Zur Chemie der 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-dione, Teil V*

Darstellung der Phosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$)- und Thiophosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$)-Derivate der 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-dione. Umsetzungen mit Ketonen

Chemistry of the 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-diones, Part V

Synthesis of Phosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$) and Thiophosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$) Derivatives of 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-diones. Reactions with Ketones

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

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **48b**, 860–866 (1993); eingegangen am 18. März 1993

1,3,5-Trimethyl-Substituted 1,3,5-Triaza-2-oxo- and

1,3,5-Triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-diones, NMR Spectra, Mass Spectra, X-Ray

The phosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$) and thiophosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$) derivatives, 1,3,5-trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dione **2** and 1,3,5-trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dione **3** were obtained from 2-chloro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphinan-4,6-dione **1**, by reaction either with water or with hydrogen sulphide. The reactions of **2** and **3** with the fluorine-containing ketones, hexafluoroacetone and trifluoroacetophenone, led to the compounds **4–7** with the P(O)–O or P(S)–O structural element. The compounds **2–6** were characterized *via* their ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra, mass spectra and through the X-ray structure determination of **4**. Compound **7** was characterized from its ^1H and ^{31}P NMR spectrum and mass spectrum, only.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe cyclischer sechsgliedriger phosphorylierter 1,3,5-Triorganobiuret-Verbindungen synthetisiert, die Phosphor in den Koordinationszahlen 3, 4 und 5 enthielten. Die Art der Substituenten am Phosphoratom wurde in einem weiten Rahmen variiert. Es wurden sowohl $\lambda^3\text{P}$ -Verbindungen mit Halogen-, Alkyl-, Aryl- und Diorganoamino-Substituenten, als auch solche mit spirocyclischen $\lambda^5\text{P}$ -Systemen mit Brenzcatechyl- oder Pinakoly-Resten am Phosphor dargestellt [1–4].

Bisher wurden jedoch noch keine Phosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$)- und Thiophosphoryl(III)($\lambda^4\text{P}$)-Derivate solcher 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-dione dargestellt. In der Literatur sind bereits zahlreiche verschieden substituierte Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen beschrieben worden [5, 6], so daß die Darstellung der entsprechenden 1,3,5-Triaza-2-phosphinan-4,6-dione angezeigt erschien.

Schon früher hatte sich Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphinan-4,6-dion **1** als geeignetes Edukt für die Darstellung weiterer Verbindungen dieses Typs bewährt, indem unter Chlorwasserstoff-Abspaltung eine P–N-Bindung zwischen dem Phosphoratom von **1** und primären und sekundären Aminen geknüpft wurde [3]. Daher bot es sich an, durch Umsetzung mit Wasser oder Schwefelwasserstoff in äquimolarem Verhältnis gemäß Gl. (1) das Phosphoryl- (**2**) bzw. Thiophosphorylderivat (**3**) des 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triaza-2-phosphinan-4,6-dions darzustellen. Die Umsetzungen erfolgten unter milden Bedingungen und ergaben **2** und **3** in hohen Ausbeuten.

* Teil I–IV siehe Lit. [1–4].

** Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.

Ein besonderes Charakteristikum der so erhaltenen Verbindungen **2** und **3** war, daß NMR-spektroskopisch ausschließlich eine tautomere Form

beobachtet wurde, und daß die Säureform mit der P–X–H-Gruppierung (X = O, S) in Lösung offensichtlich nicht auftrat. Die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **2** und **3** sind in Tab. I aufgeführt, die $\delta(\text{P})$ -Werte entsprechen den zu erwartenden Werten [5, 6]. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{HP})$ in den ^1H -NMR-Spektren beträgt 664,2 Hz für **2** bzw. 603,1 Hz für **3**. Die vollständige Charakterisierung von **2** und **3** ist im Experimentellen Teil beschrieben.

Nr.	$\delta(\text{P})/\text{ppm}$
2	–3,77
3	40,32
4	3,31
5	1,23
6	4,91
7	2,99

Tab. I. $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungen **2–7**.

Von Interesse war im folgenden die Umsetzung der Verbindungen **2** und **3** mit fluorierten Ketonen, da dieser Typ einer Additionsreaktion gut untersucht ist [6–10] und auf diesem Wege Aussagen über die Reaktivität von **2** und **3** erhalten werden sollten.

Die Umsetzung von **2** mit Hexafluoraceton und mit Trifluoracetophenon, sowie die Umsetzung von **3** mit Trifluoracetophenon lieferte bei milden Reaktionsbedingungen, in Anwesenheit katalytischer Mengen von Triethylamin, in guten Ausbeuten die Additionsprodukte **4–6** (gemäß Schema 1).

In allen drei Fällen wurde anhand der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten und im Fall von **4** zusätzlich durch die

Röntgenstrukturanalyse die Bildung einer P–O–(C)–Bindung und die Wanderung des Wasserstoffatoms vom Phosphor- an das Carbonyl-Kohlenstoffatom als Resultat der Additionsreaktion beobachtet. Die Entstehung der isomeren HO-Verbindungen unter Bildung einer P–C-Bindung und Wanderung des Wasserstoffatoms an das Carbonyl-Sauerstoffatom, wie z. B. in Lit. [6–9] beschrieben, wurde nicht beobachtet.

Die Umsetzung von **3** mit Hexafluoraceton führte gemäß Gl. (2) überraschenderweise nicht nur zu dem erwarteten Produkt **7**, sondern hauptsächlich zu Verbindung **4**. Das aus der Integration des ^1H -NMR-Spektrums abgeleitete Mengenverhältnis beider Verbindungen zueinander betrug 1:5 (**7**:**4**). Die Isolierung von Verbindung **7** gelang nicht.

Als Ursache für den ungewöhnlichen Reaktionsverlauf läßt sich vermuten, daß das im Überschuß eingesetzte Hexafluoraceton bei der langen Reaktionsdauer von 5 d einen Schwefel-Sauerstoff-Austausch am Phosphoratom verursachte. Das vermutlich entstandene Hexafluorothioaceton konnte nicht isoliert werden. Aus der Literatur ist der Fall eines Schwefel-Sauerstoff-Austausches an der Carbonylfunktion eines N,N'-Dimethyldiazaphosphetidinthions durch Hexafluoraceton bekannt [11, 12].

Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **4–7** sind in Tab. I aufgeführt.

Der Versuch, Verbindung **2** mit Methyl-*n*-butylketon umzusetzen, war nicht erfolgreich. Auch nach viertägigem Refluxieren des Reaktionsgemisches in Toluol in Anwesenheit katalytischer Mengen von Triethylamin wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch keinerlei Umsetzung beobachtet. Offen-

sichtlich ist die Reaktivität nicht-fluorierter Ketone für eine Additionsreaktion zu gering.

Von Verbindung **4** wurden durch Kristallisation aus Diethylether bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von **4**

Der Heterocyclus **4** (Abb. 1) zeigt eine schwach ausgeprägte Briefumschlagkonformation: Das Phosphoratom liegt $39,0\text{ pm}$ außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene. Bei dem vergleichbaren Ringsystem (2-N,N,N'-Trimethylethylendiamino-2-oxo-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^4 -phosphan-4,6-dion **8** [13]) ist für den entsprechenden Abstand mit $30,9\text{ pm}$ ein ähnlicher Wert zu verzeichnen. Das Ringsystem, mit Ausnahme des Phosphoratoms, ist annähernd planar; die Ringatome liegen $1,9$ (N1) bis $6,8\text{ pm}$ (N2) außerhalb der Ebene; **8** zeigt entsprechende Werte mit $0,2$ (N3') bis $3,6\text{ pm}$ (N2'). Das Phosphoratom besitzt verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie, die entsprechenden Winkel reichen von $102,5(1)$ [O4–P–N1] bis $117,3(1)^{\circ}$ [O3–P–N1]; vgl. den entsprechenden Bereich bei **8**: $99,4(1)$ [N1–P–N3] bis $113,7(1)^{\circ}$ [O3–P–N3]. Die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{C6}\cdots\text{O3}$ ($0,5-x, 0,5-y, 1-z$) ist mit folgenden Abständen zu beobachten: $\text{C6}\cdots\text{O3}$ 319 pm , $\text{H6}\cdots\text{O3}$ 228 pm , $\text{C6}-\text{H6}\cdots\text{O3}$ $152,3^{\circ}$.

Abb. 1. Das Molekül von Verbindung **4** im Kristall. Die Kugelradien sind willkürlich gewählt.

Tab. II. Kristalldaten für die Verbindung **4** bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Formel	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$
M_r	357,16
Kristallhabitus	farblose Nadel
Kristallgröße (mm)	$1,0 \times 0,35 \times 0,3$
Raumgruppe	$\text{C}2/c$
Gitterkonstanten	
a (pm)	1908,1(5)
b (pm)	723,8(2)
c (pm)	2194,1(6)
β ($^{\circ}$)	113,65(2)
V (nm^3)	2,776
Z	8
D_x (Mgm^{-3})	1,709
$F(000)$	1440
μ (mm^{-1})	0,29
$2\theta_{\text{max}}$ ($^{\circ}$)	50
Zahl der Reflexe	
gemessen	2747
unabhängig	2339
R_{int}	0,023
$R(F)$, beob. Daten	0,038
$wR(F^2)$, alle Daten	0,111
Zahl der Parameter	202
S	1,0
Max. Δ/σ	0,001
Max. $\Delta\rho$ ($\text{e pm}^{-3} \times 10^6$)	0,23

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung **4**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
P	3102,5(4)	1926,6(9)	4050,9(3)	30,3(3)
F(1)	4201,1(11)	3825(2)	5576,2(9)	59,7(11)
F(2)	4330,5(11)	2038(3)	6393,5(8)	61,9(12)
F(3)	5053,1(9)	1696(3)	5864,9(9)	55,6(9)
F(4)	3338,0(11)	-2249(2)	5090,4(10)	61,1(11)
F(5)	4546,3(10)	-1826(2)	5447,6(9)	54,2(10)
F(6)	3987,9(11)	-1542(3)	6114,7(8)	57,6(12)
O(1)	4219,4(12)	3186(4)	3024,2(11)	60,4(11)
O(2)	2726,6(13)	-1845(3)	2760,2(10)	53,9(12)
O(3)	2580,2(10)	2982(3)	4250,2(9)	41,0(9)
O(4)	3780,9(9)	1022(3)	4679,3(8)	34,9(9)
N(1)	3566,6(12)	3051(3)	3685,3(11)	35,7(11)
N(2)	3569,4(12)	526(4)	2994,5(10)	40,2(11)
N(3)	2713,5(12)	229(3)	3526,8(10)	35,6(11)
C(1)	3810,8(14)	2308(5)	3216,3(13)	41,4(13)
C(2)	2985,9(15)	-439(4)	3070,4(12)	38,6(14)
C(3)	3852(2)	4914(4)	3931(2)	55(2)
C(4)	3842(2)	-254(6)	2511,6(14)	60(2)
C(5)	2082(2)	-824(5)	3588,6(15)	55(2)
C(6)	3755,7(14)	810(4)	5311,9(11)	30,5(12)
C(7)	4347(2)	2095(4)	5794,5(13)	41,1(15)
C(8)	3915(2)	-1216(4)	5494,9(13)	38,8(14)

P–O(3)	145,5(2)	P–O(4)	160,4(2)
P–N(1)	163,1(2)	P–N(3)	164,3(2)
F(1)–C(7)	133,0(3)	F(2)–C(7)	132,8(3)
F(3)–C(7)	132,5(3)	F(4)–C(8)	133,3(3)
F(5)–C(8)	132,5(3)	F(6)–C(8)	133,1(3)
O(1)–C(1)	120,5(3)	O(2)–C(2)	121,4(3)
O(4)–C(6)	141,6(3)	N(1)–C(1)	139,6(4)
N(1)–C(3)	147,3(4)	N(2)–C(2)	138,0(4)
N(2)–C(1)	139,0(4)	N(2)–C(4)	146,7(4)
N(3)–C(2)	138,7(3)	N(3)–C(5)	147,7(4)
C(6)–C(7)	151,7(4)	C(6)–C(8)	151,8(4)
O(3)–P–O(4)	111,71(10)	O(3)–P–N(1)	117,28(12)
O(4)–P–N(1)	102,49(10)	O(3)–P–N(3)	115,56(11)
O(4)–P–N(3)	106,16(11)	N(1)–P–N(3)	102,17(11)
C(6)–O(4)–P	123,61(15)	C(1)–N(1)–C(3)	116,0(2)
C(1)–N(1)–P	125,3(2)	C(3)–N(1)–P	118,0(2)
C(2)–N(2)–C(1)	126,7(2)	C(2)–N(2)–C(4)	115,4(3)
C(1)–N(2)–C(4)	116,5(3)	C(2)–N(3)–C(5)	116,2(2)
C(2)–N(3)–P	124,8(2)	C(5)–N(3)–P	118,5(2)
O(1)–C(1)–N(2)	122,5(3)	O(1)–C(1)–N(1)	120,6(3)
N(2)–C(1)–N(1)	117,0(2)	O(2)–C(2)–N(2)	121,6(3)
O(2)–C(2)–N(3)	120,7(3)	N(2)–C(2)–N(3)	117,7(2)
O(4)–C(6)–C(7)	108,0(2)	O(4)–C(6)–C(8)	106,4(2)
C(7)–C(6)–C(8)	113,2(2)	F(3)–C(7)–F(2)	107,7(2)
F(3)–C(7)–F(1)	107,6(2)	F(2)–C(7)–F(1)	107,5(2)
F(3)–C(7)–C(6)	112,6(2)	F(2)–C(7)–C(6)	111,5(2)
F(1)–C(7)–C(6)	109,7(2)	F(5)–C(8)–F(6)	107,2(2)
F(5)–C(8)–F(4)	107,2(2)	F(6)–C(8)–F(4)	107,5(2)
F(5)–C(8)–C(6)	113,2(2)	F(6)–C(8)–C(6)	111,7(2)
F(4)–C(8)–C(6)	110,0(2)		

Tab. IV. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung **4**.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Experimente finden sich in Lit. [4].

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [14].

Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturvorschrift [1] synthetisiert. Das für die Hydrolysereaktion verwendete Wasser wurde über einen Ionenaustauscher demineralisiert. Schwefelwasserstoff, Trifluoracetophenon und Methyl-*n*-butylketon waren kommerziell erhältlich. Hexafluoracetone war ein Geschenk der Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan.

1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (**2**)

Zu einer Lösung von 22,36 g (0,10 mol) **1** in 150 ml Benzol wurden bei R.T. innerhalb 1 h 1,82 g (0,10 mol) H₂O getropft. Es wurde anschließend 4 h bei R.T. gerührt und darauf das Lösungs-

mittel und alle weiteren flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (25 °C; 0,10 mm Hg) abkondensiert. Der Rückstand wurde in 50 ml Diethylether aufgenommen und 4 h bei –30 °C aufbewahrt. Der gebildete Niederschlag von **2** wurde abfiltriert und im Vakuum (25 °C; 0,05 mm Hg) getrocknet. – Ausbeute: 18,96 g (93%), Fp.: 108 °C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,16 ppm (d, PNCH₃, ³J(HP) = 8,1 Hz), 3,18 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 7,61 ppm (d, P(O)H, ¹J(HP) = 664,2 Hz). – ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 29,75 ppm (d, PNCH₃, ²J(CP) = 6,3 Hz), 30,99 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 149,96 ppm (d, C(O), ²J(CP) = 5,2 Hz). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = –3,77 ppm (s). – MS: *m/z* (%) = 191 (80, [M]⁺), 163 (8, [M–C(O)]⁺), 143 (20, [M–P(O)H]⁺), 133 (10, [(O):PN(Me)C(O)N(Me)]⁺), 88 (80, [PN(Me)C(O)]⁺).

C₅H₁₀N₃O₃P (191,11)

Ber. C 31,42 H 5,27 N 21,99%,

Gef. C 30,71 H 5,49 N 21,14%.

1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (3)

Durch eine Lösung von 9,32 g (44,5 mmol) **1** in 200 ml Tetrahydrofuran wurde 12 h bei R.T. H₂S-Gas mit einer Geschwindigkeit von zwei Blasen/s geleitet. Nach beendetem Einleiten wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Das farblose flüssige Rohprodukt wurde in 30 ml Diethylether aufgenommen. Bei –20 °C kristallisierte eine geringe Menge an **2** aus (charakterisiert durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde **3** als farblose Flüssigkeit gewonnen. – Ausbeute: 7,74 g (84%), Fp.: –10 °C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,06 ppm (d, PNCH₃, ³J(HP) = 10,1 Hz), 3,15 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 8,31 ppm (d, P(S)H, ¹J(HP) = 603,1 Hz). – ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 30,41 ppm (d, PNCH₃, ²J(CP) = 7,7 Hz), 30,87 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 150,33 ppm (d, C(:O), ²J(CP) = 2,7 Hz). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 40,32 ppm (s). – MS: m/z (%) = 207 (30, [M]⁺), 174 (100, [M–S–H]⁺), 149 (10, [(S:)PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 117 (20, [PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 92 (10, [(S:)PN(Me)]⁺), 63 (10, [P(:S)]⁺), 60 (25, [PN(Me)]⁺).

C₅H₁₀N₃O₂PS (207,19)

Ber. C 28,99 H 4,87 N 20,28%,

Gef. C 29,08 H 5,16 N 20,24%.

Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (2) mit Hexafluoraceton: Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-2-[bis(trifluormethyl)-methoxy]-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (4)

In einem starkwandigen Glasrohr mit TEF-LON®-Hahn wurde eine Lösung von 1,60 g (8,0 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei –196 °C wurden 2,65 g (16,0 mmol) Hexafluoraceton aufkondensiert und das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf R.T. erwärmt. Es wurde anschließend 4 d bei R.T. gerührt, danach wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum (25 °C; 0,05 mm Hg) entfernt. Als Rückstand erhielt man 2,50 g **4** in Form eines farblosen Feststoffes, der aus Diethylether bei –20 °C umkristallisiert wurde. – Ausbeute: 2,10 g (70%), Fp.: 110 °C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,12 ppm (d, PNCH₃, ³J(HP) = 7,7 Hz), 3,31 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 5,26 ppm (m, POCH(CF₃)₂). – ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 29,11 ppm (d,

PNCH₃, ²J(CP) = 2,5 Hz), 31,47 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 71,60–72,41 ppm (m, POCH(CF₃)₂), 117,36 ppm (m, CF₃), 149,61 ppm (d, C(:O), ²J(CP) = 9,2 Hz). – ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = –77,47 ppm (s, CF₃). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,31 ppm (s). – MS: m/z (%) = 357 (42, [M]⁺), 190 (80, [M–OC(H)(CF₃)₂]⁺), 133 (100, [(O:)PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 57 (20 [N(Me)C(:O)]⁺).

C₈H₁₀F₆N₃O₄P (357,15)

Ber. C 26,90 H 2,82 N 11,76%,

Gef. C 26,12 H 2,95 N 11,20%.

Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (2) mit Trifluoracetophenon: Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-2-[(trifluormethylphenyl)-methoxy]-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (5)

Zu einem Gemisch aus 0,70 g (3,7 mmol) **2** und 1,93 g (11,1 mmol) Trifluoracetophenon wurden bei –20 °C unter Rühren 0,08 g Triethylamin als Katalysator gegeben. Es trat eine Erwärmung des Reaktionsgemisches ein, die nach ca. 30 min beendet war. Es wurde noch 15 h bei R.T. gerührt, darauf wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt (25 °C; 0,05 mm Hg). Man erhielt einen gelben festen Rückstand, der in einem Gemisch aus 30 ml Diethylether und 5 ml Dichlormethan gelöst wurde. Bei –20 °C schied sich **5** in Form farbloser Kristalle ab. – Ausbeute: 0,88 g (65%), Fp.: 144 °C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,13 ppm (d, PNCH₃, ³J(HP) = 7,3 Hz), 3,30 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 5,66 ppm (q, C(H)CF₃, ³J(HF) = 6,3 Hz), 7,15–7,55 ppm (m, C₆H₅). – ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 28,44 ppm (d, PNCH₃, ²J(CP) = 3,2 Hz), 31,27 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 76,11 ppm (s, PhC(H)CF₃), 119,70 ppm (d, POC(H)CF₃, ²J(CF) = 9,0 Hz), 128,06–135,46 ppm (m, C₆H₅), 149,89 ppm (d, C(:O), ²J(CP) = 9,3 Hz). – ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = –77,16 ppm (s). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 1,23 ppm (s). – MS: m/z (%) = 365 (5, [M]⁺), 346 (100, [M–F]⁺), 288 (5, [M–Ph]⁺), 231 (40, [M–Ph–C(:O)NMe]⁺), 190 (10, [M–OC(H)(CF₃)Ph]⁺), 159 (35, [F₃CC(H)Ph]⁺), 149 (20, [O(O:)PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 133 (10, [(O:)PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 77 (15, [Ph]⁺).

C₁₃H₁₅F₃N₃O₄P (365,25)

Ber. C 42,75 H 4,14 N 11,50%,

Gef. C 42,55 H 4,28 N 11,43%.

Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (3) mit Trifluoracetophenon: Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-2-[(trifluormethylphenyl)-methoxy]-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (6)

Zu einem Gemisch aus 0,71 g (3,4 mmol) **3** und 1,80 g (10,3 mmol) Trifluoracetophenon wurden 0,10 g (1,0 mmol) Triethylamin gegeben. Es wurde 2 d bei 70 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum (25 °C; 0,02 mm Hg) entfernt und der farblose viskose Rückstand in 20 ml Diethylether aufgenommen. Unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat bei –20 °C aufbewahrt. Nach 2 d erhielt man **6** in Form eines amorphen Niederschlags. – Ausbeute: 0,44 g (34%), Fp.: 79 °C.

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 3,04 ppm (d, PNCH₃, ³J(HP) = 10,2 Hz), 3,32 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 5,20 ppm (q, C(H)CF₃, ³J(HF) = 7,5 Hz), 7,30–7,45 ppm (m, C₆H₅). – ¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 31,11 ppm (d, PNCH₃, ²J(CP) = 3,1 Hz), 31,55 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 75,90 ppm (m, POC(H)CF₃), 120,82 ppm (m, CF₃), 150,23 ppm (d, C(:O), ²J(CP) = 2,5 Hz). – ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = –76,68 ppm (s). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 4,91 ppm (s). – MS: m/z (%) = 381 (5 [M]⁺), 362 (15, [M–F]⁺), 304, (2, [M–Ph]⁺), 247 (20, [M–Ph–N(Me)C(:O)]⁺), 222 (3, [M–F₃CC(H)Ph]⁺), 206 (30, [M–O(F₃C)C(H)Ph]⁺), 159 (10, F₃CC(H)Ph)⁺), 149 (100, [(S):PN(Me)C(:O)N(Me)]⁺), 120 (10, [(S):PN(Me)C(:O)]⁺), 92 (20, [(S):PNMe]⁺), 77 (10, [Ph]⁺).

C₁₃H₁₅F₃N₃O₃PS (381,34)

Ber. C 40,94 H 3,97 N 11,02%,

Gef. C 40,83 H 3,63 N 10,17%.

Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2-hydro-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (3) mit Hexafluoracetone: Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-2-[bis(trifluormethyl)methoxy]-1,3,5-triaza-2-thio-2 λ^4 -phosphinan-4,6-dion (7)

In einem starkwandigen Glasrohr mit TEF-LON®-Hahn wurden 1,00 g (4,8 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei –196 °C wurden 1,59 g (9,6 mmol) Hexafluoracetone aufkondensiert. Es wurde auf R.T. erwärmt und anschließend 5 d gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum (25 °C;

0,5 mm Hg) abkondensiert, der Rückstand in 30 ml Diethylether aufgenommen und 1 d bei –30 °C aufbewahrt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Man erhielt 0,9 g eines Gemisches aus **4** (charakterisiert durch ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie) und **7** im Verhältnis 5:1. Verbindung **7** konnte nur ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden.

¹H-NMR-Spektrum von **7** in CDCl₃: δ = 3,14 ppm (d, ³J(HP) = 7,1 Hz, PNCH₃), 3,30 ppm (s, (OC)₂NCH₃), 5,30 ppm (m, POC(H)CF₃). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ = 2,99 ppm (s). – MS: m/z (%) = 373 (0,4, [M]⁺), 304 (2, [M–CF₃]⁺), 222 (10, [M–CH(CF₃)₂]⁺), 63 (5, [PS]⁺).

7: C₈H₁₀F₆N₃O₃PS (373,24).

Kristallstrukturanalyse der Verbindung 4

Kristalldaten: siehe Tab. II.

Datensammlung und Reduktion: Der Kristall wurde auf den Goniometerkopf montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens R3-Diffraktometer mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–22° verfeinert. Die Intensitäten wurden im 2 θ -Bereich 6–50° gemessen (monochromatisierte Mo–K α -Strahlung). Weitere Einzelheiten siehe Tab. II.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Programmsysteme SHELXS-86 und SHELXL-92 wurden verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Atomkoordinaten sind in Tab. III, Bindungslängen und -winkel in Tab. IV zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter und Strukturparameter) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt. Dieses Material kann dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 400147 angefordert werden.

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.

- [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] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 443 (1993).
- [4] M. Farkens, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 853 (1993).
- [5] L. A. Hamilton und P. S. Landis, in G. M. Kosolapoff und L. Maier (Herausg.): *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 463; Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto (1972).
- [6] M. Well und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **72**, 171 (1992).
- [7] A. F. Janzen und R. Pollitt, *Can. J. Chem.* **48**, 1987 (1970).
- [8] A. F. Janzen und T. G. Smyrl, *Can. J. Chem.* **50**, 1205 (1972).
- [9] A. F. Janzen und O. C. Vaidya, *Can. J. Chem.* **51**, 1136 (1973).
- [10] M. Witt, K. S. Dhathathreyan und H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **30**, 223 (1986).
- [11] M. Gruber und R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.* **48**, 99 (1990).
- [12] M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **73**, 195 (1992).
- [13] I. Neda, T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [14] 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).