

Über Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten. IV *)

Die Umsetzung von 2,2,2,4,4,4-hexachloro-1,3-dimethylcyclodiphosphazan (Cl_3PNCH_3)₂ mit Methylisocyanat

Von H. P. LATSCHA und P. B. HORMUTH

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe der ^{31}P -KMR-Spektroskopie wird das Reaktionsverhalten der viergliedrigen Ringsysteme $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$, $(\text{OCIPNCH}_3)_2$ und $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ gegenüber Methylisocyanat (CH_3NCO) untersucht.

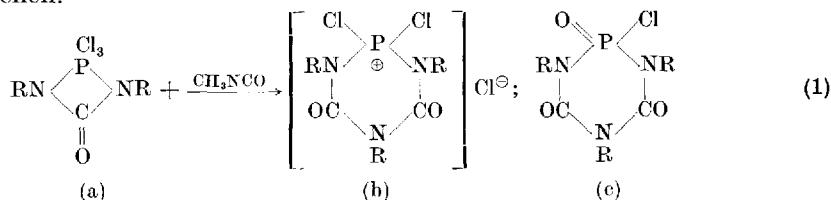
Aus der unterschiedlichen Reaktivität werden Schlüsse auf die Bindung in den Ringssystemen gezogen.

Summary

The reaction behaviour towards methylisocyanate, CH_3NCO , of the four-membered ring systems $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$, $(\text{OCIPNCH}_3)_2$, and $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ has been investigated by means of ^{31}P -NMR spectroscopy.

Conclusions about the ring bonding are drawn from the observed different reactivities.

Wie an dieser Stelle¹⁾ bereits mitgeteilt, gelang es uns, unter extrem milden Bedingungen in das viergliedrige Ringsystem (a) eine Methylisocyanatmolekel einzubauen und das sechsgliedrige Ringsystem (b) bzw. (c) darzustellen.



Den Grund für die Leichtigkeit, mit der diese Ringerweiterung eintritt, sahen wir in der Anwesenheit der Carbonylgruppe in (a).

*) III. Mitteilung: H. P. LATSCHA u. P. B. HORMUTH, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 78 (1968).

¹⁾ H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 166 (1966).

Der Wert der chemischen Verschiebung des Phosphorkernes in (a) von +60 ppm zeigt nämlich, daß der Phosphor in dem Ringsystem stark positiv polarisiert ist²⁾. Er kann deshalb von einer Isocyanatmolekel leicht angegriffen werden.

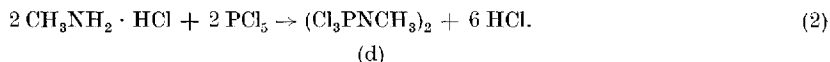
Interessant war für uns nun die Frage, ob und unter welchen Bedingungen auch andere Phosphor-Stickstoff-Vierringe ohne den begünstigenden Einfluß einer Carbonylgruppe einer solchen Ringerweiterung zugänglich sind.

Die Beantwortung dieser Frage sollte gleichzeitig einen Beitrag zu dem noch weitgehend ungelösten Problem der chemischen Bindungsverhältnisse in diesen viergliedrigen Ringsystemen liefern.

Im Folgenden beschreiben wir die Ergebnisse der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ mit Methylisocyanat und berichten über die Änderung der Reaktivität des P—N-Gerüsts bei der Substitution zweier Chloratome am Phosphor durch Sauerstoff bzw. Schwefel³⁾.

Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ mit CH_3NCO

Das dimere N-methyl-trichlorphosphinimin erhält man u. a. nach Gl. (2) durch Kochen von Phosphorpentachlorid mit Methylammoniumchlorid in Tetrachloräthan⁴⁾.



In Reihenversuchen, denen ein Temperatur- und Zeitprogramm zugrunde lag, studierten wir die Reaktionsbedingungen mit Hilfe der ^{31}P —KMR-Spektroskopie.

Setzt man z. B. $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ mit CH_3NCO im Verhältnis 1:1 in Benzol um, so sieht man bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C nach 30 Stunden im KMR-Spektrum neben dem Signal des $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ bei +78 ppm ein kleines Resonanzsignal bei −3,6 ppm. Nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden ist die Ausgangsverbindung vollständig aufgebraucht. Das KMR-Spektrum enthält das Signal bei −3,6 ppm und ein weiteres bei +2 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 4:1. Die anfänglich klare, farblose Lösung hat sich währenddessen über gelb nach braun verfärbt, und an der Wand des Reaktionsgefäßes haftet ein brauner Film. Entfernt man das Lösungsmittel, so bleibt ein zähes, braunes Öl zurück. Aus diesem läßt sich mit

²⁾ H. P. LATSCHA, Z. Naturforsch. **23b**, 139 (1968).

³⁾ M. BECKE-GOEHRING, L. LEICHNER u. B. SCHARF, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 154 (1966).

⁴⁾ A. C. CHAPMAN, W. S. HOLMES, N. L. PADDOCK u. H. T. SEARLE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

Petroläther (40—60 °C) eine farblose, kristalline Substanz extrahieren. Durch Analyse, Schmelzpunkt, IR- und KMR-Spektrum wurde sie als das sechsgliedrige Ringsystem (c) identifiziert. Der Rückstand, der sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen löst, enthält den Phosphorkern mit der chemischen Verschiebung von +2 ppm (in Benzol). Durch Eintropfen einer Lösung des Rückstandes, z. B. in Methylenchlorid in kalten Petroläther, läßt sich eine polymere Substanz in hellgelben Flocken ausfällen. Ihre Struktur ist im einzelnen noch unbekannt. Die Elementaranalyse zeigt folgende Zusammensetzung an: $\text{C}_{10-16}\text{H}_{13-25}\text{Cl}_2\text{N}_{6-9}\text{O}_{6-8}\text{P}$.

Mit zunehmendem Reinheitsgrad von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ und wachsender Lösungsmittelmenge nimmt die Ausbeute an polymerem Produkt ab.

In diesem Zusammenhang ist vielleicht interessant, daß wir ein polymeres Produkt ähnlicher Zusammensetzung und Eigenschaften bei der Umsetzung von $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_2\text{OP}$ mit CH_3NCO erhielten⁵⁾.

Die Änderung des Molverhältnisses $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2:\text{CH}_3\text{NCO}$ nach 1:2, 1:4 und 1:6 bringt eine Verkürzung der Reaktionszeit von 60 über 24 nach 12 Stunden. Für die Temperaturen 50, 70 und 100 °C beobachtet man bei zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit den gleichen Reaktionsablauf. Bei Verwendung verschiedener polarer Solventien findet man eine geringfügige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität. Neben den beiden bereits genannten Reaktionsprodukten entstehen auch einige flüchtige Substanzen — in geringer Konzentration — von denen bisher POCl_3 und CH_3NCCl_2 gaschromatographisch identifiziert wurden⁶⁾.

Umsetzung von $(\text{OCIPNCH}_3)_2$ (e) und $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ (f) mit CH_3NCO

Wie ändert sich die Reaktivität des P—N-Gerüsts bei der Substitution zweier Chloratome am Phosphor durch Sauerstoff bzw. Schwefel?

Um diese Frage zu beantworten, ließen wir 2,4-Dioxo-2,4-Dichloro-1,3-dimethylcyclodiphosphazan $(\text{OCIPNCH}_3)_2$ und die entsprechende Schwefelverbindung mit Methylisocyanat unter den gleichen Bedingungen wie oben reagieren.

Bei beiden Reaktionen entsteht das sechsgliedrige Ringsystem (c), jeweils ein polymeres Produkt unterschiedlicher Zusammensetzung sowie flüchtige Nebenprodukte in geringer Konzentration. Im Falle des $(\text{OCIPNCH}_3)_2$ beträgt die Reaktionszeit etwa 36 Stunden. Das polymere Beiprodukt hat die ungefähre Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$. Von den flüchtigen Nebenprodukten konnte POCl_3 nachgewiesen werden.

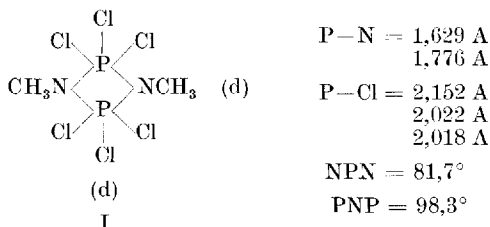
⁵⁾ H. P. LATSCHA u. P. B. HORMUTH, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 78 (1968).

⁶⁾ Darstellung von CH_3NCCl_2 , K. A. PETROV u. A. A. NEIMYSHEVA, Ž. obšč. Chim. [J. allg. Chem. (UdSSR)] **29**, 2165 (1959); ref. in: Chem. Abstr. 54, 10911 h.

Bei der Umsetzung von $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ läßt sich der Sechsring (c) erst nach etwa 60 Stunden im KMR-Spektrum erkennen. Beendet ist die Reaktion nach etwa 6 Tagen. Neben einem polymeren Beiprodukt der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$ fanden wir SPCl_3 und CH_3NCS als Nebenprodukte.

Die Unterschiede im reaktiven Verhalten der viergliedrigen Ringsysteme werden unter Umständen verständlich, wenn man ihren Bau und ihre Bindungsverhältnisse analysiert, soweit dies bis jetzt möglich ist.

Die Molekülstruktur des $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ ist ein ebener Vierring mit alternierenden Phosphor- und Stickstoffatomen⁷⁾. Die Hybridisierung am Phosphor ist sp^3 d. Der Phosphor ist damit trigonal-bipyramidal koordiniert. Das bedeutet, daß das d_{z^2} -Orbital als d-Orbital benutzt wird, und daß bei dieser Orbitalkombination die axialen Bindungen etwas länger sind als die äquatorialen⁸⁾. Die brückenbildenden Stickstoffe beanspruchen eine axiale und eine äquatoriale Bindung des Phosphors. Die Chloratome besetzen die restlichen Koordinationsstellen (vgl. I).



Die $\text{P}-\text{Cl}$ -Abstände stimmen mit denjenigen im Phosphorpentachlorid überein⁸⁾. Die Diskussion der $\text{P}-\text{N}$ -Abstände ist erschwert, da Vergleichswerte fehlen. Es steht jedoch außer Frage, daß sie gegenüber dem $\text{P}-\text{N}$ -Einfachbindungsabstand verkürzt sind⁹⁾.

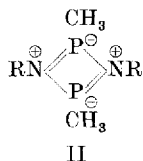
Das Molekülgerüst des $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ ist außergewöhnlich stabil. Es besitzt keine wesentliche Ringspannung, obgleich der Winkel am Stickstoff mit $98,3^\circ$ ziemlich klein ist. Dies läßt vermuten, daß wir keine reine sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff haben, sondern daß vielmehr die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen zumindest teilweise delokalisiert und in die d-Orbitale der Phosphoratome eingebaut sind (vgl. II). Dadurch wird einmal das starre sp^2 -Hybridisierungsschema am Stickstoff aufgelockert. Zum anderen wird ein weitgehend zyklisch delokalisiertes π -Hilfsbindungssystem aufgebaut, das zu einer Erhöhung der Bindungsordnung der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung um

⁷⁾ H. HESS u. D. FORST, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 240 (1966). Vgl. auch S. TRIPPETT, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4731, und P. A. FOWELL u. C. T. MORTIMER, Chem. and Ind. **1960**, 444.

⁸⁾ M. ROUNAULT, Ann. Physik **14**, 78 (1940).

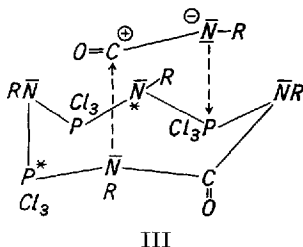
⁹⁾ Diverse Arbeiten von D. P. CRAIG, ref. in D. P. CRAIG u. K. MITCHELL, J. chem. Soc. [London] **1966**, 4682.

einen $p_\pi-d_\pi$ -Anteil und somit zu der beobachteten Abstandsverkürzung und beachtlichen Stabilität des P—N-Gerüstes führt¹⁰⁾.



In Übereinstimmung hiermit enthält das ^{31}P —KMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei +78 ppm. Dies zeigt, daß beide Phosphorkerne magnetisch äquivalent und stärker elektronisch abgeschirmt sind als der Phosphorkern in dem Ringsystem (a).

Bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ kann nun analog zur Bildung von (b) aus (a) nach Gl. (1) das „intakte“ viergliedrige Ringsystem von Methylisocyanat angegriffen werden, und durch Einbau von einem bis mehreren Molekeln Methylisocyanat die Aufweitung zu einem höhergliedrigen Ringsystem erfolgen. Mit einer weiteren Molekel CH_3NCO kann durch transannulare Wechselwirkung (III) die Abschnürung des energetisch offenbar ausgezeichneten sechsgliedrigen Ringsystems (b) eintreten, wobei ein Molekülbruchstück zurückbleibt, das seinerseits weiterreagieren kann.



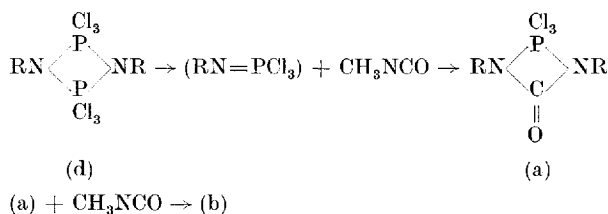
Dieser Reaktionsablauf würde dem von W. FINK vorgeschlagenen Bildungsmechanismus für das 1-sila-2,4,6-triazaacyclohexandion entsprechen, das er aus Hexamethylcyclotri- und Octamethylcyclotetrasilazan mit organischen Isocyanaten erhielt¹¹⁾.

Die Reaktion kann aber auch dadurch eingeleitet werden, daß das viergliedrige Ringsystem unter den Reaktionsbedingungen auseinanderbricht, so daß das mononere Cl_3PNCH_3 mit CH_3NCO reagiert. Man könnte so über die Bildung von (a) als Zwischenstufe zu (b) bzw. nach dem Sauerstoff/Chlor-

¹⁰⁾ Vgl. N. L. PADDOCK, Quart. Rev. [chem. Soc., London] **18**, 168 (1964).

¹¹⁾ W. FINK, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Chem. Ber. **97**, 1924 (1964).

austausch zu (c) gelangen:



Für einen solchen Reaktionsverlauf spricht die lange Reaktionszeit und die relativ hohe Reaktionstemperatur. Hinderlich ist für diesen Reaktionsablauf die starke Dimerisierungstendenz des Cl_3PNCH_3 , die so stark ist, daß man nur das dimere Produkt erhält, wenn man bei seiner Darstellung nach Gl. (2) gleichzeitig Methylisocyanat anbietet.

Für die Reaktion der monomeren Molekel mit Isocyanaten sprechen sich auch ULRICH und SAYIGH aus, die auf der Suche nach einer neuen Carbamidsynthese $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ mit Isocyanaten umsetzten, wobei ihnen durch die Wahl schärferer Reaktionsbedingungen der von uns entdeckte Sachverhalt verborgen blieb¹²⁾.

Die Sauerstoffübertragung von der Isocyanatmolekel auf den Phosphor darf man als eine Folge der langen Reaktionszeit und hoher Temperatur betrachten. Wie wir in¹⁾ zeigten, ist sie nicht Voraussetzung für eine derartige Ringerweiterung. Eine Erhöhung der Isocyanatkonzentration dürfte den Austauschprozeß beschleunigen. Daß der Sauerstoffaustausch auch nicht die alleinige Ursache für die Bildung des polymeren Beiproduktes ist, sieht man daraus, daß bei Verwendung der Dioxoverbindung ebenfalls Polymerenbildung beobachtet wird.

Bei dem Übergang von der sp^3 -d-Hybridisierung zur sp^3 -Hybridisierung im $(\text{OCIPNCH}_3)_2$ und $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ (IV und V) werden die P—N-Abstände gleich, wie im Falle der Schwefelverbindung gezeigt wurde¹³⁾.

Die Unterschiede im Reaktionsverhalten der beiden Ringsysteme dürften im wesentlichen auf dem unterschiedlichen Delokalisierungsgrad der freien Elektronenpaare der Ringstickstoffe beruhen.

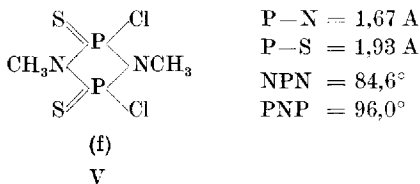
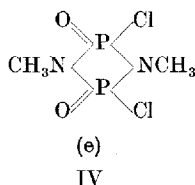
Während (f) eine polare P—S-Bindung mit annähernd P—S-Einfachbindungsabstand besitzt, ist die P—O-Bindung in (e) wahrscheinlich eine P—O-Doppelbindung. In (f) können die delokalisierten Elektronen ungehindert in die d-Orbitale der Phosphoratome eingebaut werden. Dies hat eine Verstärkung des P—N-Gerüsts durch einen p_π — d_π -Anteil zur Folge und erschwert gleichzeitig einen nucleophilen Angriff am Phosphor. In (e) dürfte die P—N-Bindungslänge dagegen einer P—N-Einfachbindung nahekommen, denn das Bestreben des Phosphors, Elektronen in seine d-Orbitale

¹²⁾ H. ULRICH u. A. A. R. SAYIGH, Angew. Chem. **74**, 900 (1962).

¹³⁾ J. WEISS u. G. HARTMANN, Z. Naturforsch. **21b**, 891 (1966).

einzubauen, wird bereits durch die P—O-Bindung weitgehend befriedigt. Der nucleophile Angriff auf die Phosphoratome ist zwar gleichfalls erschwert, aber das P—N-Gerüst ist labiler als dasjenige von (f).

Die Tatsache, daß bei der Umsetzung von $(\text{SCIPNCH}_3)_2$ kein schwefelhaltiges Ringsystem gefunden wurde, schließt zudem nicht aus, daß erst ein Schwefel—Sauerstoff-Austausch die Voraussetzung für die Ringerweiterung von (f) schafft.



Experimentelles

a) Darstellung von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$. Man gibt 74,3 g (1,1 Mol) Methylammoniumchlorid und 208,5 g (1 Mol) PCl_5 zusammen mit 750 ml trockenem Tetrachloräthan in einen Rundkolben und erhitzt zum Sieden. Ab etwa 60°C setzt HCl-Entwicklung ein. Nach etwa 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt nun die Reaktionslösung auf 40°C abkühlen und dampft sie im Vakuum soweit ein, bis sich eine Kristallhaut bildet. Von der auf 0°C abgekühlten Lösung werden 150 g $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ abfiltriert. Nach mehrmaligem Umfällen der Substanz aus Benzol ergab sich ein Schmelzpunkt von $177\text{—}178^\circ\text{C}$.

b) Darstellung von $(\text{OCIPNCH}_3)_2$. 100 g $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ (0,3 Mol) werden in 500 ml trockenem Methylenchlorid aufgeschlämmt. Unter Rühren und Eiskühlung wird trockenes Schwefeldioxid in die Lösung eingegast. Das anfangs teilweise ungelöste Ausgangsmaterial geht hierbei langsam in Lösung. Man leitet etwa das Doppelte der berechneten Menge SO_2 ein. Nach beendeter Umsetzung zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es bleibt ein schwach gelbliches Öl zurück, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Die Substanz, umkristallisiert aus Cyclohexan und durch Sublimation ($60^\circ/0,01\text{ mm Hg}$) gereinigt, hatte einen Schmelzpunkt von $101\text{—}103^\circ\text{C}$. Die Ausbeute betrug 78%.

c) Darstellung von $(\text{SCIPNCH}_3)_2$. 166 g $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ (0,5 Mol) werden in 1,5 l trockenem Benzol gelöst, mit 166 g Pyridin (2,1 Mol) versetzt und unter Rühren bei Zimmertemperatur langsam trockenes H_2S eingeleitet. Unter leichter Erwärmung fällt Pyridinhydrochlorid aus. Nach 15 Stunden ist etwa die theoretische Menge Pyridiniumhydrochlorid vorhanden. Es wird dann abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, der zurückbleibende gelbliche Kristallkuchen kann aus Cyclohexan oder Petroläther umkristallisiert oder durch Sublimation bei 70°C und 0,1 mm Hg gereinigt werden. Die Substanz schmilzt bei $120\text{—}122^\circ\text{C}$ unscharf. Die Ausbeute beträgt 100 g, d. h. 78% d. Th.

d) Die Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_3)_2$ mit CH_3NCO (in präparativem Maßstab). 33,3 g (0,1 Mol) $\text{P}_2(\text{NCH}_3)_2\text{Cl}_6$ und 25 ml trockenes Benzol werden unter Feuchtigkeitsausschluß in eine 3—5 mm starke, 400 mm lange und 30 mm weite Duranglasbombe gefüllt. 35,3 ml (0,6 Mol) Methylisocyanat werden hinzugefügt und die Bombe abgeschmolzen. Bei einer Reaktionstemperatur von 100°C ist die Reaktionslösung nach 12 Stunden gelb, nach 30 Stunden rotbraun gefärbt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Der Bombeninhalt wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen und unter Feuchtigkeitsausschluß in einen

Rundkolben übergeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähes, braunes Öl. Aus diesem lassen sich durch Extraktion mit Petroläther (40–60) oder durch Sublimation bei 70°C und 0,02 mm Hg 14,4 g einer weißen, kristallinen Substanz (A) von einem braunen, harzigen Rückstand (B) abtrennen. Die Ausbeute an (A) beträgt etwa 60% bis 65%. (A) hat die Summenformel: $C_5H_9ClN_3O_3P$ und ist mit dem sechsgliedrigen Ringssystem (c) identisch.

Analysenwerte von (A) = $C_5H_9ClN_3O_3P$ (225,56):

ber.: 26,62% C; 4,02% H; 18,62% N; 13,41% P; 15,71% Cl;

gef.: 26,84% C; 4,18% H; 18,27% N; 12,93% P; 16,50% Cl.

e) Löst man das braune Harz (B) in 40 ml Methylenchlorid und tropft die Lösung unter Rühren in 1 l eisgekühlten Petroläther (40–60), so fällt ein tiefgelber Niederschlag aus, dessen Farbe sich nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation stark aufhellt. Die Substanz ist hygroskopisch. Sie löst sich gut in Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachloräthan. In kaltem Petroläther ist sie unlöslich. Das ^{31}P -KMR-Spektrum zeigt, in Benzol gemessen, eine chemische Verschiebung von +2 ppm, in Tetrachloräthan liegt das Signal bei 0 ppm. Die Substanz zersetzt sich und entgast bei 141–145°C. Das schaumige Produkt wird bei 171° flüssig. Ausbeute: 15 g.

Analysenwerte von (B):

gef.: 32,81% C; 3,38% H; 25,14% N; 6,29% P; 14,98% Cl; Rest 27,4% O;

32,52% C; 4,07% H; 21,24% N; 5,02% P; 14,96% Cl; Rest 22,2% O.

f) Die Umsetzung von $(OCIPNCH_3)_2$ mit Methylisocyanat. 22,3 g (0,1 Mol) $P_2(NCH_3)_2O_2Cl_2$ und 25 ml trockenes Benzol werden in eine Glasbombe gegeben. Nach Zusatz von 23,5 ml (22,8 g = 0,4 Mol) Methylisocyanat wird das Gemisch wie unter d) beschrieben, behandelt. Hält man die Mischung 5 Tage bei 100°C, so ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter d) beschrieben. Die Ausbeute der Substanz (A) beträgt 47%.

Analyse von (A) = $C_5H_9ClN_3O_3P$ (225,56):

ber.: 26,62% C; 4,02% H; 18,62% N; 13,41% P; 15,71% Cl;

gef.: 25,46% C; 4,27% H; 18,39% N; 13,8% P; 15,35% Cl.

g) Das Harz (B) wird nach Vorschrift e) aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt ist flockig, nicht kristallin und hygroskopisch. Es löst sich gut in Methylenchlorid, Chloroform, Di- und Tetrachloräthan. Die chemische Verschiebung im ^{31}P -KMR-Spektrum beträgt $+13 \pm 1$ ppm, gemessen in CH_2Cl_2 . Die Substanz zersetzt sich über 300°C; sie verkohlt in der Bunsenflamme. Ausbeute: 9,6 g.

Analysenwerte von (B)

gef.: 30,73% C; 3,43% H; 23,50% N; 9,77% P; 22,43% Cl; Rest 10,14% O.

h) Die Umsetzung von $(SCIPNCH_3)_2$ mit Methylisocyanat. 25,5 g (0,1 Mol) $P_2(NCH_3)_2S_2Cl_2$ und 25 ml trockenes Benzol werden in eine Glasbombe gegeben. Nach Zusatz von 35,3 ml (34,2 g = 0,6 Mol) Methylisocyanat wird das Gemisch wie unter d) beschrieben, weiterbehandelt. Die Ausbeute beträgt 53%.

Analyse von (A) = $C_5H_9ClN_3O_3P$ (225,56):

ber.: 26,62% C; 4,02% H; 18,62% N; 13,41% P; 15,71% Cl;

gef.: 26,33% C; 4,06% H; 17,96% N; 14,06% P; 17,53% Cl.

i) Der Rückstand (B) wird nach Vorschrift e) aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt ist hygroskopisch und amorph. Es löst sich in Methylenchlorid und Tetrachloräthan. Die

chemische Verschiebung im ^{31}P —MKR-Spektrum liegt bei $+5$ und $-46,5$ ppm, gemessen in CH_2Cl_2 . Die Substanz zersetzt sich über 190°C unscharf.

Analyse von (B):

gef.: 18,08% C; 4,12% H; 16,29% N; 14,28% S; 21,87% P; 13,24% Cl;

Rest 17,12% O.

Anmerkung: Alle KMR-Spektren wurden bei Zimmertemperatur mit einem HR-60 Spektrometer der Varian Assoc. mit einer Senderfrequenz von 24,3 MHz aufgenommen.

Als Proberöhrchen verwendeten wir Glasbomben mit einem Außendurchmesser von 15 mm, die als Reaktionsgefäß benutzt worden sind. Die Ansätze betrugen für die einzelnen Reaktionen jeweils 0,1 Mol der eingesetzten viergliedrigen Ringsysteme.

Herrn Dr. W. LEHR danken wir für die Aufnahme und Auswertung der zahlreichen Gaschromatogramme.

Frau Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING gilt unser besonderer Dank für ihr reges Interesse an der Arbeit und ihre großzügige Unterstützung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1967.