurde auch bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ nicht beobachtet. Ausbeute an 5: 1.5 g (80%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200.1 MHz) δ : 2.16 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$]; 2.40 [m, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$]; 2.53 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^3\text{J}(\text{PH})=10.68$ Hz]; 3.14 [d, CH_3NP , $^3\text{J}(\text{PH})=7.32$ Hz]; 3.15 [d, $\text{C}(\text{:O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^3\text{J}(\text{PH})=8.12$ Hz]; 3.20 [m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$]; 7.01, 7.46, 8.15 [3m, C_6H_4] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz) δ : 27.47 [d, CH_3N , $^2\text{J}(\text{PC})=3.76$ Hz]; 29.71 [d, CH_3N , $^2\text{J}(\text{PC})=4.46$ Hz]; 33.24 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PC})=4.99$ Hz]; 45.45 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$]; 47.00 [d, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$, $^2\text{J}(\text{PC})=4.88$ Hz]; 57.49 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, $^3\text{J}(\text{PC})=2.53$ Hz]; 112.87, 120.70, 130.57, 134.38 [d, 3s, C_6H_4]; 115.69 [s, $\text{CC}(\text{:O})$]; 142.76 [d, CNMe , $^2\text{J}(\text{PC})=6.34$ Hz]; 164.34 [d, $\text{C}(\text{:O})$, $^2\text{J}(\text{PC})=4.19$ Hz] ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 81.0 MHz)

δ : 10.88 [s] ppm. EI-MS m/z (%): 310 (3) $[\text{M}]^+$; 250 (3) $[\text{M}-\text{MeNP}]^+$; 209 (8) $[\text{M}-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}]^+$; 152 (18) $[\text{M}-\text{MeNCO}-\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}]^+$; 58 (100) $[\text{Me}_2\text{NCH}_2]^+$. Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (310.34): Ber.: C, 54.15; H, 7.46; N, 18.05%. Gef.: C, 54.34; H, 7.38; N, 17.79%.

Dank

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

Literatur

- 1 F. Ramirez, C.P. Smith, J.F. Pilot und A.S. Gulati, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 3787.
- 2 E. Duff, S. Trippett und P.J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 972.
- 3 R.K. Oram und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1973) 1300.
- 4 F. Ramirez und I. Ugi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 453.
- 5 J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 918.
- 6 H.-B. Eikmeier, K.C. Hodges, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2077.
- 7 M. Witt, K.S. Dhatathreyan und H.W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 30 (1986) 223.
- 8 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1982, Bd. E 22, S. 43.
- 9 H.R. Hays und D.J. Peterson, in G.M. Kosolapoff und L. Maier (eds.), *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley, New York, 1972, Vol. 3, S. 341.
- 10 A. Hedhli, M.M. Chaabouni und A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 239.
- 11 T. Kitazume, M. Asai, T. Tsukamoto und T. Yamazaki, *J. Fluorine Chem.*, 56 (1992) 271.
- 12 I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 443.
- 13 D.D. Perrin und W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon, Oxford, 1988.
- 14 T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P.G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1265.
- 15 I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, 80 (1993) 241.