

stallisiert, gelbliche Nadeln, Ausbeute 1,5 %, Schmp. 275–278°. IR (cm⁻¹): 1345, 1545(NO₂) 1650(CO) 1780(COO)

C₂₂H₁₁N₃O₁₀ (477,4) Ber.: C 55,36 H 2,32 N 8,80; Gef.: C 55,46 H 2,43 N 8,78 Mol.-Masse 477 (ms).

3) Dinitroflavone

VII. 2', 4'-Dinitroflavon aus I nach C., gelbliche Nadeln, Ausbeute 50 %, Schmp. 213–214°. (n-Butanol). IR (cm⁻¹): 1345, 1525(NO₂) 1650(CO)

C₁₅H₈N₂O₆ (312,3) Ber.: C 57,71 H 2,64 N 8,97; Gef.: C 57,62 H 2,85 N 8,99 Mol.-Masse 312 (ms).

VIII. 2', 5'-Dinitroflavon aus II nach C., gelbliche Nadeln, Ausbeute 45 %, Schmp. 197–199°. (n-Butanol). IR (cm⁻¹): 1345, 1545(NO₂) 1650(CO)

C₁₅H₈N₂O₆ (312,3) Ber.: C 57,71 H 2,64 N 8,97; Gef.: C 57,74 H 2,71 N 8,62 Mol.-Masse 312 (ms).

Für die Mitarbeit danke ich *D. Ebert, K. Leitzow, J. Lindemann* und *R. Rosenow*.

Anschrift: Prof. Dr. G. Wurm, Königin-Luise-Str. 2 und 4, 1000 Berlin 33

[Ph 753]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 614–621 (1977)

Richard Neidlein* und Wolfgang Friederich¹⁾

Heterokumulene und ihr Reaktionsverhalten gegenüber anderen Reaktanten I.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität (TH) Karlsruhe
(Eingegangen am 26. August 1976)

Das Reaktionsverhalten von Phenylisothiocyanat gegenüber Dehydrobenzol wurde untersucht, die Struktur der Reaktionsprodukte 3–8 aufgeklärt, die bisher unbekanntes N-Phosphoryl- bzw. N-Thiophosphoryl-carbamidsäureazide 11a–11c sowie 13 synthetisiert, verschiedene N-Phosphoryl- sowie N-Thiophosphoryl-carbamoyl-triphenylphosphorane 16a–16i erhalten.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. *Georg Wittig*, dem Schöpfer der Organischen Anionochemie und Ylidchemie, mit den besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet.

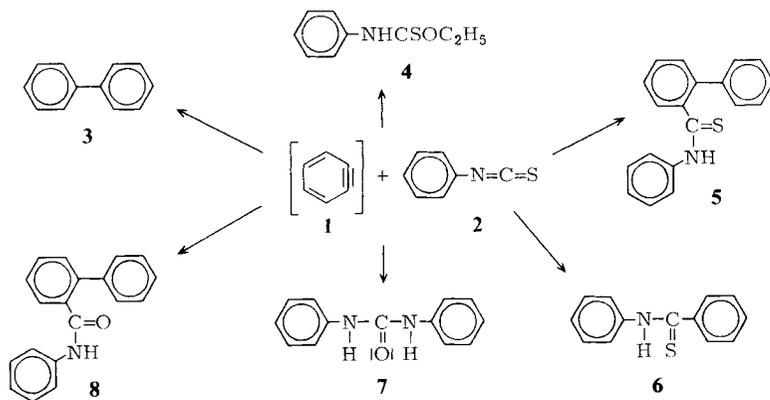
1 Dissertation 1972, Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe.

The Reactivity of Heterokumulenes, I.

The reactivity of phenyl isothiocyanate towards benzyne was investigated. The structures of the reaction products 3–8 were clarified, the unknown *N*-phosphoryl- and *N*-thiophosphorylcarbamidic azides 11a–11c and 13 were synthesized, and the *N*-phosphoryl- and *N*-thiophosphoryl-carbamoyltriphenylphosphoranes 16a–16i were isolated.

In Fortführung unserer Untersuchungen^{2–5)} über Heterokumulene interessierte uns das Reaktionsverhalten von solchen gegenüber Dehydrobenzol⁶⁾⁷⁾, zumal *Sheehan* und *Daves*⁸⁾ Phenanthridinon und 9-Phenoxyphenanthridinon aus Phenylisocyanat mit Dehydrobenzol erhalten hatten; es waren jedoch keine Benzazetidinon-derivate – entstanden zu denken durch 1,2-Cycloaddition von Phenylisocyanat an Dehydrobenzol – von den Autoren nachgewiesen worden.

Bei der Reaktion von Dehydrobenzol (1) mit Phenylisothiocyanat (2) waren aus der Reaktionslösung neben Schwefel und nicht umgesetztem Phenylisothiocyanat die 6 Verbindungen 3–8 isoliert worden, hingegen auch keine Cycloadditionsprodukte des Isothiocyanats an Dehydrobenzol.



2 R. Neidlein und H. Krüll, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 716, 156 (1968).

3 R. Neidlein, *Angew. Chem.* 80, 496 (1968).

4 A.M. Duffield, C. Djerassi und R. Neidlein, *Org. Mass. Spectrom.* 2, 641 (1969).

5 R. Neidlein und J. Tauber, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 304, 687 (1971).

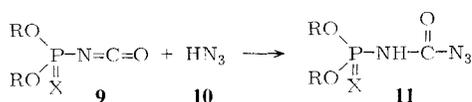
6 G. Wittig und L. Pohmer, *Chem. Ber.* 89, 1334, (1956).

7 R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, *Chem. Ber.* 98, 4020 (1965).

8 J.C. Sheehan und G.D. Daves jr., *J. Org. Chem.* 30, 3247 (1965).

Durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an aktivierte Isocyanate⁹⁾¹⁰⁾ wurden N-Acyl- bzw. N-Sulfonyl-carbaminsäure-azide erhalten, ihr Reaktionsverhalten wurde eingehend studiert, mit trisubstituierten Phosphinen wurden die entsprechenden Iminophosphorane erhalten. *Staudinger* und *Meyer*¹¹⁾ hatten bereits Phosphinimine durch Einwirkung von organischen Aziden auf tertiäre Phosphine unter Abspaltung von Stickstoff zugänglich gemacht, intermediär entstandene Phosphazide konnten nur in einigen Fällen isoliert werden¹²⁾.

Werden N-Phosphoryl-isocyanate **9** mit benzolischer HN₃-Lösung zur Reaktion gebracht, so bilden sich in glatter Reaktion die relativ beständigen N-Phosphoryl- bzw. N-Thiophosphoryl-carbaminsäureazide **11**, aus **12** war das verwandte Diäthoxyphosphoryl- α , α -dichloracetylcarbaminsäureazid **13** hervorgegangen.



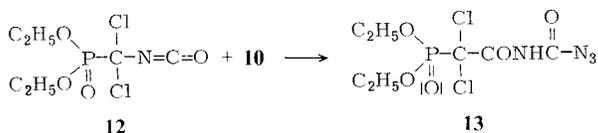
R: X:

9a/11a: p-CH₃-C₆H₄⁻; O:

9b/11b: p-Cl-C₆H₄⁻; O:

9c/11c: C₆H₅⁻; S:

Werden N-Phosphoryl- bzw. N-Thiophosphoryl-carbaminsäureazide **14** mit trisubstituierten Phosphinen oder mit Phosphiten **15** zur Reaktion gebracht, so bilden sich unter Eliminierung von 1 Mol N₂ die Imino-phosphoranderivate **16**:



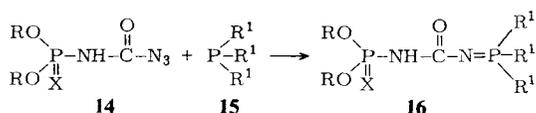
Es ist anzunehmen, daß die Carbaminsäureazide mit den trisubstituierten Phosphinen bzw. Phosphiten zunächst unter Cycloaddition zu einem viergliedrigen Ring als Zwischenstufe **17** reagieren, aus welcher dann 1 Mol N₂ eliminiert wird.

9 R. Neidlein, *Angew. Chem.* 78, 333 (1966).

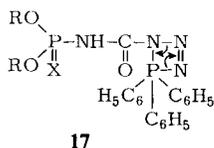
10 R. Neidlein, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 299, 1003 (1966).

11 H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635 (1919).

12 L. Horner und A. Gross, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955).



	R:	X:	R ¹ :
14a/16a:	C ₂ H ₅ -;	O;	C ₆ H ₅ -
14b/16b:	C ₆ H ₅ -;	O;	C ₆ H ₅ -
14c/16c:	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -;	O;	C ₆ H ₅ -
14d/16d:	p-Cl-C ₆ H ₄ -;	O;	C ₆ H ₅ -
14e/16e:	C ₂ H ₅ -;	S;	C ₆ H ₅ -
14f/16f:	n-C ₄ H ₉ -;	S;	C ₆ H ₅ -
14g/16g:	C ₆ H ₅ -;	S;	C ₆ H ₅ -
14h/16h:	C ₆ H ₅ -;	S;	n-C ₄ H ₉ -
14i/16i:	C ₆ H ₅ -;	S;	n-C ₄ H ₉ -O-



Von den N-Phosphoryl- und N-Thiophosphorylcarbamoyltriphenylphosphoranen **16a**–**16g** sind die wichtigsten IR-Absorptionsbanden in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1: N-Phosphoryl- bzw. N-Thiophosphoryl-carbamoyltriphenylphosphorane (KBr, cm⁻¹).

Verbindungen	R	X	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$ (Amid I)	$\nu_{\text{P=N}}$ ¹³⁾
16a	C ₂ H ₅ -	O	3180	1635	1395
16b	C ₆ H ₅ -	O	3210	1624	1385
16c	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	O	3100	1615	1368
16d	p-Cl-C ₆ H ₄ -	O	3095	1613	1366
16e	C ₂ H ₅ -	S	3103	1595	1356
16f	C ₄ H ₉ -	S	3105	1606	1361
16g	C ₆ H ₅ -	S	3065	1606	1361

Über die Ergebnisse der ³¹P-NMR – sowie über die massenspektroskopischen Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

¹³ W. Wiegäbe und H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie –, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rhein, danken wir für die besondere Förderung unserer Untersuchungen, der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, und der Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien. Für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren danke ich den Herren Prof. Dr. G. Fritz und Dr. D. Kummer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, für die Aufnahme der Massenspektren Herrn Prof. Dr. H. Musso und Herrn Dr. U. Zahorsky, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe sowie Herrn Prof. Dr. Dr. H.A. Staab und Herrn Dr. Senn, Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr., Linström-Gerät bzw. Kofler-Heizblock-Mikroskop, ^1H -NMR-Spektren: Varian A 60-A oder Jeol JNM-MH-60 Mark 2 (TMS als inn. Stand.), IR-Spektren: Spektrometer 21 und 257 Perkin-Elmer, ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HF X 90 (85proz. H_3PO_4 als inn. Stand.), Massenspektren: Spektrometer 21-110 C Bell und Howell oder CH-5 Varian-MAT, Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz, Kronach/Oberfranken.

Reaktion von 1,2-Dehydrobenzol mit N-Phenylisothiocyanat

Zu einer Lösung von 57,0 g (0,6 Mol) Fluorbenzol und 80,5 g (0,6 Mol) N-Phenylisothiocyanat in 250 ml wasserfreiem Äther werden innerhalb etwa 8 h 300 ml einer ätherischen Phenyl-Lithium-Lösung (= 50,0 g = 0,6 Mol) getropft. Die Reaktion wird unter N_2 -Atmosphäre sowie völligem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt; man erhitzt 8 h zum Sieden, läßt über Nacht stehen, versetzt die gelbe ätherische Lösung mit Wasser, trennt die Schichten im Scheidetrichter. Die wäßrige Lösung wird noch 2–3 mal mit Äther extrahiert, die vereinigten über Na_2SO_4 sicc. getrockneten Ätherauszüge ergeben nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. einen gelblichbraunen Kristallbrei. Da dieses Rohprodukt in der Hauptsache Thiobenzanilid enthält, wird es 4–5 mal mit n-Hexan ausgekocht und das Filtrat nach dem Erkalten i. Vak. eingeengt. Man erhält so einen öligen Rückstand, von dem ca. 5,0 g auf eine Säule (ϕ 3 cm) gegeben werden, die mit 250 g Kieselgel für die Säulenchromatographie (0,05–0,2 mm – Merck) – angeschlemmt mit n-Hexan – gefüllt ist; anschließend eluiert man die Säule zuerst mit reinem n-Hexan, dann mit einem Diäthyläther/n-Hexan-Gemisch, wobei man den polaren Anteil (Diäthyläther) im Gemisch langsam vom Vol.-Verhältnis 1:20 über 1:10, 1:5, 1:1 auf 5:1 erhöht. Dabei lassen sich mit steigender Ätherkonzentration folgende Stoffe der Reihe nach isolieren:

1) Schwefel: Ausb.: 50 mg; 2) Phenylisothiocyanat: Ausb.: 1,5 g (Ident. durch IR-Spektrum, GC mit Vergleichssubstanz) 3) Biphenyl (3): Schmp. 64° (Methanol/ H_2O)¹⁴; N-Phenyl-thiocarbaminsäureäthylester (4): Schmp. $63\text{--}65^\circ$ (n-Hexan)¹⁵; 2-(N-Phenyl-thiocarbamoyl)-biphenyl (5): Schmp. $130\text{--}131^\circ$ (Methanol/ H_2O), Ausb. 0,62 g;

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NS}$ (289,4) Ber.: C 78,86 H 5,22 N 4,84 S 11,08 Gef.: C 79,08 H 5,18 N 5,13 S 10,76. Thiobenzanilid (6): Schmp. $97\text{--}99^\circ$ (Äthanol)¹⁶; N,N'-Diphenylharnstoff (7): Schmp. $244\text{--}245^\circ$ (Aceton)¹⁷; Biphenyl-2-carboxanilid (8): Schmp. $109\text{--}110^\circ$ (Ligroin)¹⁸; Ausb. ca. 10 mg.

14 A. Jaquerod und E. Wassmer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2532 (1904).

15 E. Fromm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1957 (1909).

16 E. Klingsberg und D. Papa, J. Am. Chem. Soc. 73, 4988 (1951).

17 C. Graebe und S. Rostovzeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2750 (1902).

18 D.H. Hey und T.H. Moynahan, J. Chem. Soc. 1959, 1563.

N-(Bis-[4-methyl-phenoxy-]-phosphoryl)-carbamidsäureazid (11a)

1,51 g (5 mmol) *N*-(Bis-[4-methyl-phenoxy-]-phosphoryl)-isocyanat (9a) werden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluß mit 4,4 ml einer 5,4proz. benzolischen HN_3 -Lösung (= 236 mg = 5,5 mmol) versetzt. Die Mischung läßt man 2 Tage bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., die Kristalle werden aus Äther/Petroläther umgefällt. Schmp. 101–102°, Ausb.: 1,6 g = 93 % d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{P}$ (346,3) Ber.: C 52,03 H 4,36 N 16,18 P 8,94 Gef.: C 52,50 H 4,28 N 15,73 P 8,97.

N-(Bis-4-[chlor-phenoxy-]-phosphoryl)-carbamidsäureazid (11b)

Aus 1,72 g (5 mmol) *N*-Bis-[4-chlorphenoxy-]-phosphorylisocyanat (9b) und 4,4 ml einer 5,4proz. benzolischen HN_3 -Lösung (= 236 mg = 5,5 mmol) analog 11a. Das erhaltene, farblose Öl wird in wenig wasserfreiem THF gelöst, nach Zusatz der 4–5fachen Menge wasserfreiem *n*-Pentans im Kühlschrank bei 0° zur Kristallisation gebracht. Schmp. 85–86° (Zers.), Ausb.: 1,63 g = 88,5 % d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{P}$ (387,1) Ber.: C 40,33 H 2,34 Cl 18,31 N 14,47, Gef.: C 40,88 H 2,77 Cl 18,19 N 13,99.

N-(Diphenoxy-thiophosphoryl)-carbamidsäureazid (11c)

1,45 g (5 mmol) *N*-(Diphenoxy-thiophosphoryl)-isocyanat (9c) werden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst, unter Feuchtigkeitsausschluß mit 8,0 ml einer 5,4proz. benzolischen HN_3 -Lösung (= 430 mg = 10 mmol) versetzt. Die Mischung läßt man 5–6 Tage bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., löst das farblose Öl in 2 ml Äther, fügt 3 ml Petroläther zu, läßt bei 0° kristallisieren; Umkristallisation aus CHCl_3 /*n*-Hexan-Mischung. Schmp. 75–77°, Ausb. 980 mg = 58,5 % d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ (334,3) Ber.: C 46,71 H 3,32 N 16,75 P 9,26 Gef.: C 47,78 H 3,31 N 15,95 P 9,36.

N-(2,2-Dichlor-2-(diäthoxy-phosphoryl)-acetyl)-carbamidsäureazid (13)

Eine Lösung von 1,45 g (5 mmol) 2,2-Dichlor-2-(diäthoxy-phosphoryl)-acetylisocyanat (12) in 10 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit 4,5 ml einer 5,4proz. benzolischen HN_3 -Lösung (= 236 mg = 5,5 mmol) versetzt. Die Mischung läßt man noch 24 h bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., das gelbliche, viskose Öl wird in 2 ml Äther gelöst, 3 ml Petroläther zugegeben, Kristallisation bei 0°. Schmp. 58–59°, Ausb. 1,3 g = 78,5 % d. Th.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{P}$ (333,1) Ber.: C 25,24 H 3,33 Cl 21,28 N 16,82 P 9,30 Gef. C 26,36 H 3,65 Cl 21,06 N 16,72 P 9,53.

N-(Diäthoxy-phosphoryl)-carbamoyl-imino-triphenyl-phosphoran (16a)

0,9 g (5 mmol) *N*-(Diäthoxy-phosphoryl)-isocyanat werden in 5 ml wasserfreiem Äther gelöst, mit 2,3 ml einer 10,5proz. ätherischen HN_3 -Lösung (= 236 mg = 5,5 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. erhält man in quantitativer Ausbeute *N*-(Diäthoxy-phosphoryl)-carbamidsäureazid als farbloses Öl, das sofort weiter umgesetzt werden muß. Zu einer Lösung von 1,11 g (5 mmol) des erhaltenen Öls in 10 ml wasserfreiem THF wird unter Rühren eine Lösung von 1,31 g (5 mmol) Triphenylphosphin in wasserfreiem THF langsam zutropft. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wird das Lösungsmittel entfernt, ein leicht gelb gefärbtes Öl bleibt zurück, das in wenig THF/*n*-Pentan im Kühlschrank kristallisiert. Schmp. 152–153°; Ausb. 1,62 g = 71 % d. Th.

$C_{23}H_{26}N_2O_4P_2$ (456,4) Ber.: C 60,53 H 5,74 N 6,14 P 13,57 Gef.: C 60,74 H 5,08 N 6,08 P 13,36.

N-(Diphenoxy-phosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (14b)

1,37 g (5 mmol) *N*-(Diphenoxyphosphoryl)-isocyanat werden in 10 ml wasserfreiem $CHCl_3$ gelöst, mit 2,6 ml einer 9,2 proz. chloroformigen HN_3 -Lösung versetzt. Die Mischung läßt man 4–5 Tage bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., zurück bleibt in quantitativer Ausb. das *N*-(Diphenoxyphosphoryl)-carbamidsäureazid als farbloses Öl, das sofort weiter umgesetzt wird.

Zu einer Lösung von 1,59 g (5 mmol) des erhaltenen Öls in 20 ml wasserfreiem Äther wird unter Rühren eine Lösung von 1,31 g (5 mmol) Triphenylphosphin in 10 ml Äther langsam zuge-
tropft. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wird noch ca. 40 min. weitergerührt, ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag abgesaugt, mit Äther mehrmals gewaschen und aus THF/Pentan umgefällt. Schmp. 128–129°, Ausb. 1,45 g = 52,2 % d. Th.

$C_{31}H_{26}N_2O_4P_2$ (552,5) Ber.: C 67,39 H 4,75 N 5,07 P 11,20 Gef.: C 67,38 H 4,71 N 5,00 P 11,05.

N-(Bis-[4-methylphenoxy]-)phosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (16c)

Zu einer Lösung von 0,346 g (1 mmol) *N*-(Bis-[4-methylphenoxy]-)phosphoryl)-carbamidsäure-
azid in 4 ml Äther wird eine Lösung von 0,262 g (1 mmol) Triphenylphosphin in 2 ml Äther
langsam zugetropft. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. auf 1–2 ml
eingeeengt, über Nacht stehen gelassen, die Kristalle abgesaugt und aus Essigester/Ligroin umkri-
stallisiert. Schmp. 148–149°, Ausb. 0,380 g = 66 % d. Th.

$C_{33}H_{30}N_2O_4P_2$ (580,5) Ber.: C 68,27 H 5,21 N 4,83 P 10,69 Gef.: C 68,18 H 5,33 N 4,88 P 10,83.

N-(Bis-[4-chlorphenoxy]-)phosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (16d)

Aus 0,387 g (1 mmol) **11b** und 0,262 g (1 mmol) Triphenylphosphin analog **16c**. Schmp. 139–
140°, (Essigester/Ligroin), Ausb. 0,56 g = 90 % d. Th.

$C_{31}H_{24}Cl_2N_2O_4P_2$ (621,4) Ber.: C 59,92 H 3,89 N 4,51 P 9,97 Gef.: C 60,15 H 4,06 N 4,81
P 9,97.

N-(Diäthoxythiophosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (16e)

Aus 1,0 g (5 mmol) *N*-(Diäthoxythiophosphoryl)-isocyanat und 8,0 ml einer 5,4 proz. benzolischen
 HN_3 -Lösung (= 430 mg = 10 mmol) analog **11c**. Das als Öl erhaltene *N*-(Diäthoxythiophosphoryl)-
carbamidsäureazid wird anschließend sofort weiter umgesetzt.

Aus 1,19 g (5 mmol) dieses Öls und 1,31 g (5 mmol) Triphenylphosphin analog **16c**. Schmp.
134–135°, Ausb. 1,25 g = 53 % d. Th.

$C_{23}H_{26}N_2O_3P_2S$ (472,5) Ber.: C 58,47 H 5,55 N 5,93 P 13,12 S 6,78 Gef.: C 58,55 H 5,72
N 5,68 P 12,82 S 6,72.

N-(Dibutoxythiophosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (16f)

Aus 1,25 g (5 mmol) *N*-(Dibutoxythiophosphoryl)-isocyanat und 8,0 ml einer 5,4 proz. benzo-
lischen HN_3 -Lösung (= 430 mg = 10 mmol) analog **11c**. Das als Öl erhaltene Azid wird sofort
weiter umgesetzt. Aus 1,49 g (5 mmol) des Azids und 1,31 g (5 mmol) Triphenylphosphin analog
11c. Schmp. 129–130°, Ausb. 0,8 g = 30 % d. Th.

$C_{27}H_{34}N_2O_3P_2S$ (528,6) Ber.: C 61,35 H 6,48 N 5,30 P 11,72 S 6,07 Gef.: C 61,05 H 6,52 N 5,21 P 11,88 S 5,88.

N-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbamoyliminotriphenylphosphoran (16g)

Zu einer Lösung von 0,334 g (1 mmol) *N*-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbaminsäureazid in 3 ml Äther wird unter Rühren eine Lösung von 0,262 g (1 mmol) Triphenylphosphin in 1 ml Äther langsam zugetropft, Stehenlassen über Nacht, Kristalle abgesaugt. Schmp. 141–142°, Ausb. 0,52 g = 91,5 % d. Th.

$C_{31}H_{26}N_2O_3P_2S$ (568,6) Ber.: C 65,48 H 4,61 N 4,93 P 10,90 S 5,64 Gef.: C 65,72 H 4,65 N 5,00 P 10,92 S 5,31.

N-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbamoyliminotributylphosphoran (16h)

Zu einer Lösung von 0,334 g (1 mmol) *N*-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbaminsäureazid in 3 ml Äther wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 0,2 g (1 mmol) Tributylphosphin in 2 ml Äther langsam zugetropft. Nach beendeter N_2 -Entwicklung wird die Mischung noch 2 h bei Raumtemp. weitergerührt, mit 2 ml Petroläther versetzt, die Kristalle abgesaugt und aus Äther/Petroläther umgefällt. Schmp. 68–69°, Ausb. 0,4 g = 79 % d. Th.

$C_{25}H_{38}N_2O_3P_2S$ (508,6) Ber.: C 59,04 H 7,53 N 5,51 P 12,18 S 6,30 Gef.: C 59,61 H 7,14 N 5,52 P 11,63 S 6,43.

N-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbamoyliminotributoxyphosphoran (16i)

Zu einer Lösung von 0,334 g (1 mmol) *N*-(Diphenoxythiophosphoryl)-carbaminsäureazid in 3 ml Äther wird unter Rühren eine Lösung von 0,25 g (1 mmol) Tributylphosphit in 1 ml Äther langsam zugetropft. Man läßt über Nacht stehen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., erhält farbloses Öl, gibt 1 ml Petroläther zu, läßt bei ca. -20° kristallisieren; Kristallbrei auf Tonteller, Waschen mit Petroläther. Schmp. 41–42°; 0,2 g = 36 % d. Th.

$C_{25}H_{38}N_2O_6P_2S$ (556,6) Ber.: C 53,94 H 6,88 N 5,03 S 5,76 Gef.: C 53,13 H 6,56 N 5,02 S 5,74.