Über die Darstellung von P-Chlor-substituierten N,N′-Dimethylharnstoff-verbrückten Diphosphorverbindungen, deren Enthalogenierung mit Oxalsäurebis(trimethylsilylester) und anschließende Oxidation mit Tetrachlororthobenzochinon

Preparation of P-Chloro-Substituted N,N′-Dimethylurea-Bridged Diphosphorus Compounds, their Dehalogenation with Oxalic Acid Bis(trimethylsilyl) Ester and Subsequent Oxidation with Tetrachloro-*o*-benzoquinone

Roland Vogt und Reinhard Schmutzler*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 690–698 (1989); eingegangen am 5. Dezember 1988

N,N′-Dimethyl-N,N′-bis(trimethylsilyl)urea, N,N′-Dimethyl-N,N′-bisalkyl(chlorophosphino)urea, N,N′-Dimethyl-N,N′-bis(diphenylphosphino)urea, Oxalic Acid Bis(trimethylsilyl) Ester, Mixed Valence Diphosphorus Compounds

Reaction of N,N′-dimethyl-N,N′-bis(trimethylsilyl)urea (**1**) with dichlorophosphines, $RPCl_2$ (R = Et: **14**; R = Pr^i: **15**) has furnished the P-chloro-substituted acyclic diphosphorus compounds, **16** and **17**. In the analogous reaction of **1** with Ph_2PCl the corresponding bis(diphenylphosphino)-substituted derivative, **21** was formed. Dehalogenation of **11, 16** and **17** with oxalic acid bis(trimethylsilyl) ester, **22** has produced the mixed-valent cyclic λ^3P,λ^4P-diphosphorus compounds, **23–25** in almost quantitative yield. Oxidation of the λ^3P atom in **23–25** with tetrachloro-orthobenzoquinone, **26** has given rise to partial cleavage of the P–P bond, and only moderate yields of the products, **29, 31** and **32,** have been obtained. The characterization of the various compounds obtained rests, especially, on their ^1H and ^{31}P NMR spectra, and on a study of their mass spectral fragmentation pattern.

Einleitung

In der aus N,N′-Dimethylharnstoff und Phosphorpentachlorid leicht zugänglichen Verbindung, $Cl_3P(NMe)_2C(:O)$, und ihren Analogen haben Ulrich und Sayigh 1965 [1] einen neuartigen Typ einer zweiwertigen Substituentengruppe am pentakoordinierten (λ^5)-Phosphor eingeführt. In einer Reihe von Veröffentlichungen [2] wurden chemische und NMR-spektroskopische Studien an λ^5P-Derivaten zumeist mit dem symmetrischen N,N′-Dimethylharnstoff, $Me_3SiN(R)C(:O)N(R')SiMe_3$ (R = R′ = Me), zuweilen auch mit unsymmetrischen (R ≠ R′) diorganosubstituierten Harnstoffen beschrieben. In der Zwischenzeit sind auch aus anderen Arbeitskreisen Beiträge zu diesem Thema erschienen [3, 4]. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, daß die Reaktion von organosubstituierten Harnstoffen mit P(III)-Halogenverbindungen, insbesondere Chloriden, P–P-gebundene Diphosphorverbindungen mit Phosphoratomen in unterschiedlicher Oxidationsstufe und Koordinationszahl liefert. Durch Verklammerung der beiden Phosphoratome über Harnstoffbrücken wird die P–P-Bindung gefestigt.

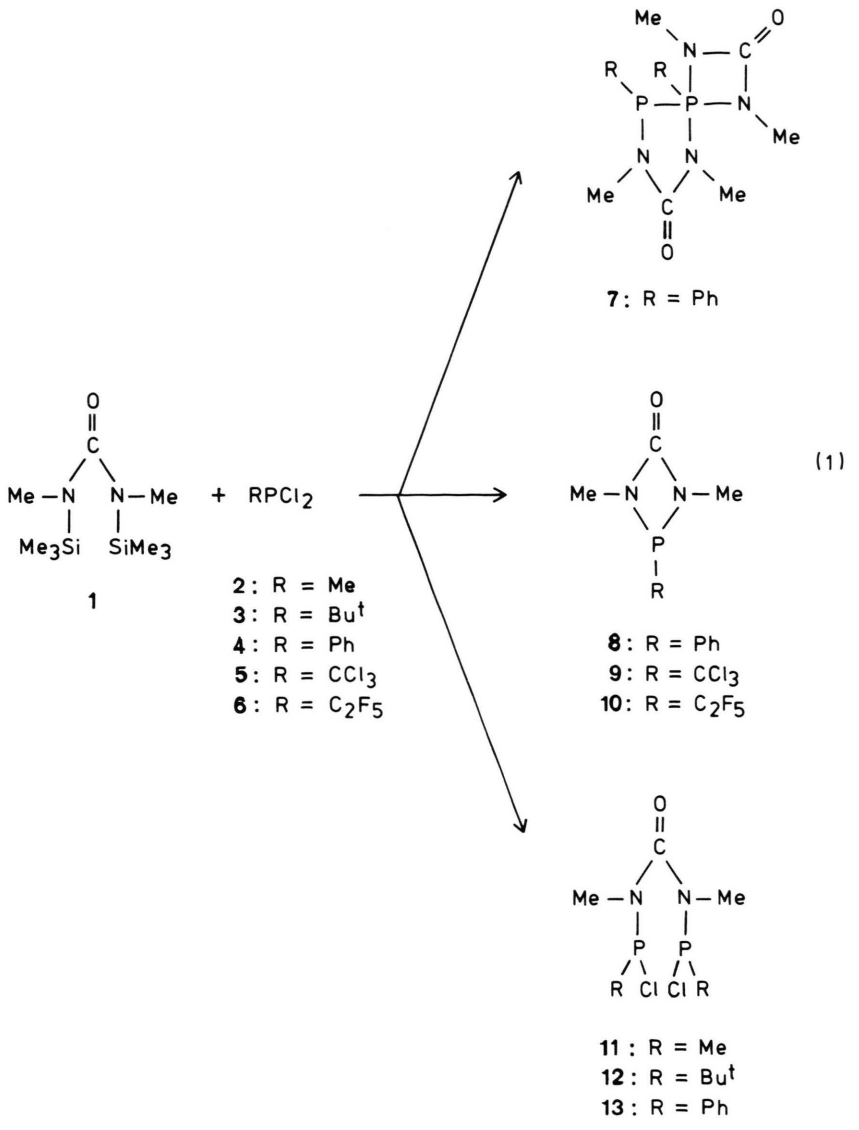
Die Umsetzung von N,N′-Dimethyl-N,N′-bis(trimethylsilyl)harnstoff **1** mit Dichlorphosphinen $RPCl_2$ liefert, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen und der Substituenten R am Dichlorphosphin, sehr verschiedene Reaktionsprodukte. Es können spirobicyclische λ^3P,λ^5P-Diphosphorverbindungen **7** sowie die Phosphadiazetidinone **8–10** gebildet werden [7, 8]. Nach einem dritten Reaktionsweg kommt es zur Bildung offenkettiger P-Chlor-substituierter symmetrischer Diphosphorverbindungen des Typs **11–13** (Gl. (1)). Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden vor einigen Jahren beschrieben [5, 6].

Ergebnisse und Diskussion

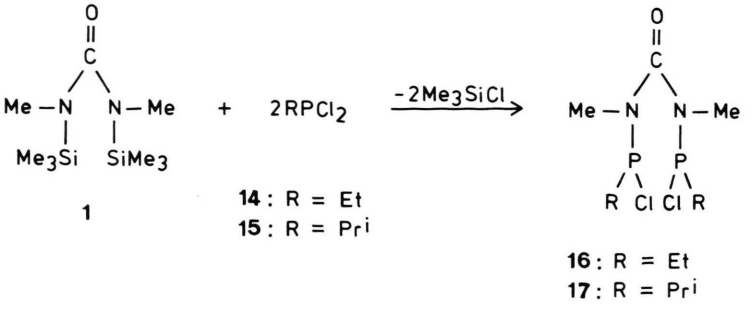
Die Umsetzung von $EtPCl_2$ bzw. Pr$^i PCl_2$ mit **1** liefert erwartungsgemäß die Diphosphorverbindungen **16** bzw. **17** als gut kristallisierbare, farblose Feststoffe (Gl. (2)).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0600–0690/$ 01.00/0


Me
N
C
O
R
R
P
P
N
Me
N
N
Me
Me
C
O
7: R = Ph
O
C
Me – N
N – Me
P
R
8: R = Ph
9: R = CCl3
10: R = C2F5
Me3Si
SiMe3
1
+ RPCl2
2: R = Me
3: R = But
4: R = Ph
5: R = CCl3
6: R = C2F5
Me – N
N – Me
P
P
R Cl Cl R
11: R = Me
12: R = But
13: R = Ph

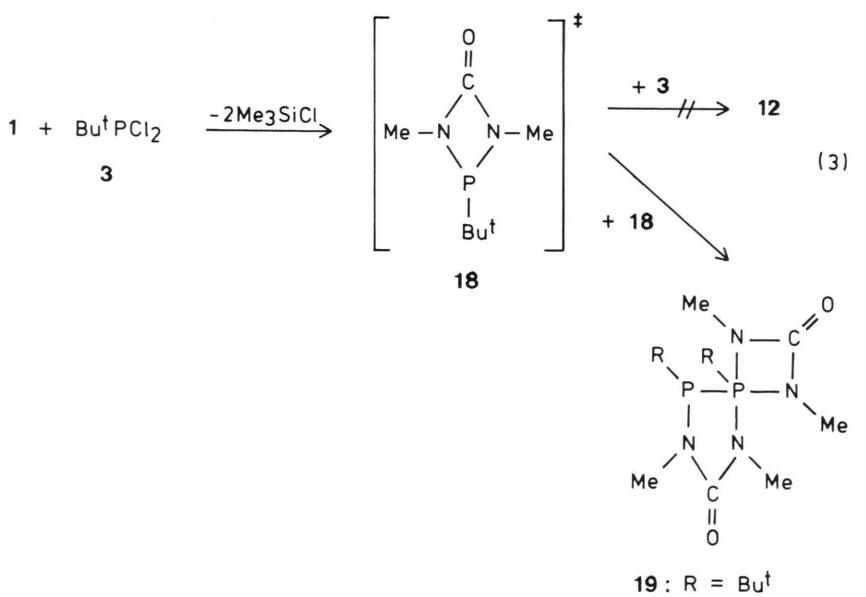
(1)


O
C
Me – N
N – Me
Me3Si
SiMe3
1
+ 2RPCl2
-2Me3SiCl
14: R = Et
15: R = Pri
P
P
R Cl Cl R
16: R = Et
17: R = Pri

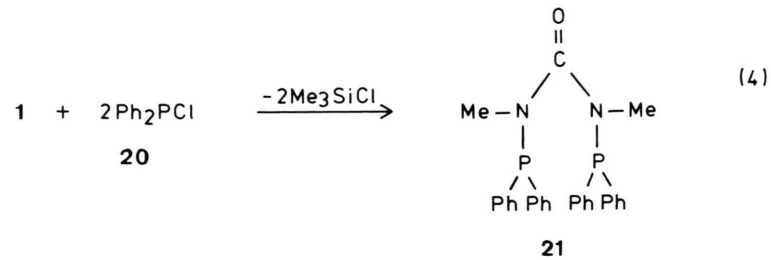
(2)

Beide Verbindungen sind aufgrund des Vorliegens von λ^3P bzw. von P-Halogen-Bindungen sehr reaktiv. Im Falle der sterisch wenig anspruchsvollen Alkylsubstituenten (R = Me [5] bzw. Et) müssen die Alkyldichlorphosphine in doppelt molarem Überschuß vorgelegt werden, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Bei den Nebenprodukten handelt es sich um die von Roesky [7] beschriebenen spirobicyclischen λ^3P,λ^5P-Diphosphorverbindungen vom Typ **7.** Der Einsatz eines Überschusses von Alkyldichlorphosphin ist kein Nachteil, da dieses aufgrund seiner Flüchtigkeit, zusammen mit dem Reaktionsprodukt Me_3SiCl, leicht abgetrennt werden kann. Mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten am Phosphor (R = Pr^i) können die Reaktanden in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden, ohne daß es zur Bildung von Nebenprodukten kommt. Bei weiterer Vergrößerung des Alkylsubstituenten in $RPCl_2$ (R = Bu^t) wurde, im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung [9], die Bildung der P-Chlor-substituierten Diphosphorverbindung **12** nur in sehr niedriger Ausbeute (*ca.* 5%) beobachtet. Die Reaktion verläuft über die in der Literatur [10] beschriebene Zwischenstufe eines Phosphadiazetidinons (allg. Formel Gl. (1)), die im Fall von R = Bu^t relativ langlebig ist, so daß sie ^{1}H- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (^{31}P-NMR: δ 123,5 ppm; ^{1}H-NMR: δ 2,8 ppm, d, ^3J(PH) 7 Hz, $NC\underline{H}_3$; δ 0,9 ppm, d, ^3J(PH) 13 Hz, $PC(C\underline{H}_3)_3$). Die Zwischenstufe reagiert anschließend nur zum Teil mit weiterem Bu^tPCl_2 zur Diphosphorverbindung **12.** Diese ist ^{31}P-NMR-spektroskopisch nachweisbar (2 Diastereomere; bei δ 141 und δ 145 ppm). Der Hauptanteil der gebildeten Phosphadiazetidinon-Zwischenstufe reagiert unter Einschiebung in eine P–N-Bindung mit sich selbst zur spirobicyclischen λ^3P,λ^5P-Diphosphorverbindung **19** ab [16] (Gl. (3)).

Dieses Ergebnis kann aus den NMR-spektroskopischen Daten durch Vergleich mit den Daten für ähnliche Verbindungen [7] geschlossen werden (λ^3P: d, δ 55,2 ppm, ^1J(PP) 219 Hz; λ^5P: d, δ 24,5 ppm, ^1J(PP) 219 Hz). Die Änderung der Reaktionsbedingungen führt in keinem Fall zu einer synthetisch nutzbaren Darstellung von **12** (R = Bu^t), offenbar wegen des großen Raumbedarfes der *tert*-Butylgruppe. Die *tert*-Butylgruppe erweist sich als so sperrig, daß ein zweites Äquivalent Bu^tPCl_2 nicht mit dem zunächst gebildeten Phosphadiazetidinon **18** zur offenkettigen P-Chlor-substituierten Diphosphorverbindung **12** reagieren kann. Der steigende Raumbedarf der Alkylsubstituenten zeigt sich in den NMR-spektroskopischen Befunden. Im ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Spektrum von **17** (R = Pr^i) sind zwei Diastereomere nachweisbar, wobei eine Form bevorzugt wird und im Gemisch zu einem höheren Anteil enthalten ist (Integralverhältnis 2,5:1). Bei R = Me bzw. Et werden keine Isomere gebildet, im ^{31}P-NMR-Spektrum wird nur ein Signal beobachtet.



(3)



(4)

Die Umsetzung von **1** mit Ph_2PCl liefert in hoher Ausbeute die Diphosphorverbindung **21** (Gl. (4)).

Hier können die Reaktanden in stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt werden, da das monofunktionelle Chlorphosphin **20** die Bildung von Nebenprodukten nicht zuläßt. Die gebildete Verbindung **21** ist wegen der Abwesenheit von reaktivem Halogen und der Abschirmung der Phosphoratome durch die Phenylsubstituenten sehr stabil und beständig gegen Lufteinwirkung. Die Verbindungen **16, 17** und **21** zeigen als gemeinsames Merkmal im ^{1}H-NMR-Spektrum das Auftreten eines Pseudotripletts für die Methylgruppen am Stickstoffatom. Die Beobachtung eines derartigen Spinsystems höherer Ordnung ($AA'X_3X'_3$) bedeutet, daß eine große Kopplungskonstante $^4J(PP)$ vorliegen muß. Die „Pseudotripletts" treten in $(AX_n)_2$-Spinsystemen dann auf, wenn die Bedingung $L = [J(AX) - J(AX')] \ll J(AA')$ ($A = A' = P; X = X' = H$) erfüllt ist [11].

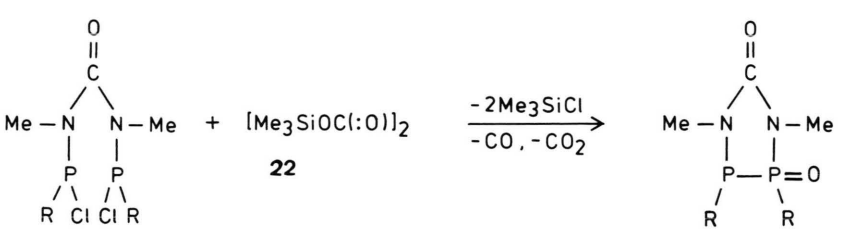
Die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Daten sind vergleichbar mit denen ähnlicher Verbindungen [5, 10]. Die Vergrößerung des Alkylrestes R am Phosphor bewirkt aufgrund des sich verstärkenden elektronenschiebenden Effektes eine geringe Verschiebung des δ_P-Wertes zu tieferem Feld.

Darstellung der cyclischen λ^3P,λ^4P-Diphosphorverbindungen **23–25** *durch Enthalogenierung der P-Chlor-substituierten Diphosphorverbindungen* **11, 16** *und* **17** *mit Oxalsäurebis(trimethylsilylester)* **22**

Über die Eigenschaften von **22** ist nur wenig bekannt [12]. In der Literatur wurde bislang nur die Enthalogenierungsreaktion von **13** mit **22** beschrieben [6, 10]. Dort wird ein möglicher Reaktionsmechanismus diskutiert.

Als weitere Beispiele für diesen Reaktionstypus wurden die P-Chlor-substituierten Diphosphorverbindungen (**11:** R = Me; **16:** R = Et; **17:** R = Pr^i) mit **22** umgesetzt. Durch Zutropfen einer Lösung von **22** in Dichlormethan zu **11, 16** und **17** im Molverhältnis 1:1 konnten die unsymmetrischen cyclischen Diphosphorverbindungen **23–25** erhalten werden. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur quantitativ. Die Isolierung der Reaktionsprodukte **23–25** ist ohne Schwierigkeiten möglich, da nur leichtflüchtige Nebenprodukte (Me_3SiCl, CO, CO_2) gebildet werden.

Die Reaktion verläuft in allen drei Fällen nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus [10] erwartungsgemäß ab. Die erhaltenen Produkte sind unter Normalbedingungen fest (R = Me) bzw. Öle (R = Et, Pr^i). Die Enthalogenierung verläuft stets



11: R = Me
16: R = Et
17: R = Pr^i

23: R = Me
24: R = Et
25: R = Pr^i

(5)

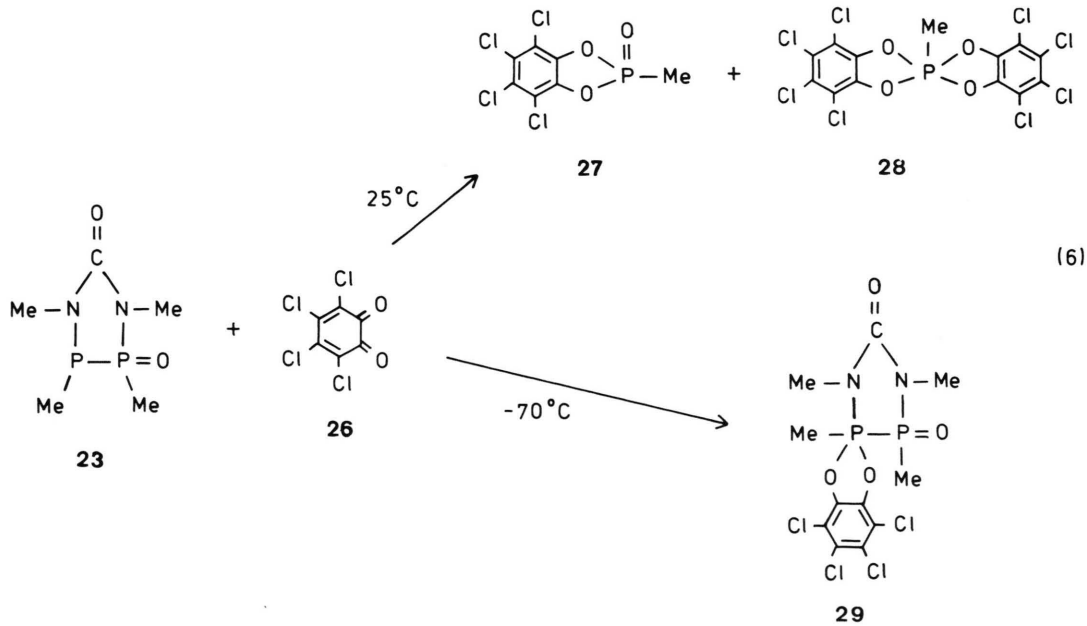
unter Oxidation des einen Phosphoratoms, in keinem Fall konnte die Bildung eines symmetrischen λ^3P,λ^3P-Diphosphins nachgewiesen werden, wie sie bei der Enthalogenierung von **11** mit unedlen Metallen oder n-Bu_3P [5] beobachtet wurde. Die Bildung von unsymmetrisch substituierten, cyclischen λ^3P,λ^4P-Diphosphorverbindungen in nahezu quantitativer Ausbeute durch Enthalogenierung der P-Chlor-substituierten Diphosphorverbindungen mit **22** setzt die Verklammerung der beiden Phosphoratome durch eine Harnstoffbrücke voraus. Dadurch ist eine räumliche Nähe der Phosphoratome gegeben, die günstige Voraussetzungen für den diskutierten Reaktionsablauf schafft. Wie weitergehende Untersuchungen zeigten, führte die Enthalogenierung von einkernigen Chlorphosphinen des Typs $RPCl_2$ und R_2PCl (R = Alkyl, Aryl, Et_2N) mit **22** stets zu kompliziert zusammengesetzten, uneinheitlichen Stoffgemischen.

Die Verbindungen **23–25** sind von hoher Stabilität. In ihren Massenspektren tritt das Molekülion in hoher Intensität und im Falle von **24** als Basis-Ion auf. Die Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die ^{31}P-NMR-Daten entsprechen den Erwartungen, es werden jeweils zwei Dubletts beobachtet, die auf die direkte Kopplung der unterschiedlich substituierten P-Atome zurückzuführen sind. Der δ_P-Wert verschiebt sich mit Vergrößerung des Alkylsubstituenten R am Phosphor geringfügig zu tieferem Feld, die Kopplungskonstante $^1J(PP)$ vergrößert sich bei Verlängerung des Alkylrestes um ein Kohlenstoffatom jeweils um etwa 13 bis 14 Hz.

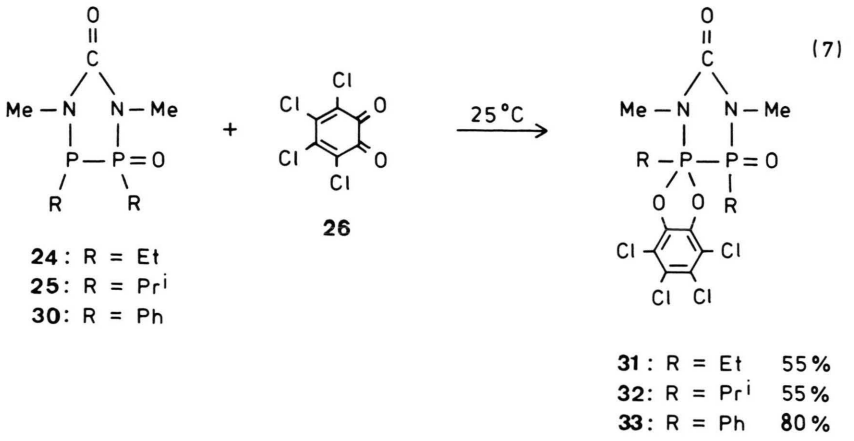
Oxidation der cyclischen λ^3P,λ^4P-Diphosphorverbindungen **23–25** *mit Tetrachlororthobenzochinon* **26**

Tetrachlororthobenzochinon ist ein kräftiges Oxidationsmittel und reagiert leicht mit dreifach koordiniertem Phosphor unter Erhöhung der Koordinationszahl auf fünf. Die Reaktion kann visuell leicht verfolgt werden, denn es tritt bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes Entfärbung ein. Die Additionsprodukte sind, bedingt durch ihre relative Schwerlöslichkeit, leicht isolierbar. Die Oxidation von 1,3-Dimethyl-1,3-diaza-4,5-diphenyl-4λ^3,5λ^4-diphosphacyclopentan-2-on-5-oxid **30** mit **26** ist bereits beschrieben worden [6, 10], wobei bei Raumtemperatur das Produkt **33** ohne P–P-Bindungsbruch in hoher Ausbeute gebildet wurde.

In dieser Arbeit wurde das Verhalten der entsprechenden alkylsubstituierten λ^3P,λ^4P-Diphosphorverbindungen (R = Me, Et, Pr^i) gegenüber **26** untersucht. Die Oxidation der methylsubstituierten Verbindung **23** verlief bei Raumtemperatur völlig anders als erwartet. **29** wurde nicht gebildet. Es erfolgte die Spaltung der P–P-Bindung und damit die Zerstörung der Ringstruktur, der Harnstoffrest wurde ab-



(6)



24: R = Et
25: R = Pr^i
30: R = Ph

26

(7)

31: R = Et 55%
32: R = Pr^i 55%
33: R = Ph 80%

gespalten. Die Endprodukte der Umsetzung waren der λ^4P-Ester **27** sowie das Spirophosphoran **28,** die NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Erst bei tiefen Temperaturen war die Darstellung von **29** in mäßiger Ausbeute möglich. Auch wenn die Umsetzung bei −70 °C durchgeführt wurde, kam es zur Bildung von Spaltprodukten in erheblichem Umfang.

Die Oxidation von **24** und **25** (R = Et bzw. Pr^i) mit **26** bei Raumtemperatur lieferte, im Gegensatz zur methylsubstituierten Verbindung **23,** die erwarteten Additionsprodukte **31** und **32** in mäßiger Ausbeute.

Ein Teil der Ausgangsverbindungen wurde, ebenfalls unter P–P-Bindungsbruch, zu verschiedenen Bruchstücken abgebaut. Insgesamt zeigte sich, daß die alkylsubstituierten Verbindungen gegenüber dem oxidativen Angriff von **26** viel weniger beständig sind als die analoge, am Phosphor phenylsubstituierte Verbindung **30.**

Im ^{31}P-NMR-Spektrum zeigen die alkylsubstituierten Verbindungen bei Vergrößerung des Alkylrestes am Phosphoratom eine leichte Verschiebung des δ_P-Wertes zu tieferem Feld. Auffällig ist die starke Abnahme der Kopplungskonstanten ^1J(PP) von 325 Hz (R = Me) auf 233,5 Hz (R = Pr^i).

Im Massenspektrum wurden die Molekülionen von **29** und **31** mit dem charakteristischen Isotopenmuster für vier Chloratome pro Molekül nur in sehr geringer Intensität beobachtet. Bei **32** wurde kein Molekülion beobachtet. Offensichtlich tritt die Abspaltung eines Isopropylrestes (m/e = 43) in den Vordergrund, so daß als schwerstes Ion ein um 43 Masseneinheiten leichteres Fragment beobachtet wird.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen durchgeführt. Lösungsmittel waren nach Standardmethoden [13] getrocknet.

NMR-Spektren: Geräte JNMC 60 HL der Firma JEOL, AC-200 und AM-400 der Firma Bruker. Als Referenzsubstanzen dienten für ^{1}H Si(CH$_3$)$_4$ (int.) und für ^{31}P 85% H$_3$PO$_4$ (ext.). Verschiebungswerte zu höherem Feld sind mit negativem, solche zu niedrigerem Feld mit positivem Vorzeichen angegeben. Massenspektren: Finnigan MAT 8430 bei 70 eV. Ausgangsverbindungen: N,N′-Dimethyl-N,N′-bis-(trimethylsilyl)harnstoff [14]; 3,5-Dimethyl-3,5-diaza-2,6-dichlor-2,6-diphosphaheptan-4-on [5]; Oxalsäurebis(trimethylsilylester) [12]; Methyl- und Ethyldichlorphosphin, HOECHST AG Werk Knapsack; *iso*-Propyldichlorphosphin und *tert*-Butyldichlorphosphin [15]; Tetrachlor-*ortho*-benzochinon, Fa. EGA, Steinheim.

Umsetzung von [Me$_3$SiN(Me)]$_2$C(:O) (**1**) *mit EtPCl$_2$* (**14**)*: Darstellung von [Cl(Et)PN(Me)]$_2$C(:O)* (**16**)

Einer Lösung von 56,3 g (0,43 mol) **14** in 100 ml Dichlormethan wurden 21,9 g (0,11 mol) **1,** gelöst in 20 ml Dichlormethan im Verlauf von 2 h bei R.T. tropfenweise zugesetzt. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen der flüchtigen Produkte wurde der verbleibende Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 19,5 g (64%) **16** als farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Kristalle erhalten.

$C_7H_{16}Cl_2N_2OP_2$ (277,06)

Gef.	C 30,42	H 5,86	Cl 24,52	P 21,54,
Ber.	C 30,45	H 5,82	Cl 25,59	P 22,36.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): NC$\underline{H}_3$, „t", δ 2,97, N(PH) 5,66 Hz; PC$\underline{H}_2$CH$_3$, m, δ 2,20; PCH$_2$C$\underline{H}_3$, m, δ 1,18. ^{31}P($CDCl_3$): δ 129,7. MS: 222 [M^+−2Cl−H+O] (100%); 95 [EtPCl]$^+$ (30%); 60 [PNMe]$^+$ (52%).

Umsetzung von [$Me_3SiN(Me)]_2C(:O)$ (**1**) *mit Pr^iPCl_2* (**15**)*: Darstellung von [$Cl(Pr^i)PN(Me)]_2C(:O)$* (**17**)

Zu einer Lösung von 30,4 g (0,21 mol) **15** in 50 ml Dichlormethan wurden 13 g (0,056 mol) **1,** gelöst in 25 ml Dichlormethan, innerhalb von 2 h bei R.T. zugetropft. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen flüchtiger Anteile i.V. wurde der Rückstand aus Dichlormethan/Ether 2:1 umkristallisiert. Es wurden 11,8 g (69%) **17** als farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Kristalle erhalten.

$C_9H_{20}Cl_2N_2OP_2$ (305,12)
Gef. C 35,42 H 6,64 P 20,11,
Ber. C 35,43 H 6,61 P 20,30.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): NC$\underline{H}_3$, „t", δ 2,92, N(PH) 3,48 Hz, Isomer a; NC$\underline{H}_3$, „t", δ 2,96, N(PH) 5,16 Hz, Isomer b; PC$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$, m, δ 2,39; PCH(C$\underline{H}_3$)$_2$, m, δ 1,20. ^{31}P($CDCl_3$): δ 140,78, Isomer a; δ 138,89, Isomer b. MS: 269/271 [M^+−Cl] (4%); 208 [M^+−2Cl+O−C_3H_6] (100%); 60 [PNMe]$^+$ (48%).

Umsetzung von [$Me_3SiN(Me)]_2C(:O)$ (**1**) *mit Ph_2PCl* (**20**)*: Darstellung von [$Ph_2PN(Me)]_2C(:O)$* (**21**)

Zu einer Lösung von 9,5 g (43,2 mmol) **20** in 5 ml Dichlormethan wurden 5 g (21,6 mmol) **1,** gelöst in 10 ml Dichlormethan, innerhalb von 3 h bei R.T. getropft. Nach 5 h Rühren wurden flüchtige Anteile i. V. entfernt, der feste Rückstand mit Ether gewaschen und mittels einer Umkehrfritte abgetrennt. Es wurden 7,5 g (76%) **21** erhalten.

$C_{27}H_{26}N_2OP_2$ (456,46)
Gef. C 69,60 H 5,74 N 5,96,
Ber. C 71,05 H 5,74 N 6,14.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): PC$_6\underline{H}_5$, m, δ 7,48, 7,40; NC$\underline{H}_3$, „t", δ 2,73, N(PH) 2,16 Hz. ^{31}P($CDCl_3$): δ 52,3. MS: 456 [M]$^+$ (3%); 108 [PhP]$^+$ (100%); 88 [PNMeCO]$^+$ (40%).

Umsetzung von [$Cl(Me)PN(Me)]_2C(:O)$ (**11**) *mit [$Me_3SiOC(:O)]_2$* (**22**)*: Darstellung von* **23**

Einer Lösung von 3 g (12,1 mmol) **11** in 15 ml Dichlormethan wurden 2,82 g (12,1 mmol) **22,** gelöst in 15 ml Dichlormethan, im Verlauf von 2 h bei R.T. tropfenweise zugesetzt. Es erfolgte lebhafte Gasentwicklung. Flüchtige Produkte wurden i.V. entfernt. Umkristallisation des Rückstandes aus Dichlormethan lieferte 2 g (85%) **23.**

$C_5H_{12}N_2O_2P_2$ (194,10)
Gef. C 30,20 H 6,45 N 14,10,
Ber. C 30,93 H 6,19 N 14,43.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): λ^4PNC$\underline{H}_3$, m, δ 3,02; PNC$\underline{H}_3$, s, δ 3,00; λ^4PC$\underline{H}_3$, dd, δ 1,89, ^2J(PH) 13,2 HZ, ^3J(PH) 6,2 Hz; PC$\underline{H}_3$, dd, δ 1,52, ^2J(PH) 14,95 Hz, ^3J(PH) 6,2 Hz. ^{31}P($CDCl_3$): λ^3P, d, δ 42,79, ^1J(PP) 173 Hz; λ^4P, d, δ 8,23, ^1J(PP) 173 Hz. MS: 194 [M]$^+$ (89%); 122 [M^+−MeNCO−Me] (100%); 60 [PNMe]$^+$ (72%).

Umsetzung von [$Cl(Et)PN(Me)]_2C(:O)$ (**16**) *mit [$Me_3SiOC(:O)]_2$* (**22**)*: Darstellung von* **24**

Zu einer Lösung von 2,12 g (7,68 mmol) **16** in 15 ml Dichlormethan wurden 1,8 g (7,68 mmol) **22,** gelöst in 15 ml Dichlormethan, innerhalb 1 h getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurden flüchtige Anteile i.V. entfernt. Es wurden 1,42 g (83%) **24** als farbloses Öl erhalten.

$C_7H_{16}N_2O_2P_2$ (222,16)
Gef. C 38,03 H 7,65 N 12,24,
Ber. C 37,85 H 7,26 N 12,61.

NMR-Spektren: ^{1}H{^{31}P}(CH_2Cl_2): λ^4PNC$\underline{H}_3$, s, δ 2,99; PNC$\underline{H}_3$, s, δ 2,91; C$\underline{H}_2$CH$_3$, m, δ 2,05; CH$_2$C$\underline{H}_3$, m, δ 1,18. ^{31}P($CDCl_3$): λ^3P, d, δ 49,12, ^1J(PP) 187,5 Hz; λ^4P, d, δ 11,33, ^1J(PP) 187,5 Hz. MS: 222 [M]$^+$ (100%); 194 [M^+−C_2H_4] (36%); 60 [PNMe]$^+$ (13%).

Umsetzung von [$Cl(Pr^i)PN(Me)]_2C(:O)$ (**17**) *mit [$Me_3SiOC(:O)]_2$* (**22**)*: Darstellung von* **25**

Zu einer Lösung von 3,95 g (12,95 mmol) **17** in 10 ml Dichlormethan wurden 3,03 g (12,95 mmol) **22,** gelöst in 15 ml Dichlormethan, innerhalb 1 h getropft. Flüchtige Anteile wurden i.V. entfernt, das Rohprodukt wurde mit 10 ml Petrolether (30/40) gewaschen. Es wurden 2,91 g (90%) **25** als leicht bewegliches, wasserklares Öl erhalten.

$C_9H_{20}N_2O_2P_2$ (250,21)
Gef. C 43,76 H 9,08 N 11,05,
Ber. C 43,20 H 8,06 N 11,20.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): λ^4PNC$\underline{H}_3$, dd, δ 2,97, ^3J(PH) 8,8 Hz, ^4J(PH) 1,0 Hz; PNC$\underline{H}_3$, d, δ 2,90, ^3J(PH) 5,96 Hz; λ^4PC$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$, m, δ 2,40; PC$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$, m, δ 2,25; PCH(C$\underline{H}_3$)$_2$, m, δ 1,12. ^{31}P($CDCl_3$): λ^3P, d, δ 54,23, ^1J(PP) 200 Hz; λ^4P, d, δ 13,10, ^1J(PP) 200 Hz. MS: 250 [M]$^+$ (29%); 208 [M^+−C_3H_6] (100%); 166 [M^+−2C_3H_6] (22%); 60 [PNMe]$^+$ (91%).

Umsetzung von **23** *mit* **26**: *Darstellung von* **29**

Zu einer Suspension von 5,7 g (29,38 mmol) **23** in 35 ml Dichlormethan wurde die Lösung von 7,23 g (29,38 mmol) **26** in 40 ml Dichlormethan innerhalb von 5 h bei −70 °C getropft. Nach Aufwärmen auf R.T. wurden flüchtige Anteile i. V. entfernt und der feste Rückstand mit 75 ml Ether versetzt. Dabei entstand eine Suspension. Der erhaltene Feststoff wurde mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Ether gewaschen. Es wurden 6 g (46%) **29** erhalten.

$C_{11}H_{12}Cl_4N_2O_4P_2$ (439,98)
Gef. C 29,18 H 2,85 N 6,24,
Ber. C 30,03 H 2,75 N 6,37.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): λ^5PNC$\underline{H}_3$, dd, δ 3,15, ^3J(PH) 10,9 Hz, ^4J(PH) 1,2 Hz; λ^4PNC$\underline{H}_3$, dd, δ 3,10, ^3J(PH) 13,4 Hz, ^4J(PH) 1,2 Hz; λ^5PC$\underline{H}_3$, dd, δ 2,14, ^2J(PH) 26,4 Hz, ^3J(PH) 7,9 Hz; λ^4PC$\underline{H}_3$, dd, δ 1,96, ^2J(PH) 28,7 Hz, ^3J(PH) 8,3 Hz. ^{31}P($CDCl_3$): λ^4P, d, δ 32,24, ^1J(PP) 325 Hz; λ^5P, d, δ −22,89, ^1J(PP) 325 Hz. MS: 440 $[M]^+$ (0,1%); 425 $[M^+-CH_3]$ (6%); 378 $[M^+-P(:O)CH_3]$ (11%); 308 $[M^+-P(:O)CH_3-MeN=C=NMe]$ (100%); 277 $[P(C_6Cl_4O_2)]^+$ (40%); 70 $[MeN=C=NMe]^+$ (62%); 60 $[PNMe]^+$ (68%); 47 $[PO]^+$ (50%).

Umsetzung von **24** *mit* **26**: *Darstellung von* **31**

Zu einer Lösung von 3,03 g (13,67 mmol) **24** in 10 ml Dichlormethan wurden 3,36 g (13,67 mmol) **26,** gelöst in 15 ml Dichlormethan, so langsam getropft, daß der nächste Tropfen erst nach Entfärbung der Reaktionslösung zugegeben wurde (Gesamtzeit *ca.* 2 h). Nach Einengen auf das halbe Volumen der Lösung fiel ein Feststoff aus, die Fällung wurde durch Zugabe von 15 ml Ether vervollständigt. Der Feststoff wurde abgetrennt und mit Ether gewaschen. Es wurden 3,5 g (55%) **31** erhalten.

$C_{13}H_{16}Cl_4N_4O_4P_2$ (468,03)
Gef. C 32,70 H 3,56 N 6,06,
Ber. C 33,36 H 3,45 N 5,98.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): λ^5PNC$\underline{H}_3$, d, δ 3,15, ^3J(PH) 4,75 Hz; λ^4PNC$\underline{H}_3$, d, δ 3,07, ^3J(PH) 6,32 Hz; λ^5PC$\underline{H}_2$CH$_3$, m, δ 2,42; λ^4PC$\underline{H}_2$CH$_3$, m, δ 2,19; λ^5PCH$_2$C$\underline{H}_3$, dt, δ 1,23, ^3J(PH) 24,7 Hz; λ^4PCH$_2$C$\underline{H}_3$, dt, δ 1,06, ^3J(PH) 23,2 Hz. ^{31}P($CDCl_3$): λ^4P, d, δ 40,14, ^1J(PP) 283 Hz; λ^5P, d, δ −17,82, ^1J(PP) 283 Hz. MS: 467 $[M]^+$ (0,5%); 438 $[M^+-C_2H_5]$ (12%); 322 $[P(:O)(C_6Cl_4O_2)Et]^+$ (100%); 248 $[C_6Cl_4O_2]^+$ (60%); 220 $[M^+-C_6Cl_4O_2]$ (56%).

Umsetzung von **25** *mit* **26**: *Darstellung von* **32**

Zu einer Lösung von 3,22 g (12,87 mmol) **25** in 10 ml Ether wurde eine Lösung von 3,17 g (12,87 mmol) **26** in 45 ml Ether bei 0 °C innerhalb von 2,5 h getropft. Nach Zutropfen der halben Menge **26** begann das Reaktionsprodukt auszufallen. Nach 12 h Rühren bei R.T. wurde der gebildete Feststoff abgefrittet und mit 30 ml Ether und 20 ml Petrolether (30/40) gewaschen. Es wurden 3,5 g (55%) **32** erhalten.

$C_{15}H_{20}Cl_4N_2O_4P_2$ (496,09)
Gef. C 35,92 H 3,88 N 5,32,
Ber. C 36,32 H 4,06 N 5,65.

NMR-Spektren: ^{1}H($CDCl_3$): λ^5PNC$\underline{H}_3$, d, δ 3,21, ^3J(PH) 3,68 Hz; λ^4PNC$\underline{H}_3$, d, δ 3,08, ^3J(PH) 5,60 Hz; λ^5PC$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$, m, δ 3,03; λ^4PC$\underline{H}$(CH$_3$)$_2$, m, δ 2,56; λ^5PCH(C$\underline{H}_3$)$_2$, m, δ 1,31; λ^4PCH(C$\underline{H}_3$)$_2$, m, δ 1,17. ^{31}P($CDCl_3$): λ^4P, d, δ 43,86, ^1J(PP) 233,5 Hz; λ^5P, d, δ −11,32, ^1J(PP) 233,5 Hz. MS: 453 $[M^+-C_3H_7^+]$ (10%); 383 $[M^+-C_3H_7^+-MeN=C=NMe]$ (5%); 117 $[(dmh)P]^+$ (100%); 60 $[PNMe]^+$ (88%); 43 $[C_3H_7]^+$ (42%).

Wir danken den Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

[1] a) H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **74,** 647 (1962);
b) H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. **30,** 2779 (1965).
[2] a) M. A. Baldwin, A. G. Loudon, A. Maccoll, R. E. Dunmur, R. Schmutzler und I. K. Gregor, Org. Mass. Spectrom. **2,** 765 (1969);
b) R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler und D. Gagnaire, Z. Naturforsch. **25b,** 903 (1970);
c) R. E. Dunmur und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. (A) **1971,** 1289;
d) R. K. Harris, J. R. Woplin, R. E. Dunmur, M. Murray und R. Schmutzler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76,** 44 (1972);
e) O. Schlak, R. Schmutzler, R. K. Harris, E. M. McVicker und M. I. M. Wazeer, Phosphorus Sulfur **10,** 87 (1981);
f) A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, U. Wermuth und R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc. **106,** 7065 (1984);
g) H.-M. Schiebel, R. Schmutzler, D. Schomburg und U. Wermuth, Z. Naturforsch. **38b,** 702 (1983);
h) D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst und R. Schmutzler, Angew. Chem. **97,** 971 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24,** 975 (1985);
i) D. Schomburg, U. Wermuth und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **41b,** 207 (1986);
j) J.-P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, M. Mulliez und R. Schmutzler, Phosphorus Sulfur **18,** 221
[3] H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **112,** 1365 (1979).
[4] H. W. Roesky, U. Scholz, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **121,** 1681 (1988).
[5] N. Weferling, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, Liebigs Ann. Chem. **1982,** 167.
[6] G. Bettermann, H. Buhl, R. Schmutzler, D. Schomburg und U. Wermuth, Phosphorus Sulfur **18,** 77 (1983).
[7] H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **113,** 1847 (1980).
[8] G. Bettermann, Dissertation, Technische Universität, Braunschweig (1986).
[9] G. Bettermann und R. Schmutzler, unveröffentlichte Ergebnisse.
[10] G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl und U. Thewalt, Polyhedron **6,** 1823 (1987).
[11] R. K. Harris, Can. J. Chem. **42,** 2275 (1964).
[12] G. Schott und G. Henneberg, Z. Anorg. Allg. Chem. **323,** 228 (1963).
[13] Autorenkollektiv, „Organikum", Nachdruck der 15. Aufl., S. 783ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977).
[14] J. F. Klebe, J. B. Bush (Jr.) und J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc. **86,** 4400 (1964).
[15] M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth. **14,** 4 (1973).
[16] H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick, A. H. Cowley und S. K. Mehrota, Inorg. Chem. **1981,** 20, 2910.