

2.59 Å. Die entsprechenden N(2)···O-Abstände sind in der Legende zu Abbildung 1 angegeben^[12].

Unseres Wissens ist dies das erste Beispiel^[13], daß ein stickstoffhaltiger Kronenether gegenüber einem Über-

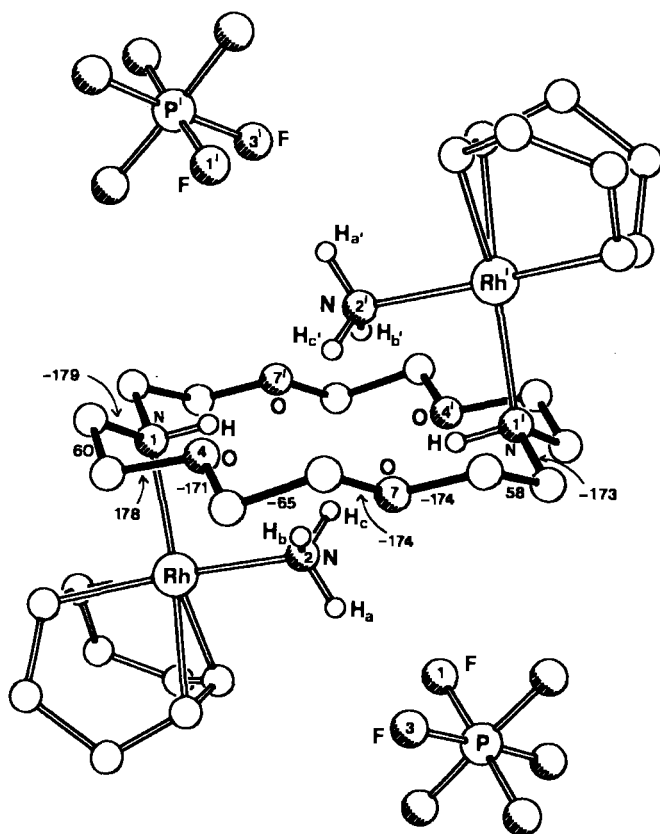


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. 3 ist monoklin, $a = 11.445(3)$, $b = 11.329(3)$, $c = 15.192(5)$ Å, $\beta = 90.45(2)^\circ$, $V = 1970$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.71$ g cm⁻³, $\mu\text{-CuK}\alpha = 86$ cm⁻¹, 2213 unabhängige Reflexe mit $[I_0] > 3\sigma(I_0)$, $\theta < 55^\circ$, $R = 0.101$. Torsionswinkel $[\circ]$ am 18gliedrigen Ring sind neben den Bindungen angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh–N(1) 2.17(1), Rh–N(2) 2.14(1). Ausgewählte Bindungswinkel $[\circ]$: Rh–N(1)–C(2) 117(1), Rh–N(1)–C(9') 116(1), C(2)–N(1)–C(9') 111(1). Kontaktabstände zwischen N(2) und O(4), O(7), O(7'), F(1), F(3): 3.22, 3.50, 3.45, 3.45, 3.22, 3.13 Å. Abstand zwischen N(2) und der mittleren Ebene durch die Ring-Heteroatome: 1.92 Å. Abstand N(2)···N(2'): 3.97 Å. Die PF₆⁻-Ionen haben zwei Orientierungen (geschätzte Anteile 0.65 und 0.35). Es ist nur die überwiegende Orientierung dargestellt.

gangsmetall als Ligand in der ersten und zugleich in der zweiten Koordinationssphäre fungiert. Es sollten sich viele Verbindungen herstellen lassen^[14], auch Polymere, in denen Übergangsmetallkomplexe kovalent mit „Aza-kronenethern“ verbunden sind.

Eingegangen am 7. November 1984 [Z 1062]

- [1] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 612; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1981, 847, 849, 851; *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1426; H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 235; D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 96 (1984) 804 bzw. 23 (1984) 821.
- [2] A. Werner: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1913; J. Bjerrum, *Adv. Chem. Ser.* 62 (1967) 178.
- [3] Zwei neuere Beispiele siehe J.-P. Lecomte, J.-M. Lehn, D. Parker, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 296; P. K. Coughlin, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2328.
- [4] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* 29 (1973) 1647.
- [5] Experimentelles: 3: 27.3 mg (0.07 mmol) 2 wurden in CH₂Cl₂ gelöst, das 18.4 mg (0.07 mmol) 1 enthielt. Für die Röntgen-Strukturanalyse ge-

eignete gelbe Prismen wurden durch Dampfdiffusion mit Et₂O erhalten (P. G. Jones, *Chem. Br.* 17 (1981) 222). Nach 48 h wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 20 mg (42%), $F_p = 216\text{--}219^\circ\text{C}$; IR (Nujol): 3350, 3330, 3290, 3270, 3230, 3190 (alle νNH), 1620, 1610 (beide δNH) cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₃COCOD₃): $\delta = 1.87$ (8 H, m, CH₂H_{eq}-cod), 2.46 (8 H, bs, CH₂H_{ax}-cod), 2.60–3.10 und 3.63–4.05 (32 H, breite Multipletts, OCH₂, NCH₂, NH, NH₃), 4.20 (8 H, bs, CH-cod).

- [6] 2, $F_p = 209\text{--}215^\circ\text{C}$, wurde aus [Rh(cod)Cl]₂ hergestellt (R. B. King, *Organomet. Synth.* 1 (1965) 132).
- [7] 1 und 2 reagieren in CD₂Cl₂ nur langsam. Aus den ¹H-NMR-Daten wird geschlossen, daß primär ein nicht-kovalent gebundenes Addukt entsteht.
- [8] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator. Empirische Absorptionskorrektur anhand von 360 azimuthalen Messungen. Strukturlösung durch Schweratommethoden; anisotrope Verfeinerung. Der Ammin-Wasserstoff wurde in einer ΔF -Karte lokalisiert; die NH₃-Gruppe wurde als starrer Körper verfeinert. Vier komplette Analysen mit verschiedenen Kristallen führten alle zu R -Werten von ca. 0.10. In allen Fällen kamen die relativ hohen R -Werte durch Fehlordnung der PF₆⁻-Ionen und durch Fehlordnung im Cyclooctadienteil zustande. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [9] Die Konformation des Makrocyclus mit alternierenden (+)- und (–)-gauche-Helicitäten der CC-Bindungen und nach innen weisenden NH-Bindungen ist ähnlich wie in unkomplexiertem 1 (M. Herceg, R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 549).
- [10] D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 43; K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1355.
- [11] B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 824.
- [12] Eine gegabelte Wasserstoffbrücke liegt zwischen H₃ und F(1) (2.40 Å) sowie F(3) (2.23 Å) von PF₆⁻ (überwiegende Orientierung) vor.
- [13] Das beste Analogon ist der makrocyclische Aquakomplex einer Carbonyl(bisphosphinoether)rhodiumverbindung (N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 829; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 583). In [Rh(CO)(H₂O)(Ph₂P(CH₂CH₂O)₃(CH₂)₂-PPh₂)]PF₆ ist das Metall durch das H₂O-Molekül koordiniert, das mit zwei Sauerstoffatomen in der Polyetherkette Wasserstoffbrücken bildet.
- [14] Vgl. mit den Reaktionen zwischen Kronenethern und AlMe₃ (J. L. Atwood, R. D. Priester, R. D. Rogers, L. G. Canada, *J. Inclusion Phenom.* 1 (1983) 61).

1,3,4-Thiazaphosphole**

Von Alfred Schmidpeter*, Konstantin Karaghiosoff, Cornelia Cleve und Dietmar Schomburg

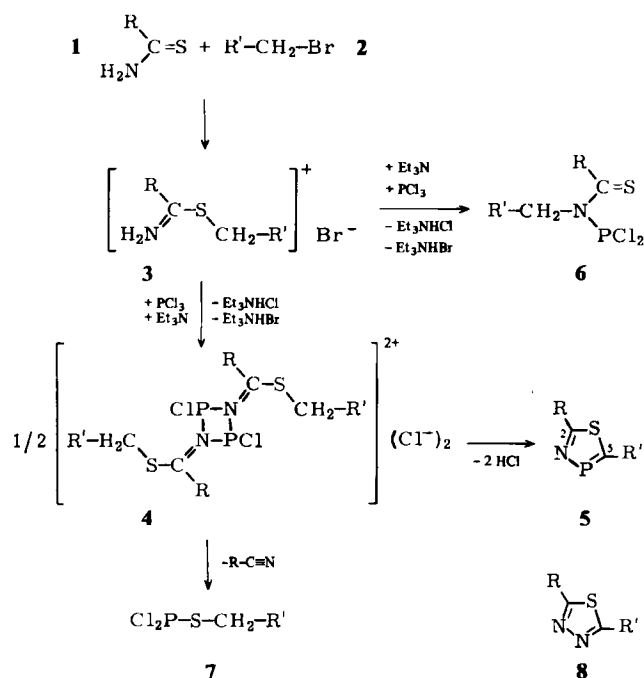
In den letzten 15 Jahren wurde eine Reihe von Heterophospholen dargestellt, die belegen, daß zweifachkoordinierter Phosphor(III) ebenso gut ein Fünfringaren aufbauen kann wie die klassischen Heterocyclenglieder Stickstoff und Schwefel. Die Synthese der Phosphasysteme kann nur ausnahmsweise den Wegen folgen, die zu den analogen Azasystemen führen. So läßt sich auch die gängige Darstellung von 1,3,4-Thiadiazolen wie 8a^[1] nicht auf die von 1,3,4-Thiazaphospholen 5 übertragen, schon weil die Vorstufen fehlen. Die Darstellung von 5 gelingt jedoch, indem Phosphor als letztes Ringglied einkondensiert wird. Sie sind das erste System, das zugleich S, N und P als

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. K. Karaghiosoff, C. Cleve Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. D. Schomburg Gesellschaft für Biotechnologische Forschung Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

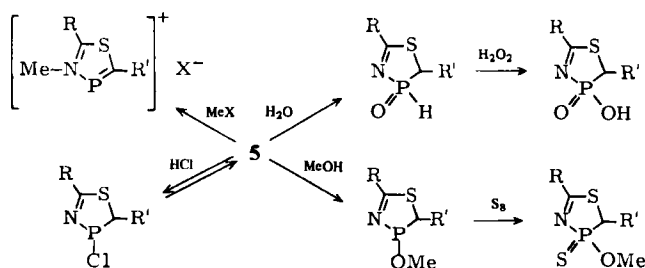
[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 65. Mitteilung. Zum Teil vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, September 1983, Nizza; vgl. *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 456. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 64. Mitteilung: A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 903.

Der Aufbau der 1,3,4-Thiazaphosphole geht von Thio-carbonsäureamiden oder *N,N*-disubstituierten Thioharn-stoffen (untersuchte Beispiele: **1**, R = Ph, NMe₂) aus, de-ren NCS-Kette im ersten Schritt durch Alkylierung mit ei-nem Benzylbromid oder Bromessigsäureethylester **2** am Schwefel verlängert wird. Durch Kondensation der erhal-tenen Salze **3** mit PCl₃ wird dann die Kette zum Ring **5** ge-schlossen.

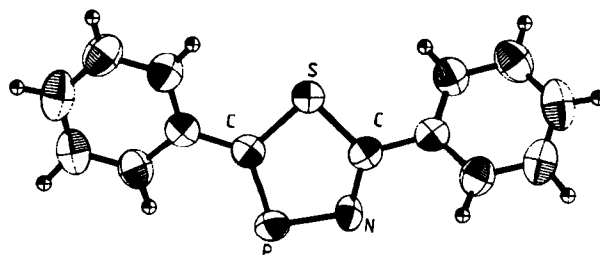


Das Kondensationsmittel Triethylamin darf dabei nicht vorzeitig zugegeben werden. Es bewirkt sonst eine S→N-Wanderung des Alkylrestes und führt damit zu den *N*-(Dichlorphosphino)thioamiden **6**. Wird es dagegen erst in Anwesenheit von PCl_3 zugegeben, so entstehen (in unterschiedlichen Ausbeuten) die Thiazaphosphole **5** (Tabelle 1)^[2]. Bei niedriger Ausbeute findet man als Produkte einer Nebenreaktion die Alkylthio-chlorphosphane $\text{PCl}_{3-n}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{R})_n$, $n=1$ (**7**), 2, 3. Um ihre Bildung zu erklären, nehmen wir an, daß die Kondensation an der Amidgruppe einsetzt und zunächst zu den (hier nicht nachweisbaren) 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen **4** führt^[3]. Bei ausreichender CH_2 -Aktivierung ($\text{R}'=\text{CO}_2\text{Et}$) reagiert dieses Zwischenprodukt ausschließlich in einem zweiten Kondensationsschritt unter Bildung von **5**. Andernfalls konkurriert damit die 1,3-Verschiebung der Alkylthio-

Thiazaphosphole **5** sind wie andere Azaphosphole oxidationsbeständige, aber hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie absorbieren längerwellig als die entsprechend substituierten Thiadiazole **8**^[4]. Da es auch für nichtaromatische P^{III}- und P^V-Verbindungen mit 1,3,4-Thiazaphosphol-Gerüst bislang keine Darstellungsmöglichkeit gibt, sind Reaktionen, die **5** in diese überführen, von präparativer Bedeutung.



Die Röntgen-Strukturbestimmung an **5a**^[6] zeigt, daß es mit **8a** isomorph kristallisiert, im Einklang mit einer weitgehenden Übereinstimmung der Molekülgestalten (Abb. 1). Bei **8a** fällt die durch das S-Atom gehende Molekülachse mit einer kristallographischen C₂-Achse zusammen. Auch das Thiazaphospholmolekül **5a** liegt ungeachtet seiner fehlenden Symmetrie auf dieser Achse. Die kristallographische Symmetrie kommt durch eine statistische Fehlordnung (eine Drehung des Moleküls um diese Achse, d. h. eine Vertauschung von P und N) zustande. Durch eine behutsame Verfeinerung gelingt es zwar, die beiden fehlgeordneten Atome P und N zu trennen (Abstand 38.5 pm), doch sind ihre Bindungsparameter mit hohen Standardabweichungen behaftet (Abb. 1). Trotzdem wird deutlich, daß alle Bindungen des planaren (maximale Abweichung von der Ebene 3 pm) fünfgliedrigen Rings eine erhöhte Bindungsordnung aufweisen. Da die NC-Bindung länger und die CS-Bindung kürzer ist als in **8a** (Abb. 1), scheint



Gitterparameter		Bindungslängen		Bindungswinkel			
5a	8a	5a	8a	5a	8a		
C2/c	C2/c	PC	166.9(10)	CPN	98.0(14)		
<i>a</i> 2773.9(3)	2784	PN/NN	168.4(15)	119.0	PNC/NNC 115.7(18)	110.5	
<i>b</i> 622.5(1)	577	NC	132.4(25)	126.1	PCS	114.3(5)	
<i>c</i> 732.1(1)	737	$\overline{\text{CS}}$	172.8(6)	176.9	NCS	117.4(12)	112.8
β 104.8(1)	107.1	$\overline{\text{CC(Ph)}}$	147.9(7)	151.3	CSC	94.3(4)	89.8
<i>Z</i> 4	4						

	Farbe	Fp [°C]	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{13}\text{C}(^{1,2}\text{J}(\text{PC}) \text{ [Hz]})$	
				C-2	C-5
5a	farblos	85–87	250.0	176.6 (19.6)	182.1 (74.0)
5b	gelb	75–76	256.9	176.5 (19.4)	182.7 (74.0)
5c	rot	210–212	270.0		
5d	blaußgelb	43–45	300.0	181.6 (21.2)	167.7 (75.8)
5e	gelb	54–56	248.7	175.0 (18.8)	170.2 (64.1)
5f	gelb	103–104	262.2	176.2 (19.1)	167.1 (65.2)

der resonanzbedingte Bindungsausgleich in den Thiazaphospholen 5 sogar weiter zu gehen als im Thiadiazol 8. Die mindere Qualität des Vergleichsmaterials macht allerdings eine Überprüfung an einem weiteren Beispielpaar notwendig.

Eingegangen am 12. September,
in veränderter Fassung am 14. November 1984 [Z 993]

- [1] L. L. Bambas in A. Weissberger: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 4, Interscience, New York 1952, S. 88.
- [2] Zu 5 g 3 und der äquimolaren Menge PCl_3 in 100 mL Acetonitril wird unter kräftigem Rühren bei 0°C die vierfach molare Menge Triethylamin während 0.5 h getropft. Bei der Zugabe des letzten Viertels wird die Lösung gelb bis orange-gelb. Der Triethylammoniumhalogenid-Niederschlag wird durch eine Fritte abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 mL Ether digeriert und die etherische Lösung filtriert. Nach Abziehen des Ethers bleibt analysenreines 5 zurück. 5c ist in Acetonitril unlöslich, wird zusammen mit den Triethylammoniumhalogeniden abgetrennt und daraus mit viel Benzol extrahiert.
- [3] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392.
- [4] Zum Beispiel ist 2-Dimethylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol farblos: E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.* 1949, 1163.
- [5] Z. V. Zvonkova, A. V. Khvatkina, *Kristallografija (Moskau)* 10 (1965) 734; Standardabweichungen fehlen.
- [6] $\rho_{\text{ber}} = 1.387 \text{ g cm}^{-3}$, 869 beobachtete von 1074 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2.0\sigma(I)$), $R = 0.063$, Syntex-P2-Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 154.178 \text{ pm}$ ($\text{CuK}\alpha$), $2\theta_{\text{max}} = 135^\circ$. Empirische Absorptionskorrektur, Verfeinerung der H-Atome: isotrop, frei. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

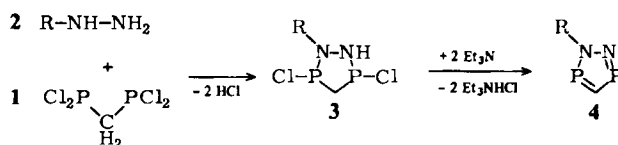
1,2,3,5-Diazadiphosphole – das erste 1,3-Diphospha-1,3-dien-System**

Von Alfred Schmidpeter*, Christian Leyh und
Konstantin Karaghiosoff

Der Einbau von Phosphor(III) in ein 6π -System begünstigt die Zweifach- gegenüber der Dreifachkoordination von Phosphor und ermöglicht die Herstellung stabiler cyclischer Phosphaalkene $-\text{P}=\text{CH}-$ und Iminophosphane $-\text{P}=\text{N}-$ ^[1], während vergleichbar substituierte acyclische Verbindungen nicht beständig sind. Reicht diese Stabilisierung nun auch aus, um zwei Phosphoratome in einem Ring in der Zweifachkoordination zu halten^[2], und läßt sich damit insbesondere ein cyclisches 1,3-Diphospha-1,3-dien-System gewinnen? Die Synthese eines acyclischen 1,3-Diphospha-1,3-diens ist bisher nicht gelungen^[3,4].

Ein formelmäßig einfacher Weg zu einem Fünfring mit konjugierter Phosphaethen- und Iminophosphan-Einheit $-\text{P}=\text{CH}-\text{P}=\text{N}-$ bietet die Kondensation von Bis(dichlorphosphino)methan 1^[5] mit primären Hydrazinen 2. Tatsächlich reagiert 1 mit Phenylhydrazin (im Überschuß oder mit Pyridin als Hilfsbase) zum isolierbaren, aber unbeständigen 1,2,3,5-Diazadiphospholan 3b; Triethylamin als Hilfsbase bewirkt darüber hinaus die HCl-Abspaltung zum gesuchten 1-Phenyl-1,2,3,5-diazadiphosphol 4b^[6], das sich destillativ reinigen läßt. Seine Ausbeute ist infolge der Bildung unlöslicher Nebenprodukte allerdings gering^[7].

4b ist eine farblose Flüssigkeit. Beim Erwärmen bleibt sie bis 80°C unverändert, verfestigt sich dann jedoch in-

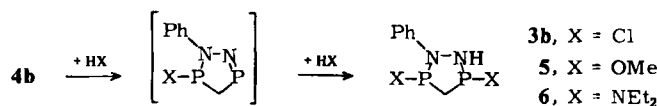


a, R = Me; b, R = Ph

nerhalb weniger Sekunden; aus einer Lösung von 4b in Toluol fällt daher bei 80°C ein unlöslicher und unschmelzbarer Niederschlag aus. Im strikten Gegensatz zur Oxidationsunempfindlichkeit von Azaphospholen^[8] ist 4b außerordentlich O_2 -empfindlich: Bei Sauerstoffzutritt färbt es sich unter Erwärmen orange und geht innerhalb von 2 h über zähflüssig und gallertig in eine harte, braune, unlösliche Masse über, die bis 300°C nicht schmilzt. Laut Analyse ist das Produkt durch die Aufnahme von zwei (oder drei) Atomen Sauerstoff pro Molekül 4b entstanden. α -Dione wie Biacetyl oder 1,2-Naphthochinon wirken auf 4b auch bei 50°C nicht ein. 4b läßt sich weder mit MeI noch mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ methylieren.

Die konjugative Stabilisierung der Zweifachkoordination der beiden Phosphoratome in 4b zeigt sich auch darin, daß Additionen immer an beide Doppelbindungen stattfinden, daß also das nicht mehr resonanzstabilisierte Addukt der ersten Stufe leichter addiert als das Edukt.

So nimmt 4b im Molverhältnis 1:2 HCl unter Rückbildung von 3b auf; bei geringerem HCl-Angebot bleibt ein Teil 4b unumgesetzt. Ebenso entstehen mit Methanol und Diethylamin die Diazadiphospholane 5 bzw. 6 (Tabelle 1). Dabei wird nur jeweils ein (aufgrund des ^1H -NMR- (CH_2) -Aufspaltungsmusters wahrscheinlich das *trans*-) Isomer beobachtet.



In gleicher Weise wie 4b wurde aus 1 mit Methylhydrazin (über 3a) 1-Methyl-1,2,3,5-diazadiphosphol 4a erhalten, konnte aber nicht destillativ gereinigt werden. Die Umsetzungen von 1 mit 2, R = 4-NO₂C₆H₄ oder Ph₂PO, blieben erfolglos. In den NMR-Spektren von 4 (Tabelle 1)

Tabelle 1. NMR-Daten von 4, 3, 5 und 6, wenn nicht anders angegeben in CDCl_3 (J [Hz]).

	4a	4b	3a	3b	5	6
$\delta^{31}\text{P}$ P-3	265.1[a, b]	265.8[a, b]	103.3[d]	108.9[e]	118.1	72.0
P-5	279.5[a, c]	274.6[a, c]	111.4[d]	113.6[e]	124.8	78.9
$J(\text{PCP})$	22.7	24.7	38.3	25.5	10.6	12.0
$\delta^{13}\text{C}$ C-4	162.2	162.2	55.3	55.9	45.0	35.0
$J(\text{P-3C})$	77.7[b]	78.3[b]	43.3	43.6	28.6	18.6
$J(\text{P-5C})$	52.7[c]	53.2[c]	39.7	40.1	23.9	15.4
$\delta^{13}\text{C}$ CH ₃	29.6		38.2			54.2, 54.3
$J(\text{PN, OC})$			16.5			11.7, 15.1
$\delta^1\text{H}$ 4-H	9.10	9.23		2.89, 3.75 [f]		2.08, 2.41
$J(\text{P-3CH})$	30.1[b]	29.3[b]				
$J(\text{P-5CH})$	43.6[c]	45.1[c]				
$\delta^1\text{H}$ 2-H				5.74	4.76	4.19
$J(\text{PNH})$				47.5	39.4	38.2
$\delta^1\text{H}$ CH ₃	4.3					3.26, 3.29
$J(\text{PN, OCH})$	8.4					12.9, 13.5

[a] Breit. [b, c] Zuordnung aufgrund der entsprechenden und gleich abgestuften $J(\text{PC})$ - und $J(\text{PCH})$ -Werte in 1H- bzw. 2H-1,2,3-Diazaphospholen [8]; die übrigen Zuordnungen sind nicht gesichert. [d] In Benzol. [e] In Acetonitril. [f] Überlagert.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. C. Leyh, Dipl.-Chem. K. Karaghiosoff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 66. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 65. Mitteilung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve, D. Schomburg, *Angew. Chem.* 97 (1985) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 2.