

Zur Chemie der 1,3,5-Triaza-2-phosphorinan-4,6-dione. Teil VII⁺. Über die Synthese von 2-Methoxy- und 2-Trimethylsiloxy-1,3,5-trimethyl- 1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dion sowie 2-Chlor-1,3,5-trimethyl- 1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dion

Chemistry of the 1,3,5-Triaza-2-phosphorinan-4,6-diones. Part VII.

Synthesis of 2-Methoxy- and 2-Trimethylsiloxy-1,3,5-trimethyl-
1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dione and 2-Chloro-1,3,5-trimethyl-
1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dione

Ion Neda, Michael Farkens, Reinhard Schmutzler*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 165–170 (1994); eingegangen am 27. Oktober 1993

1,3,5-Trimethyl-substituted 1,3,5-Triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-diones,
1,3,5-Triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-diones, NMR Spectra, Mass Spectra

The reactions of 1,3,5-trimethylbiuret with methyldichlorophosphite, and of 2-chloro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dione **1** with methanol or methoxytrimethylsilane furnished the methoxy-substituted triazaphosphorinan-dione **3**. In the reaction of 2-hydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dione **2** with diethylaminotrimethylsilane the corresponding trimethylsiloxy-substituted triazaphosphorinan-dione **4** was formed. The reactions of **3** and **4** with sulphuryl chloride gave 2-chloro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dione **5**, whose synthesis via another route was described previously [7]. In the reaction of **1** with **4** the $\lambda^3\text{P}-\text{O}-\lambda^3\text{P}$ -bridged compound **6** and trimethylchlorosilane were formed. Condensation reactions of the $\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ compound **5** with 2-chloroethylamine hydrochloride and bis(2-chloroethyl)amine hydrochloride in the presence of triethylamine furnished the amide derivatives **7** and **8**. Compounds **3–5**, **7** and **8** were characterized via their ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR and mass spectra, compound **6** was characterized from its ^1H and ^{31}P NMR spectra only.

In letzter Zeit wurde eine große Anzahl cyclischer sechsgliedriger 1,3,5-Triaza-2-phosphorinan-4,6-dion-Derivate mit Phosphor der Koordinationszahlen 3, 4 und 5 beschrieben [1–6]. Das λ^3 -Phosphoratom war dabei jeweils halogen-, alkyl-, aryl- oder diorganooamino-substituiert. Die Darstellung dieser 1,3,5-Triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dione erfolgte durch Kondensationsreaktionen von 1,3,5-Triorganobiureten mit den entsprechenden Diclorophosphinen oder Phosphortrichlorid [1–6].

Bisher nicht dargestellt wurden dagegen 1,3,5-Triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dione mit einem Alkoxy-substituenten am Phosphor. In der vorliegenden Arbeit wird, ausgehend von verschiedenen Edukten, die Synthese der Verbindungen **3** und **4**

mit Methoxy- bzw. Trimethylsiloxy-Substituenten beschrieben.

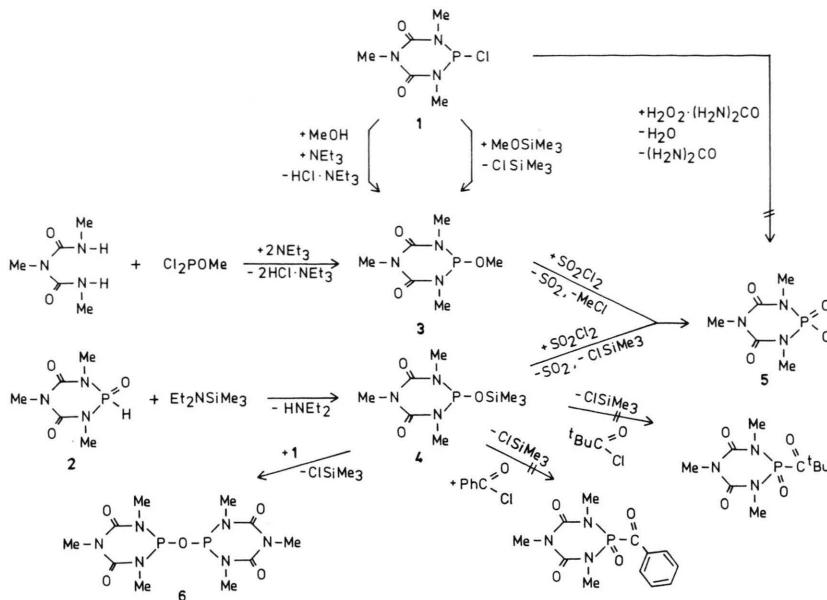
Als Edukte dienten das durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethylbiuret mit Phosphortrichlorid erhaltenen 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dion **1** [1] und das daraus durch Reaktion mit Wasser resultierende 2-Hydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2 λ^4 -phosphorinan-4,6-dion **2** [5].

Die Umsetzung von **1** mit Methanol in Anwesenheit von Triethylamin als HCl-Fänger ergibt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung das methoxy-substituierte 1,3,5-Triaza-2 λ^3 -phosphorinan-4,6-dion **3**. In gleicher Weise reagiert **1**, unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan, mit Methoxytrimethylsilan zu **3** (Schema 1). Beide Umsetzungen verlaufen unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur.

Dagegen erfordert die dritte Variante der Synthese von **3**, die Kondensation von 1,3,5-Trimethylbiuret mit Methyldichlorophosphit in Anwesenheit

⁺ Teil I–VI siehe Lit. [1–6].

* Sonderdruckanforderungen an R. Schmutzler.



Schema 1.

von Triethylamin (Schema 1), eine erhöhte Reaktionstemperatur.

Die Darstellung von Verbindung **4** erfolgte durch Umsetzung von **2** mit Diethylaminotrimethylsilan (Schema 1), wobei das abgespaltene Diethylamin ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Derartige Silylierungen wurden bereits mehrfach beschrieben [8, 9].

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **3** und **4** ergab die zu erwartende Übereinstimmung der δ (¹H)-, δ (¹³C)- und δ (³¹P)-Werte mit denen bereits beschriebener entsprechender 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dione [2, 3, 6]. So liegen z. B. die δ (³¹P)-Werte mit 113,38 ppm für **3** und 90,63 ppm für **4** im gleichen Bereich wie für halogensubstituierte (ca. 108 bis 132 ppm [1]) und für diorganoaminosubstituierte λ^3 P-Derivate (ca. 66 bis 82 ppm [2, 3, 6]). Die vollständige NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung findet sich im Experimentellen Teil.

Bereits in den sechziger Jahren wurde von Latsha und Mitarbeitern die Verbindung **5** (siehe Schema 1) beschrieben [7, 10, 11]. Sie erhielten **5** zum einen bei der Umsetzung von 2,2,2-Trichlor-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2- λ^5 -phosphetidin-4-on mit Methylisocyanat, zum anderen bei der Umsetzung von 2,2,2,4,4,4-Hexachlor-1,3-dimethyl-2,4-diaza-diphosphetidin mit Methylisocyanat.

Der Versuch, **5** durch direkte Oxidation von **1** mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt zu synthetisieren, gelang nicht (Schema 1). Man erhielt vielmehr als Folge der Hydrolyse des Ausgangsproduktes **1** Verbindung **2**.

Von Ugi und Mitarbeitern wurde die Umsetzung einer methoxysubstituierten λ^3 -Phosphorverbindung mit Sulfurylchlorid beschrieben, bei der unter Entstehung von Methylchlorid und Schwefeldioxid eine 2-Chlor-2-oxo- λ^4 -Phosphorverbindung erhalten wurde [12, 13]. Daher lag es nahe, die 2-methoxy- bzw. 2-trimethylsiloxy-substituierten Verbindungen **3** bzw. **4** ebenfalls mit Sulfurylchlorid umzusetzen. In Analogie zu der von Ugi beschriebenen Synthese entstand bei milden Reaktionsbedingungen **5** (Schema 1); entstandenes Methylchlorid bzw. Trimethylchlorsilan wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

In Ergänzung von Literaturberichten [7, 10, 11], wo **5** lediglich durch den δ (³¹P)-Wert, Schmelzpunkt und Elementaranalyse charakterisiert wurde, sind im Experimentellen Teil auch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektrum und Massenspektrum von **5** angegeben. Die Daten entsprechen denen der verwandten Verbindung **2** [5]. Die geringe Abweichung des von uns beobachteten δ (³¹P)-Wertes (5,07 ppm) gegenüber dem der Literatur [7, 10, 11] (3,60 ppm) wird mit der heute üblichen Verwendung von deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel erklärt.

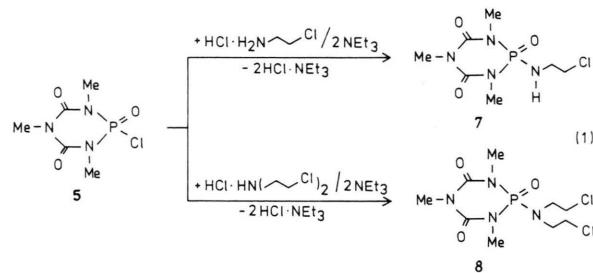
Setzt man die Verbindungen **1** und **4** im Verhältnis 1:1 miteinander um, so entsteht unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan **6** (Schema 1). Der Verlauf der Reaktion wurde durch Entnahme von Proben im Zeitabstand von 24 h ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 4 d bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C hatte sich offenbar ein Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten eingestellt. Das beobachtete Integral-Verhältnis von 1:1 für **4** und **6** im ^{31}P -NMR-Spektrum hatte sich auch nach 5 d nicht mehr verändert. Auch bei wiederholter Durchführung der Umsetzung konnte dieses erstaunliche Ergebnis reproduziert werden. Durch mehrmaliges vorsichtiges Abkondensieren des während der Reaktion entstehenden Trimethylchlorsilans und Teilen des Lösungsmittels unter verminderterem Druck konnte die Umsetzung fast vervollständigt werden. Nach 5 d lag **6** neben **4** in einem ^{31}P -Integralverhältnis von ca. 8:1 vor. Da sich während der Reaktion offensichtlich in geringer Menge Oxidationsprodukte gebildet hatten, wie im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen war, gelang es nicht, **6** in Reinsubstanz zu isolieren.

Verbindung **6** wurde ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die in Schema 1 vorgeschlagene Struktur von **6** mit zwei identischen λ^3 -Phosphoratomen ergibt sich zweifelsfrei aus der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung, die lediglich ein Singulett bei 91,57 ppm zeigt, direkt benachbart zur Resonanz des λ^3 -Phosphoratoms von **4** mit 90,63 ppm. Lage **6** mit einem $\lambda^4\text{P}$ -Atom mit $\text{P}=\text{O}$ -Bindung und einem an das $\lambda^4\text{P}$ -Atom direkt gebundenen $\lambda^3\text{P}$ -Atom des zweiten Biuretrings vor, so sollte das ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts im λ^3 - bzw. $\lambda^4\text{P}$ -Bereich zeigen.

Der Versuch, **4** mit den Carbonsäurechloriden Benzoylchlorid oder Pivaloylchlorid umzusetzen (Schema 1), gelang nicht in der erwarteten Weise. Nach einer Reaktionszeit von jeweils 48 h bei 50 °C in Toluol war im ^{31}P -NMR-Spektrum die Entstehung von vier Produkten für Benzoylchlorid bzw. von drei Produkten für Pivaloylchlorid zu beobachten. Offensichtlich ist die Selektivität dieser Reaktionen nicht sehr hoch. Die Signale der verschiedenen Produkte im ^{31}P -NMR-Spektrum liegen im $\lambda^4\text{P}$ -Bereich, so daß zu vermuten ist, daß die Produkte die in Schema 1 angegebenen Strukturen besitzen. Möglicherweise ist den Verbindungen, die in Schema 1 dargestellt sind, ein $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von

0,98 ppm für das Produkt der Umsetzung von **4** mit Benzoylchlorid bzw. –0,91 ppm für das Produkt der Umsetzung von **4** mit Pivaloylchlorid zuzuordnen.

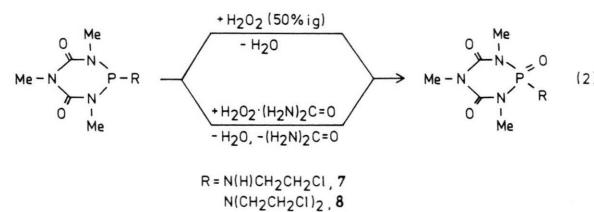
Bei der Umsetzung von **5** mit (2-Chlorethyl)amin-Hydrochlorid oder Bis-(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid resultierten die Verbindungen **7** bzw. **8** (Gl. (1)), deren Synthese bereits auf anderen Wegen beschrieben wurde [4, 6].



Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von **7** und **8** entsprechen den in Lit. [4] angegebenen. Eine ähnliche Kondensationsreaktion von **5** mit Methanol, aus der eine analoge methoxy-substituierte Verbindung entstand, ist von Latscha beschrieben worden [7].

Ein Vergleich der bisher angewandten Darstellungsmethoden für **7** und **8** erscheint hier angezeigt: Erstmals wurden beide Verbindungen durch Hydrolyse oder Thermolyse geeigneter 1,3,5-Triaza-2 λ^4 -phosphinimid-4,6-dione bzw. 6,8,10-Triaza-1,4-dioxa-5 λ^5 -phosphaspiro[4.5]decan-7,9-dione erhalten [4]. Es ist offensichtlich, daß die hydrolytische oder thermische Zersetzung dieser aufwendig zu synthetisierenden Verbindungen keinen sinnvollen Syntheseweg für **7** und **8** darstellt.

Dagegen ist ein direkter Vergleich der in Lit. [6] vorgestellten zwei Synthesevarianten (Gl. (2)), Variante A: Umsetzung der entsprechenden $\lambda^3\text{P}$ -Komponente mit 50-proz. wässriger Wasserstoffperoxidlösung; Variante B: Umsetzung der entsprechenden $\lambda^3\text{P}$ -Komponente mit Wasserstoff-



	7	8
Variante A	73%	72%
Variante B	76%	85%
Variante C	83%	74%

Tab. I. Ausbeuten der drei Synthesevarianten A, B [6] und C für die Verbindungen **7** und **8** im Vergleich.

peroxid-Harnstoff-1:1-Addukt) mit der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Variante C (Gl. (1)) angezeigt.

Legt man die notwendige Reaktionsdauer zugrunde, so ist eindeutig Variante A der Vorzug zu geben, da hier die Umsetzung bereits nach 1 h bei Raumtemperatur vollständig erfolgt. Bei Variante B und C war jeweils eine Reaktionsdauer von 2 d nötig, bis die Edukte vollständig umgesetzt waren. Alle Varianten ergaben **7** und **8** in guten, vergleichbaren Ausbeuten, wie in Tab. I dargestellt ist.

Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Experimente finden sich in Lit [4]. Die Angabe „im Vakuum“ (i. V.) bezieht sich, sofern nicht anders vermerkt, auf einen Druck von 0,1 mm Hg. NMR-Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [14]. Die Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich oder wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dion **1** [1], 2-H-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2- λ^4 -phosphorinan-4,6-dion **2** [5], Methyldichlorphosphit [15], Methoxytrimethylsilan [16], Diethylaminotrimethylsilan [17].

1,3,5-Trimethylbiuret war ein Geschenk der BAYER AG.

2-Methoxy-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dion (**3**)

Variante A: Ein Gemisch aus 3,34 g (15,9 mmol) **1** und 1,66 g (15,9 mmol) Methoxytrimethylsilan wurde ohne Lösungsmittel 10 d bei R.T. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i. V. entfernt. Der zunächst flüssige Rückstand erstarrte bei -20°C zum farblosen Feststoff **3**. – Ausbeute: 3,10 g (95%).

Variante B: Zu einer Lösung von 20,96 g (0,10 mol) **1** und 11,13 g (0,11 mol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan wurden 3,21 g (0,10 mol) Methanol gegeben und es wurde 2 d bei R.T. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i. V. abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die Ether-

phase wurde i. V. eingedampft. Man erhielt **3** als farblose Flüssigkeit, die bei -20°C zu einem farblosen Feststoff erstarrte. – Ausbeute: 15,80 g (77%).

Variante C: Zu einer Lösung von 4,68 g (32,2 mmol) 1,3,5-Trimethylbiuret und 7,09 g (70,0 mmol) Triethylamin in 150 ml Toluol wurde bei R.T. innerhalb 30 min eine Lösung von 4,28 g (32,2 mmol) Methyldichlorphosphit in 30 ml Toluol getropft. Anschließend wurde 4 d bei 70°C gerührt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat wurden die flüchtigen Bestandteile i. V. abgezogen. Der Rückstand wurde 30 min mit 80 ml Petrolether 30/40 gerührt und nicht umgesetztes ungelöstes 1,3,5-Trimethylbiuret abfiltriert. Das Filtrat wurde i. V. eingedampft und der Rückstand mit 100 ml Diethylether versetzt. Eine geringe Menge an ungelösten Bestandteilen wurde abfiltriert und das Filtrat i. V. eingengt. Man erhielt **3** als farblose Flüssigkeit, die bei -20°C zu einem farblosen Feststoff erstarrte. – Ausbeute: 4,10 g (62%). – Fp.: 35°C .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 2,96$ ppm (d, P(NCH_3)₂), $^3\text{J}(\text{HP}) = 15,0$ Hz, 6 H), 3,01 ppm (d, POCH_3), $^3\text{J}(\text{HP}) = 6,1$ Hz, 3 H), 3,19 ppm (s, ((O:)C)₂NCH₃, 3 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 29,90$ ppm (s, ((O:)C)₂NCH₃), 33,05 ppm (d, P(NCH_3)₂), $^2\text{J}(\text{CP}) = 36,0$ Hz), 49,93 ppm (s, POCH_3), 153,20 ppm (d, C(:O)), $^2\text{J}(\text{CP}) = 10,0$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 90,51$ ppm (s). – MS: m/z (%) = 205 (25, [M]⁺), 190 (5, [M – Me]⁺), 174 (100, [M – OMe]⁺), 117 (15, PNMeC(:O)NMe⁺), 57 (30, [NMeC(:O)]⁺).



Ber. C 35,12 H 5,91 N 20,48%,
Gef. C 34,90 H 5,92 N 20,89%.

2-Trimethylsiloxy-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dion (**4**)

Ein Gemisch aus 20,84 g (0,109 mol) **2**, 15,84 g (0,109 mol) Diethylaminotrimethylsilan und 2,00 g (0,018 mol) Trimethylchlorsilan in 300 ml Toluol wurde 3 d bei R.T. gerührt. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i. V. abgezogen und der Rückstand bei 0,05 mm Hg fraktionierend destilliert. Man erhielt **4** als farblose Flüssigkeit. – Ausbeute: 25,55 g (89%), Kp.: $70^\circ\text{C}/0,05$ mm Hg.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 0,07$ ppm (s, Si(CH_3)₃), 2,99 ppm (d, P(NCH_3)₂), $^3\text{J}(\text{HP}) = 12,4$ Hz), 3,19 ppm (s, ((O:)C)₂NCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 0,76$ ppm (s, Si(CH_3)₃), 29,82 ppm (s, ((O:)C)₂NCH₃), 32,76 ppm (d, P(NCH_3)₂), $^2\text{J}(\text{CP}) = 38,1$ Hz), 153,00 ppm (d, C(:O)), $^2\text{J}(\text{CP}) = 8,9$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 90,63$ ppm (s). – MS: m/z (%) = 263 (5, [M]⁺), 206 (2, [M – NMeC(:O)]⁺), 190

(2, $[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$), 149 (10, $[\text{MeNPOSiMe}_3]^+$), 133 (10, $[\text{OPNMeC}(\text{:O})\text{NMe}]^+$), 104 (20, $[\text{OPNMeC}(\text{:O})]^+$), 76 (25, $[\text{OPNMe}]^+$), 73 (30, $[\text{SiMe}_3]^+$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{PSi}$ (263,35)

Ber. C 36,48 H 6,90 N 15,96%
Gef. C 37,27 H 6,43 N 15,43%.

*Umsetzung von **3** bzw. **4** mit Sulfurylchlorid:
Darstellung von 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2- λ^4 -phosphorinan-4,6-dion (**5**)*

Ein Gemisch aus **A**: 1,60 g (7,8 mmol) **3** und 1,05 g (7,8 mmol) Sulfurylchlorid bzw. **B**: 1,50 g (5,7 mmol) **4** und 0,77 g (5,7 mmol) Sulfurylchlorid in 20 ml Dichlormethan wurde 4 h bei R.T. gerührt. Flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i. V. abgezogen, der Rückstand mit Diethylether versetzt, 5 min gerührt und ungelöste Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wurde i. V. bis zur Trockene eingeengt, wobei **5** als farbloser Feststoff verblieb. – Ausbeute: **A**: 1,67 g (95%); **B**: 0,98 g (76%). – Fp.: 79 °C (Lit. [7]: 77–79 °C).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ = 3,20 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^3J(\text{HP})$ = 9,0 Hz), 3,29 ppm (s, $((\text{O}:\text{C})_2\text{NCH}_3)$. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: δ = 28,94 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^2J(\text{CP})$ = 3,2 Hz), 31,51 ppm (s, $((\text{O}:\text{C})_2\text{NCH}_3)$, 148,84 ppm (d, $\text{C}(\text{:O})$, $^2J(\text{CP})$ = 8,2 Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum: δ = 5,07 ppm (s) (Lit. [7]: 3,6 ppm (s)). – MS: m/z (%) = 225 (100, $[\text{M}]^+$), 196 (20, $[\text{M}-\text{NMe}]^+$), 190 (10, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$), 168 (25, $[\text{M}-\text{NMeC}(\text{:O})]^+$), 133 (20, $[\text{M}-\text{Cl}-\text{NMeC}(\text{:O})]^+$), 111 (50, $[\text{Cl}(\text{:O})\text{PNMe}]^+$), 76 (10, $[(\text{O}:\text{C})\text{PNMe}]^+$), 60 (10, $[\text{PNMe}]^+$), 58 (35, $[\text{Me}(\text{H})\text{NC}(\text{:O})]^+$).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P}$ (225,59).

*2-Oxo-bis(1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2- λ^3 -phosphorinan-4,6-dion) (**6**)*

Eine Lösung aus 1,71 g (8,2 mmol) **1** und 2,17 g (8,2 mmol) **4** in 30 ml Toluol wurde bei 50 °C gerührt. Im Abstand von 24 h wurde jeweils eine Probe entnommen und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach 3 d hatte sich ein Gleichgewicht zwischen **1**, **4**, **6** und Trimethylchlorsilan eingestellt, bei dem das Integralverhältnis im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zwischen **4** und **6** 1:1 betrug. Trimethylchlorsilan wurde zusammen mit Teilen des Lösungsmittels jeweils im Abstand von einigen Stunden i. V. (10 mm Hg; 50 °C) abgezogen, bis die Reaktion fast vollständig abgelaufen war. Noch vorhandene flüchtige Bestandteile des Reaktionsgemisches wurden i. V. abgezogen. Der Rückstand enthielt neben **6** noch geringe Mengen

von Oxidationsprodukten, wie anhand der $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung zu beobachten war. Eine Reinigung von **6** durch Kristallisation aus Diethylether oder Dichlormethan gelang nicht.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ = 2,96 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^3J(\text{HP})$ = 12,1 Hz), 3,16 ppm (s, $((\text{O}:\text{C})_2\text{NCH}_3)$. – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum: δ = 91,57 ppm (s). – MS: m/z (%) = 364 (2, $[\text{M}]^+$), 190 (35, $[\text{OP}(\text{NMeC}(\text{:O}))_2\text{NMe}]^+$), 174 (100, $[\text{P}(\text{NMeC}(\text{:O}))_2\text{NMe}]^+$), 133 (10, $[\text{OPNMeC}(\text{:O})\text{NMe}]^+$), 117 (50, $[\text{PNMeC}(\text{:O})\text{NMe}]^+$), 88 (30, $[\text{PNMeC}(\text{:O})]^+$), 60 (20, $[\text{PNMe}]^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_5\text{P}_2$ (364,28).

*Darstellung der Verbindungen **7** und **8**:*

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einem Gemisch von 0,7 g (3,1 mmol) **5** und 0,36 g (3,1 mmol) 2-Chlorethylamin-Hydrochlorid (für Verbindung **7**) bzw. 0,7 g (3,1 mmol) **5** und 0,55 g (3,1 mmol) Bis(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid (für Verbindung **8**) in 20 ml Dichlormethan wurden bei R.T. innerhalb 20 min jeweils 0,66 g (6,5 mmol) Triethylamin getropft. Es wurde 2 d bei R.T. gerührt, anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. (50 mm Hg) abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 50 ml Diethylether versetzt und 2 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der feste Rückstand (Triethylammoniumchlorid) abfiltriert und das Filtrat i. V. (50 mm Hg) auf ein Viertel seines Volumens eingeengt und bei –20 °C aufbewahrt. **7** bzw. **8** fielen als farblose Feststoffe aus.

*2-(2-Chlorethyl)amino-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2- λ^4 -phosphorinan-4,6-dion (**7**)*

Ausbeute: 0,69 g (83%). – Fp.: 132 °C.

Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den in [4] angegebenen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ = 3,12 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^3J(\text{HP})$ = 7,1 Hz), 3,28 ppm (s, $((\text{O}:\text{C})_2\text{NCH}_3)$, 3,51–3,58 ppm (m, $\text{PN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4,05–4,09 ppm (m, PNH). – $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum: δ = 3,05 ppm (s).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{P}$ (268,61).

*2-Bis(2-chlorethyl)amino-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-oxo-2- λ^4 -phosphorinan-4,6-dion (**8**)*

Ausbeute: 0,76 g (74%). – Fp.: 105 °C.

Die NMR-spektroskopischen Daten entsprechen den in [4] angegebenen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ = 3,09 ppm (d, $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, $^3J(\text{HP})$ = 7,0 Hz), 3,32 ppm (s, $((\text{O}:\text{C})_2\text{NCH}_3)$, 3,37–3,50 ppm (m,

$\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, 3,61 ppm (t, $\text{P}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, $^3J(\text{HH}) = 5,9$ Hz). – ^{31}P -NMR-Spektrum: $\delta = 4,21$ ppm (s).

$\text{C}_{9}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$ (331,12).

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe. I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

-
- [1] T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 517 (1992).
 - [2] C. Müller, T. G. Meyer, M. Farkens, R. Sonnenburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **47b**, 760 (1992).
 - [3] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 443 (1993).
 - [4] M. Farkens, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 853 (1993).
 - [5] I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **48b**, 860 (1993).
 - [6] M. Farkens, T. G. Meyer, I. Neda, R. Sonnenburg, C. Müller, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **49b**, 145 (1994).
 - [7] H. P. Latscha, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 166 (1966).
 - [8] M. Volkholz, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **111**, 890 (1978).
 - [9] N. Weferling, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1524 (1988).
 - [10] H. P. Latscha, P. B. Hormuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 78 (1968).
 - [11] H. P. Latscha, P. B. Hormuth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **359**, 81 (1968).
 - [12] W. Richter, R. Karl, I. Ugi, *Tetrahedron* **46**, 3167 (1989).
 - [13] W. Richter, I. Ugi, *Synthesis* **1990**, 661.
 - [14] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford – New York – Beijing – Frankfurt – São Paulo – Sydney – Tokyo – Toronto (1988).
 - [15] D. R. Martin, P. J. Pizzolato, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4584 (1950).
 - [16] R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1707 (1944).
 - [17] R. O. Sauer, R. H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 241 (1946).