Zur Chemie der 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaphosphinane, Teil III*.

Darstellung von 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^3 -, 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^4 - und 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^5 -triazaphosphinanen

Chemistry of the 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinanes, Part III.

Synthesis of 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^3 -, 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^4 -, and 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^5 -triazaphosphinanes

Ion Neda, Michael Farkens, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler**

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

Herrn Dr. Herbert Bastian zum 80. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 443–451 (1993); eingegangen am 5. Oktober 1992

1,3,5-Triorganosubstituted 4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinanes,
4,6-Dioxo-1,3,5,2- λ^4 -triazaphosphinanes, NMR Spectra, Mass Spectra, X-Ray

In the reaction of 2-chloro-1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinane (**1**) with β -chloroethylamine hydrochloride and bis-(β -chloroethyl)amine hydrochloride, 1,3,5-trimethyl-2-(β -chloroethyl)amino-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinane (**4**) and 1,3,5-trimethyl-2-bis-(β -chloroethyl)amino-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinane (**5**) were obtained. The reaction of **4** and **5** with sulfur, hexafluoroacetone, tetrachloroorthobenzoquinone and 4-nitrobenzoyl azide gave the 1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^4 -triazaphosphinanes **6** and **9** and the 1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^5 -triazaphosphinanes **7** and **8**. The characterization of **4–9** rests, especially, on their ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra, mass spectra and X-ray structure determinations of **4** and **5**.

Seit längerem sind cyclische λ^3 -Phosphor-Verbindungen bekannt, die das N,N'-Diorganoharnstoff-Gerüst enthalten (1,3-Diaza-2-phosphetidin-4-one). Ihre Darstellung und Reaktivität gegenüber oxidativen Reagenzien wurde eingehend untersucht [3–6].

Diesen Vierring-Systemen wurden in den letzten Jahren die verwandten sechsgliedrigen Phosphor-Biuret-Systeme gegenübergestellt, die im Vergleich zu den 1,3-Diaza-2-phosphetidin-4-onen formal gesehen eine weitere Organo-Isocyanat-Gruppe enthalten [1,2]. Dabei wurden Verbindungen beschrieben, die in 1-, 3- und 5-Position Methyl- oder Phenylgruppen tragen und in 2-Position am λ^3 -Phosphor halogen-, alkyl-, aryl- oder diorganamino-substituiert sind. Als Beispiel soll hier die in Gl. (1) dargestellte Kondensation von 1,3,5-Trimethylbiuret mit Phosphortrichlorid dienen, aus der 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinan **1** resultiert [1].

In dieser Arbeit werden 4,6-Dioxo-1,3,5,2-triazaphosphinane beschrieben, die am Phosphor die möglicherweise zu biologischer Aktivität Anlaß gebende (β -Chlorethyl)amino- oder Bis(β -chloroethyl)amino-Gruppe tragen. Die Darstellung der λ^3 -Phosphorverbindungen **4** und **5**, ihre röntgenstrukturanalytische Untersuchung und ihr Verhalten gegenüber oxidativen Reagenzien war dabei von besonderem Interesse.

Der Versuch, 1,3,5-Trimethylbiuret mit Bis(β -chloroethyl)aminophosphoryldichlorid **2** gemäß Gl. (2) umzusetzen, war nicht erfolgreich. In Anwesenheit des HCl-Fängers Triethylamin wurde das Reaktionsgemisch 5 d in Tetrahydrofuran refluxiert, ohne daß ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch eine nennenswerte Umsetzung zum gewünschten Produkt **3** zu beobachten war.

Es ist zu vermuten, daß die Reaktivität von **2** aufgrund der elektronenziehenden Bis(β -chloroethyl)amino-Gruppen nicht groß genug ist, um

* Teil I und II siehe Lit. [1, 2].

** Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.

eine ausreichend schnelle Umsetzung zu gewährleisten.

Im Gegensatz hierzu gelang unter relativ milden Bedingungen ohne Schwierigkeiten die Kondensation von **1** mit β -Chlorethylamin-hydrochlorid bzw. Bis(β -chlorethyl)amin-hydrochlorid (Gl. (3)).

Der entstehende Chlorwasserstoff wurde mit Triethylamin abgefangen, und die Verbindungen **4** und **5** fielen in hoher Ausbeute an.

Aus der IR-spektroskopischen Untersuchung von **4** ergibt sich ein Hinweis auf eine intermolekulare Wechselwirkung des N–H-Protons mit Carbonylgruppen benachbarter Moleküle im Feststoff (Tab. I). Der im KBr-Preßling stark verbreiterten Absorptionsbande der N–H-Gruppe bei 3430 cm^{-1} steht eine recht scharfe Absorption bei 3400 cm^{-1} in Chloroform-Lösung gegenüber, da hier die Polarität des Lösungsmittels eine wirkungsvolle N–H $\cdots$ O=C-Wechselwirkung unterbindet [7]. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung einer dritten Absorptionsbande im Carbonylbereich bei 1670 cm^{-1} , die in Chloro-

form nicht auftritt. Die beiden Signale bei 1645 und 1690 cm^{-1} im Carbonylbereich entsprechen bereits beobachteten Absorptionen bei Verbindungen des vorliegenden Typs [2].

Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von **4** und **5** (Tab. II) entsprechen ebenfalls der Erwartung für organoamino-substituierte Verbindungen dieses Typs [2].

	$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$
4	70,62
5	82,31
6	58,78
7	–38,76
8	–36,01
9	14,46

Tab. II. $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **4–9**.

Tab. I. Infrarotspektren der Verbindungen **4** und **5** im KBr-Preßling und in Lösung in Chloroform.

	4		5	
	in KBr	in CHCl_3	in KBr	in CHCl_3
$\nu_{\text{NH}} [\text{cm}^{-1}]$	3430	3400	3425	3410
$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	1690	1690	1720	1725
$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	1670		1680	1685
$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	1645	1645	1650	
$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$			1620	1620
$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$			1590	1600

Röntgenstrukturuntersuchung der Verbindungen **4** und **5**

Beide Heterocyklen zeigen eine schwach ausgeprägte Briefumschlagkonformation. Bei **4** liegt das Phosphoratom $41,3\text{ pm}$ außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene, bei **5** beträgt dieser Abstand $29,0\text{ pm}$. Die mittleren Abweichungen von diesen Ebenen betragen $3,4\text{ pm}$ für **4** und nur $0,9\text{ pm}$ für **5**. Die im jeweiligen Ring benachbarten Gruppen mit alternierenden M-Effekten erleichtern offensichtlich eine Elektronendelokalisation und damit eine planare Anordnung, während die Kumulierung dreier Gruppen mit gleichgerichtetem M-Effekt (N–P–N) das Phosphoratom in bezug auf Delokalisation eher isoliert und es da-

Verbindung	4	5
Formel	C ₇ H ₁₄ ClN ₄ O ₂ P	C ₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₄ O ₂ P
M _r	252,6	660,4
Kristallhabitus	Farblose Tafel	Farbl. Prisma, geschn.
Kristallgröße (mm)	0,7 × 0,4 × 0,3	0,7 × 0,5 × 0,3
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P1
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (pm)	928,6(2)	849,1(3)
<i>b</i> (pm)	853,5(2)	852,4(3)
<i>c</i> (pm)	1417,9(3)	1182,8(4)
α (°)		75,81(3)
β (°)	93,21(2)	78,00(3)
γ (°)		60,42(3)
<i>V</i> (nm ³)	1,122	0,718
<i>Z</i>	4	2
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1,495	1,458
<i>F</i> (000)	528	328
μ (mm ⁻¹)	0,47	0,56
2θ _{max} (°)	50	50
Zahl der Reflexe:		
gemessen	2136	2666
unabhängig	1983	2536
<i>R</i> _{int}	0,020	0,014
signifikant	1540 > 4σ(<i>F</i>)	2214 > 4σ(<i>F</i>)
<i>R</i>	0,034	0,028
<i>wR</i>	0,041	0,037
<i>g</i>	0,0004	0,0002
Zahl der Parameter	149	173
<i>S</i>	1,4	2,0
Max. Δ/σ	0,001	0,001
Max. Δ/ρ (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	0,25	0,24

Tab. III. Kristalldaten für die Verbindungen **4** und **5** bei -95 °C.

mit aus der Ebene zwingt. Hiermit im Einklang steht, daß in beiden Molekülen die Stickstoffsubstituenten an den Phosphoratomen mit 207,4 (**4**) bzw. 194,5 (**5**) pm erheblich größere Abstände von der Ringebene aufweisen als die nahezu äquatorialen Methyl- und Sauerstoffsubstituenten. Zum Vergleich hierzu zeigt der Ring des Cyclophosphamids aufgrund geringerer Delokalisierungsmöglichkeiten eine Sesselkonformation [8–10]. Die Phosphoratomene liegen 75,0 pm (**4**) bzw. 75,5 pm (**5**) außerhalb ihrer Substituentenebenen und erweisen sich demzufolge als verzerrt pyramidal. Mit Ausnahme des Stickstoffatoms N4 in **4** zeigen alle Stickstoffatome in **4** und **5** annähernd planare Konfiguration (Positionen außerhalb der Substituentenebenen im Bereich von 5,2 pm (N1, **5**) bis 10,1 pm (N1, **5**)). Das Stickstoffatom N4 in **4** zeigt dagegen deutlichere Verzerrungen in Richtung Tetraeder; es liegt 17,8 pm außerhalb der Ebene seiner Substituenten.

Die Chlor-Kohlenstoff-Bindungsabstände in **5** sind mit 178,5(2) bzw. 179,3(3) pm ähnlich lang wie

die des Cyclophosphamids [8–10]. Die Bindung C7–Cl in **4** ist mit 180,0(3) pm geringfügig länger.

Die Oxidation der Verbindungen **4** und **5** mit elementarem Schwefel, Tetrachlororthobenzochi-

Tab. IV. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm²) für Verbindung **4**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Cl	5150,0(7)	5353,0(8)	1368,9(5)	396(2)
P	1402,7(7)	6044,5(7)	3531,1(5)	263(2)
O(1)	– 642(2)	2099(2)	3832(1)	331(6)
O(2)	3185(2)	3750(2)	5660(1)	330(6)
N(1)	137(2)	4573(2)	3551(1)	252(6)
N(2)	1420(2)	2908(2)	4613(1)	248(6)
N(3)	2326(2)	5483(2)	4552(1)	270(6)
N(4)	2546(2)	5585(3)	2710(2)	296(7)
C(1)	241(2)	3139(3)	3979(2)	247(7)
C(2)	2366(3)	4054(3)	4980(2)	258(7)
C(3)	– 1081(3)	4787(3)	2848(2)	326(8)
C(4)	1552(3)	1342(3)	5043(2)	332(8)
C(5)	3350(3)	6675(3)	4945(2)	351(8)
C(6)	3309(3)	4110(3)	2602(2)	288(8)
C(7)	4882(3)	4342(3)	2459(2)	316(8)

Cl–C(7)	180,0(3)	P–N(1)	172,2(2)
P–N(3)	170,9(2)	P–N(4)	166,5(2)
O(1)–C(1)	121,9(3)	O(2)–C(2)	122,2(3)
N(1)–C(1)	136,7(3)	N(1)–C(3)	147,6(3)
N(2)–C(1)	139,1(3)	N(2)–C(2)	139,5(3)
N(2)–C(4)	147,2(3)	N(3)–C(2)	136,2(3)
N(3)–C(5)	148,0(3)	N(4)–C(6)	145,8(3)
C(6)–C(7)	149,8(4)		
N(1)–P–N(3)	95,3(1)	N(1)–P–N(4)	107,6(1)
N(3)–P–N(4)	102,5(1)	P–N(1)–C(1)	128,9(2)
P–N(1)–C(3)	113,4(2)	C(1)–N(1)–C(3)	116,4(2)
C(1)–N(2)–C(2)	126,7(2)	C(1)–N(2)–C(4)	116,1(2)
C(2)–N(2)–C(4)	116,5(2)	P–N(3)–C(2)	128,9(2)
P–N(3)–C(5)	114,1(2)	C(2)–N(3)–C(5)	116,5(2)
P–N(4)–C(6)	127,6(2)	O(1)–C(1)–N(1)	123,0(2)
O(1)–C(1)–N(2)	120,3(2)	N(1)–C(1)–N(2)	116,6(2)
O(2)–C(2)–N(2)	119,7(2)	O(2)–C(2)–N(3)	122,8(2)
N(2)–C(2)–N(3)	117,4(2)	N(4)–C(6)–C(7)	112,5(2)
Cl–C(7)–C(6)	111,3(2)		

Tab. V. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung **4**. Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **4** im Kristall. Die Kugel-Radien sind willkürlich gewählt. Abb. 2. Das Molekül von Verbindung **5** im Kristall.Tab. VI. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm^2) für Verbindung **5**.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
P	982,2(6)	5325,5(6)	2075,5(4)	260(2)
Cl(1)	7041,3(7)	– 517,6(7)	3319,9(5)	435(2)
Cl(2)	3091,2(8)	7796,7(7)	4621,5(4)	408(3)
O(1)	3395(2)	4951(2)	– 1097(1)	383(7)
O(2)	1673(2)	873(2)	1233(1)	377(7)
N(1)	2596(2)	2909(2)	118(1)	260(7)
N(2)	1836(2)	5710(2)	646(1)	269(7)
N(3)	863(2)	3427(2)	1945(1)	275(7)
N(4)	2728(2)	4496(2)	2867(1)	256(7)
C(1)	2650(2)	4569(2)	– 157(2)	260(8)
C(2)	1705(2)	2312(2)	1119(2)	264(8)
C(3)	3389(3)	1793(3)	– 821(2)	359(9)
C(4)	– 150(3)	2802(3)	2958(2)	370(10)
C(5)	1965(3)	7434(3)	319(2)	377(10)
C(6)	4531(2)	2976(2)	2643(2)	258(8)
C(7)	4738(3)	1234(2)	3461(2)	329(9)
C(8)	2493(3)	5452(2)	3811(2)	281(8)
C(9)	3287(3)	6770(3)	3411(2)	365(10)

non, Hexafluoraceton oder 4-Nitrobenzoylazid führt zu den entsprechenden λ^4 - und λ^5 -Phosphorverbindungen. Wie auch schon im Fall der 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-one beobachtet wurde [6], ist die Reaktivität von **4** und **5** gegenüber den oben angegebenen Oxidationsmitteln relativ gering, so daß die Umsetzungen zum Teil bei erhöhter Temperatur und längerer Reaktionsdauer durchgeführt werden müssen.

So resultiert aus der Umsetzung von **5** mit elementarem Schwefel, gemäß Schema 1, die λ^4 -Phosphorverbindung **6**. Der $\delta(\text{P})$ -Wert von **6** ist mit

P–N(2)	171,6(2)	P–N(3)	171,6(2)
P–N(4)	167,1(2)	Cl(1)–C(7)	178,5(2)
Cl(2)–C(9)	179,3(3)	O(1)–C(1)	121,4(2)
O(2)–C(2)	121,4(3)	N(1)–C(1)	139,4(3)
N(1)–C(2)	139,4(2)	N(1)–C(3)	147,2(3)
N(2)–C(1)	135,7(3)	N(2)–C(5)	147,8(3)
N(3)–C(2)	136,5(3)	N(3)–C(4)	147,4(3)
N(4)–C(6)	146,0(2)	N(4)–C(8)	146,4(3)
C(6)–C(7)	151,0(3)	C(8)–C(9)	151,5(4)
N(2)–P–N(3)	95,2(1)	N(2)–P–N(4)	105,5(1)
N(3)–P–N(4)	104,4(1)	C(1)–N(1)–C(2)	126,8(2)
C(1)–N(1)–C(3)	115,1(2)	C(2)–N(1)–C(3)	117,6(2)
P–N(2)–C(1)	129,9(1)	P–N(2)–C(5)	113,7(1)
C(1)–N(2)–C(5)	115,5(2)	P–N(3)–C(2)	130,3(1)
P–N(3)–C(4)	113,9(1)	C(2)–N(3)–C(4)	115,4(2)
P–N(4)–C(6)	125,5(1)	P–N(4)–C(8)	117,7(1)
C(6)–N(4)–C(8)	116,6(2)	O(1)–C(1)–N(1)	119,6(2)
O(1)–C(1)–N(2)	122,6(2)	N(1)–C(1)–N(2)	117,8(2)
O(2)–C(2)–N(1)	120,9(2)	O(2)–C(2)–N(3)	122,1(2)
N(1)–C(2)–N(3)	117,0(2)	N(4)–C(6)–C(7)	111,0(1)
Cl(1)–C(7)–C(6)	110,2(1)	N(4)–C(8)–C(9)	111,2(2)
Cl(2)–C(9)–C(8)	109,4(1)		

Tab. VII. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung **5**.

58,78 ppm gegenüber dem des Eduktes um *ca.* 23 ppm zu höherem Feld verschoben (Tab. II), was in der bei der Schwefelung von Phosphor(III)-Verbindungen üblichen Größenordnung liegt [11].

Die Oxidation der Verbindung **5** mit Tetrachlororthobenzochinon oder Hexafluoraceton führt zu den spirocyclischen Phosphoranen **7** bzw. **8** gemäß Schema 1.

Schema 1. Oxidationsreaktionen von **5**.

Die $\delta(\text{P})$ -Werte von **7** und **8** (Tab. II) sind charakteristisch für λ^5 -Phosphorverbindungen dieses Typs [6, 11]. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **8** ist lediglich ein Singulett bei $\delta(^{19}\text{F}) = -68,03$ ppm zu beobachten, was darauf hindeutet, daß bei Raumtemperatur alle CF_3 -Gruppen äquivalent sind.

Die Umsetzung von **4** mit 4-Nitrobenzoylazid führt gemäß Gl. (4) unter Abspaltung von Stickstoff, entsprechend dem Prinzip der seit langem bekannten Staudinger-Reaktion [12–14], zur Verbindung **9** mit einem λ^4 -Phosphoratom.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **9** im KBr-Preßling und in Chloroform-Lösung deutet auf eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen der NH-Gruppe und der Carbonylgruppe des 4-Nitrobenzoylimido-Substituenten hin. Wie schon im Fall von **4** ist im KBr-Preßling bei 3425 cm^{-1} eine deutlich verbreiterte und intensive Bande im NH-Bereich zu beobachten, die in Lösung sehr viel schwächer und schärfer erscheint [15]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist erwartungsgemäß ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P}) = 14,46$ ppm zu beobachten; dies entspricht in etwa den bei Phosphinimiden üblichen chemischen Verschiebungen [6].

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in geschlossenen Systemen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 510 ermittelt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [16].

Die Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert (2-Chlor-1,3,5-trimethyl-4,6-dioxo-1,3,5,2- λ^3 -triazaphosphinan **1** [1], Bis(β -chloräthyl)amino-phosphoryldichlorid **2** [17]). 1,3,5-Trimethylbiuret war ein Geschenk der BAYER AG, Hexafluoracetone ein Geschenk der Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan.

Die NMR-Spektren wurden auf dem FT-Kernresonanzspektrometer Bruker AC 200 aufgenommen (^1H : 200,1 MHz, ^{13}C : 50,3 MHz, ^{19}F : 188,3 MHz, ^{31}P : 81,0 MHz).

Die Resonanzfrequenzen der NMR-Spektren sind in δ gegen Tetramethylsilan (TMS) (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F), bzw. 85-proz. H_3PO_4 (^{31}P), die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist nach tieferem Feld positiv angegeben.

Die Infrarotspektren [cm^{-1}] wurden auf einem Beckman-IR-4260-Spektrometer an Lösungen in 0,1-mm-KBr-Küvetten mit Kompensation des Lösungsmittels bzw. an KBr-Preßlingen aufgenommen.

Die 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 Prozent, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben.

Elementaranalysen wurden von der Firma Beller, Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen, sowie im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Darstellung der Verbindungen **4** und **5**

Allgemeine Arbeitsweise

Zu einer Suspension von **1** (10,47 g (0,05 mol) für **4** bzw. 20,9 g (0,1 mol) für **5**) und 5,80 g (0,05 mol) β -Chlorethylamin-Hydrochlorid für **4** bzw. 17,8 g (0,1 mol) Bis(β -chloräthyl)amin-Hydrochlorid für **5** in 200 ml Dichlormethan wurde bei R.T. innerhalb 1 h Triethylamin (10,1 g (0,1 mol) für **4** bzw. 20,2 g (0,2 mol) für **5**) getropft. Es wurde 2 d bei R.T. gerührt und anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (25 °C, 80 Torr) abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 500 ml Diethylether versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der feste Rückstand (Triethylammoniumchlorid) abfiltriert und das

Filtrat im Vakuum (25 °C, 80 Torr) auf ein Viertel seines Volumens eingeengt und 2 d bei –20 °C gelagert. Das als farbloser Feststoff ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und im Vakuum (25 °C, 0,5 Torr) getrocknet.

1,3,5-Trimethyl-2-(β-chlorethyl)amino-4,6-dioxo-1,3,5,2λ³-phosphinan (4)

Ausb.: 10,0 g (79%), Fp.: 74 °C. – IR-Spektrum im KBr-Preßling: $\nu(\text{CO}) = 1645, 1670, 1690 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 3430 \text{ cm}^{-1}$, s, breit. IR-Spektrum in CHCl_3 : $\nu(\text{CO}) = 1645, 1690 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$, w, scharf. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3,06 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^3J(\text{HP}) = 12,3 \text{ Hz}$), $3,13\text{--}3,26 \text{ ppm}$ (m, PNH), $3,27 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $3,41\text{--}3,47 \text{ ppm}$ (m, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 30,03 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $33,08 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^2J(\text{CP}) = 35,6 \text{ Hz}$), $42,53 \text{ ppm}$ (s, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^2J(\text{CP}) = 21,9 \text{ Hz}$), $153,89 \text{ ppm}$ (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 10,4 \text{ Hz}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 70,62 \text{ ppm}$ (s). – MS: m/z (%) = 252 (35, $[\text{M}]^+$), 174 (100, $[\text{M}-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$), 117 (40, $[\text{PNCH}_3\text{CONCH}_3]^+$), 60 (70, $[\text{PNCH}_3]^+$).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (252,63)

Ber. C 33,28 H 5,58 N 22,17%,

Gef. C 33,34 H 5,73 N 22,36%.

1,3,5-Trimethyl-2-[bis(β-chlorethyl)amino]-4,6-dioxo-1,3,5,2λ³-triazaphosphinan (5)

Ausb.: 30,0 g (95%), Fp.: 41 °C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 2,99 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^3J(\text{HP}) = 12,2 \text{ Hz}$), $3,22 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $3,23\text{--}3,45 \text{ ppm}$ (m, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 29,98 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $33,54 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $J(\text{CP}) = 35,8 \text{ Hz}$), $41,75 \text{ ppm}$ (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^3J(\text{CP}) = 2,7 \text{ Hz}$), $48,69 \text{ ppm}$ (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^2J(\text{CP}) = 19,5 \text{ Hz}$), $153,46 \text{ ppm}$ (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 10,7 \text{ Hz}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 82,31 \text{ ppm}$ (s). – MS: m/z (%) = 314 (4, $[\text{M}]^+$), 265 (12, $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$), 174 (20, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$), 117 (40, $[\text{PNCH}_3\text{CONCH}_3]^+$), 60 (45, $[\text{PNCH}_3]^+$), 57 (4, $[\text{OCNCH}_3]^+$).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (315,14)

Ber. C 34,30 H 5,43 N 17,77%,

Gef. C 34,29 H 5,52 N 17,54%.

1,3,5-Trimethyl-2-[bis(β-chlorethyl)amino]-4,6-dioxo-2-thio-1,3,5,2λ⁴-triazaphosphinan (6)

In 50 ml Toluol wurden 3,15 g (0,01 mol) **5** und 0,32 g (0,01 mol) Schwefelblüte 2 d auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d auf

–20 °C gekühlt und der nicht umgesetzte kristallisierte Schwefel anschließend über eine Umkehrfritte abgetrennt. Darauf wurden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrates im Vakuum (25 °C, 0,05 Torr) abkondensiert und der Rückstand mit 200 ml Petrolether versetzt. Die Lösung wurde filtriert und 1 d bei –20 °C aufbewahrt. **6** fiel als farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum (25 °C, 0,02 Torr) getrocknet wurde.

Ausbeute: 2,88 g (82%), Fp.: 114 °C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3,08 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^3J(\text{HP}) = 9,1 \text{ Hz}$), $3,30 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $3,49\text{--}3,62 \text{ ppm}$ (m, $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 29,82 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^2J(\text{CP}) = 6,3 \text{ Hz}$), $31,17 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $41,62 \text{ ppm}$ (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^3J(\text{CP}) = 1,2 \text{ Hz}$), $49,36 \text{ ppm}$ (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^2J(\text{CP}) = 5,2 \text{ Hz}$), $150,36 \text{ ppm}$ (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 5,1 \text{ Hz}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 58,78 \text{ ppm}$ (s). – MS: m/z (%) = 346 (4, $[\text{M}]^+$), 260 (4, $[\text{M}-(\text{CH}_3\text{N})_2\text{CO}]^+$), 256 (40, $[(\text{OC})\text{CH}_3\text{N}(\text{CO})\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$), 206 (20, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$), 64 (100, $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$), 60 (12, $[\text{PNCH}_3]^+$).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}$ (347,19)

Ber. C 31,13 H 4,93 N 16,14%,

Gef. C 29,79 H 4,82 N 15,32%.

1,3,5-Trimethyl-2-[bis(β-chlorethyl)amino]-4,6-dioxo-7,10-dioxa-8,9-perchlorbenzo-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphaspiro[4,5]decan (7)

Zu einer Lösung von 2,00 g (6,3 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan wurde bei –20 °C eine Lösung von 1,55 g (6,3 mmol) Tetrachlororthobenzochinon in 20 ml Dichlormethan innerhalb 30 min getropft. Es wurde auf R.T. erwärmt und noch 1 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (25 °C, 40 Torr) abkondensiert und der feste gelbe Rückstand in 30 ml Petrolether 60/70 suspendiert. Das schwerlösliche Rohprodukt **7** wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Petrolether 60/70 nachgewaschen. Darauf wurde das Produkt in einem Gemisch aus 10 ml Dichlormethan und 15 ml Diethylether gelöst und bei –20 °C aufbewahrt. Nach 2 d hatte sich **7** als farbloser Feststoff abgeschieden.

Ausbeute: 2,23 g (63%), Fp.: 184 °C. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3,12 \text{ ppm}$ (d, PNCH_3 , $^2J(\text{HP}) = 8,6 \text{ Hz}$), $3,23 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $3,39\text{--}3,58 \text{ ppm}$ (m, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 31,13 \text{ ppm}$ (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), $35,71 \text{ ppm}$ (s, PNCH_3), $41,96 \text{ ppm}$ (s, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), $53,81 \text{ ppm}$ (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^2J(\text{CP}) = 4,3 \text{ Hz}$), $114,78 \text{ ppm}$ (d, POC^1 , $^2J(\text{CP}) = 16,2 \text{ Hz}$), $125,55 \text{ ppm}$ (s,

$\text{POC}^1\text{C}^2(\text{Cl})$, 139,42 ppm (d, $\text{POC}^1\text{C}^2(\text{Cl})\text{C}^3(\text{Cl})$, $^4J(\text{CP}) = 3,9$ Hz), 152,99 ppm (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 7,1$ Hz). – ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = -38,76$ ppm (s). – MS: m/z (%) = 558 (1, $[\text{M}]^+$), 523 (1, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 418 (5, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$), 279 (100, $[\text{M}-\text{Cl}-\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4]^+$), 190 (40, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{OC}_6\text{Cl}_4]^+$), 174 (30, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4]^+$), 117 (15, $[\text{PNCH}_3\text{CONCH}_3]^+$), 60 (10, $[\text{PNCH}_3]^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$ (561,01)

Ber. C 32,11 H 3,05 N 9,99%,
Gef. C 31,85 H 3,06 N 9,14%.

1,3,5-Trimethyl-2-[bis(β-chlorethyl)amino]-4,6-dioxo-7,10-dioxa-8,8,9,9-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphaspiro[4,5]decan (8)

In einem starkwandigen Glasrohr mit Teflon[®]-Hahn wurde eine Lösung von 2,0 g (6,3 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei -196°C wurden 4,0 g (24,0 mmol) Hexafluoraceton aufkondensiert und das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf R.T. erwärmt. Es wurde anschließend 4 d bei R.T. gerührt und darauf das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (25°C , 0,05 Torr) abkondensiert. Als Rückstand erhielt man 4,3 g **8** in Form eines farblosen Feststoffes, der aus Diethylether umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 4,0 g (92%), Fp.: 125°C . – ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 2,98$ ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{HP}) = 9,7$ Hz), 3,24 ppm (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), 3,51–3,64 ppm (m, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). – ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 30,86$ ppm (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), 34,10 ppm (s, PNCH_3), 40,22 ppm (s, $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$), 40,29 ppm (s, $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$), 117,33 ppm (m, CF_3), 123,32 ppm (m, $\text{OC}(\text{CF}_3)_2$), 152,92 (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 6,0$ Hz). – ^{19}F -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = -68,03$ ppm (s). – ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = -36,01$ ppm (s). – MS: m/z (%) = 505 (95, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$), 448 (20, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{OCNCH}_3]^+$), 174 (10, $[\text{M}-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{O}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_4]^+$), 117 (40, $[\text{PNCH}_3\text{CONCH}_3]^+$), 60 (63, $[\text{PNCH}_3]^+$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$ (647,15)

Ber. C 27,83 H 2,65 N 8,56%,
Gef. C 27,94 H 2,79 N 8,91%.

1,3,5-Trimethyl-2-(β-chlorethyl)amino-4,6-dioxo-2-[4-nitrobenzoylimido]-1,3,5,2λ⁴-triazaphosphinan (9)

In 30 ml Toluol wurden 3,01 g (0,012 mol) **4** mit 2,29 g (0,012 mol) 4-Nitrobenzoesäureazid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h auf 60°C

erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum (25°C , 5 Torr) abkondensiert. Der gelbe Rückstand wurde in einem Gemisch aus 10 ml Dichlormethan und 30 ml Diethylether aufgenommen und bei -20°C aufbewahrt. Nach 24 h hatte sich **9** als farbloser Feststoff abgeschieden, der über eine Umkehrfritte abgetrennt wurde. Aus dem auf die Hälfte eingegangenen Filtrat erfolgte bei -20°C nach 24 h eine weitere Ausfällung von **9**.

Ausbeute: 3,19 g (64%), Fp.: 215°C . – IR-Spektrum (KBr-Preßling): $\nu(\text{CO}) = 1590, 1620, 1650, 1680, 1720\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 3425\text{ cm}^{-1}$, s, breit. – IR-Spektrum in CHCl_3 : $\nu(\text{CO}) = 1600, 1620, 1680, 1725\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{NH}) = 3410\text{ cm}^{-1}$, w. – ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3,09$ ppm (d, PNCH_3 , $^3J(\text{HP}) = 8,1$ Hz), 3,10–3,25 ppm (m, PNH), 3,34 ppm (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), 3,53–3,79 ppm (m, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 8,13–8,26 ppm (m, $\text{PNC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). – ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 29,12$ ppm (d, PNCH_3 , $^2J(\text{CP}) = 4,4$ Hz), 31,32 ppm (s, $(\text{OC})_2\text{NCH}_3$), 42,35 ppm (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^3J(\text{CP}) = 3,7$ Hz), 43,81 ppm (d, $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $^2J(\text{CP}) = 6,5$ Hz), 123,18 ppm (s, C_6H_4), 130,39 ppm (d, C_6H_4 , $J(\text{CP}) = 2,2$ Hz), 142,70 ppm (d, C_6H_4 , $J(\text{CP}) = 22,08$ Hz), 149,93 ppm (s, C_6H_4), 150,35 ppm (d, CO , $^2J(\text{CP}) = 7,8$ Hz), 174,12 ppm (s, $\text{PNC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). – ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 14,46$ ppm (s). – MS: m/z (%) = 416 (1, $[\text{M}]^+$), 381 (2, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 338 (1, $[\text{M}-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$), 294 (3, $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$), 174 (45, $[\text{M}-\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}-\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$), 164 (100, $[\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$), 117 (15, $[\text{PNCH}_3\text{CONCH}_3]^+$), 60 (25, $[\text{PNCH}_3]^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClN}_6\text{O}_5\text{P}$ (416,76)

Ber. C 40,35 H 4,35 N 20,17%,
Gef. C 40,32 H 4,24 N 19,45%.

Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **4** und **5**

Kristalldaten: Die Kristalldaten der Verbindungen **4** und **5** sind in Tab. III angegeben.

Datensammlung und Reduktion: Die Kristalle wurden auf den Goniometerkopf montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens „R 3“-Diffraktometer mit LT-2-Tiefemperaturzusatz). Die Orientierungsmatrizen wurden an den Diffraktometerwinkeln von je 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20-23^\circ$ verfeinert. Die Intensitäten wurden im 2θ -Bereich $6-50^\circ$ gemessen (monochromatisierte Mo-K α -Strahlung).

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“ wurde verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell

berücksichtigt. Das Wasserstoffatom an N4 in Verbindung **4** wurde frei verfeinert. Das verwendete Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$. Atomkoordinaten sind in den Tabellen IV und VI, Bindungslängen und -winkel in den Tabellen V und VII zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für

wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 56860 angefordert werden.

Diese Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG unterstützt. Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für eine Beihilfe gedankt.

-
- [1] T. G. Meyer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 517 (1992).
- [2] C. Müller, T. G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnenburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 760 (1992).
- [3] J. Devillers, M. Willson und R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4670.
- [4] R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 136.
- [5] G. Bettermann, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1986).
- [6] J. Breker, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1988).
- [7] M. Barthelat, R. Mathis, A. Bousquet, J. Navech und F. Mathis, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 79 (1973).
- [8] J. C. Clardy, J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *Phosphorus* **4**, 151 (1974).
- [9] B. A. Camerman und H. W. Smith, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 678 (1977).
- [10] J. A. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4803 (1977).
- [11] J. R. van Wazer und J. H. Letcher, in M. Grayson und E. J. Griffith (Herausg.): *Topics in Phosphorus Chemistry*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York–London–Sydney, Bd. 5, 170 (1967).
- [12] H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919).
- [13] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37**, 437 (1981).
- [14] Yu. G. Gololobov und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **48**, 1353 (1992).
- [15] L. C. Thomas, „Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds“, Heyden and Son, London (1974).
- [16] D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, „Purification of Laboratory Chemicals“, 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford–New York–Beijing–Frankfurt–Sao Paulo–Sydney–Tokyo–Toronto (1988).
- [17] O. M. Friedman und A. M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 655 (1954).