

(2+2)-CYCLOADDITION EINES MONOMEREN

METATHIOPHOSPHORSÄURE-DERIVATES

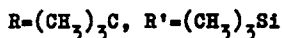
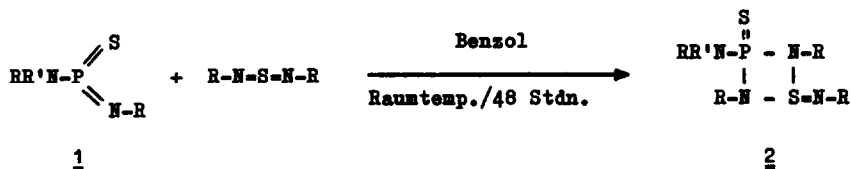
Hgoc-Tram Kulbach und Otto J. Scherer *

Fachbereich Chemie der Universität

675 Kaiserslautern (Deutschland), Postfach 3049

(Received in Germany 18 April 1975; received in UK for publication 19 May 1975)

Phosphinimine, $R_3P=NR$ ¹⁾, -Ylide des fünfbindigen Phosphors- reagieren mit Hetero- cumulenen unter Spaltung der P=N-Bindung ^{1,2)}. Setzt man dagegen das isolierbare mono- mere Metathiophosphorsäure-Derivat 1 ³⁾ - eine fünfbindige Phosphorverbindung der Ko- ordinationszahl 5 - mit N,N'-Di-tert.-butyl-schwefel(IV)diimid um, so entsteht als Cycloadditionsprodukt ^{4,5,6)} in quantitativer Ausbeute der neue viergliedrige Phosphor- Stickstoff-Schwefel-Heterocyclus 2.



2 bildet farblose Kristalle, die in Pentan, Äther, Benzol und CCl_4 gut löslich sind. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, 10 proz. Lösung in CCl_4 mit TMS int.) ergibt sowohl in Benzol als auch CCl_4 4 Singulets ($\delta\text{CH}_3\text{CN} = -1.75$ ppm, $\delta\text{CH}_3\text{CN}(\text{Ring}) = -1.55$ ppm, $\delta\text{CH}_3\text{CN}(\text{Si}) = -1.28$ ppm, $\delta\text{CH}_3\text{Si} = -0.58$ ppm) vom Flächenverhältnis 1:2:1:1. ³¹P-NMR (20 % C_6H_6 , H_3PO_4 ext.): 1 Signal bei $\delta = -32.0$ ppm. Die NMR-Befunde müssen als starker Hinweis dafür angesehen werden, daß 2 entweder in der cis- oder trans- Isomerenform ⁸⁾ vorliegt. Die Molmasse-Bestimmung (osmometrisch in Benzol) ergibt 438 (ber. 452 für den Vierring). Massenspektrum (26 eV) m/e = 452 (2.5 % M⁺), 437(5), 397(5), 297(6), 282(11), 264(33), 246(39), 223(20), 207(100), 206(35), 192(15), 191(15), 190(15), 175(14), 167(19), 159(11), 150(44), 141(6), 135(14), 130(10), 118(79), 115(9), 103(32),

102(5), 101(24), 86(9), 74(6), 72(46), 71(5), 70(20), 62(14), 58(20), 57(22), 56(33), 44(5), 41(6), 30(7); alle anderen Peaks $< (5)$.

Versucht man, 2 zu destillieren, so zeigt sich, daß bereits bei ca. 70°C Badtemperatur (Schmp. $> 70^{\circ}\text{C}$) ganz langsam der Zerfall in die beiden Ausgangskomponenten beginnt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

L i t e r a t u r

- 1) Zusammenfassung über Phosphinimine (Iminophosphorane): G. Singh und H. Zimmer, Organometal. Chem. Rev. 2, 279 (1967).
- 2) Vgl. dazu: H. Ulrich, Cycloaddition reactions of heterocumulenes, Academic Press, New York, 1967.
- 3) O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974).
- 4) Dies ist in der Phosphor-^{1,2)} und Schwefel-Stickstoff-^{2,7)} Chemie unseres Wissens das erste Beispiel, bei dem durch gezielte Cycloaddition zweier verschiedener Ylide ein Ringsystem gebildet wird, das nur Heteroatome enthält.
- 5) Kurzlebige Methylenoxophosphorane wurden kürzlich erstmals durch Carbonylverbindungen abgefangen: M. Regitz, H. Scherer, W. Illger und H. Eokes, Angew. Chem. 85, 1115 (1973).
- 6) $\text{R}_2\text{NP}(\text{-NR})_2$ ($\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$) addiert $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ unter Bildung eines Azido-imino-phosphorans: O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- 7) Vgl. dazu: G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967).
- 8) Bezieht sich auf die Stellung der Liganden am P- und S-Atom zueinander.