

Thiatriazadiphosphorin

Siegfried Pohl, Olaf Petersen und Herbert W. Roesky*

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld 1

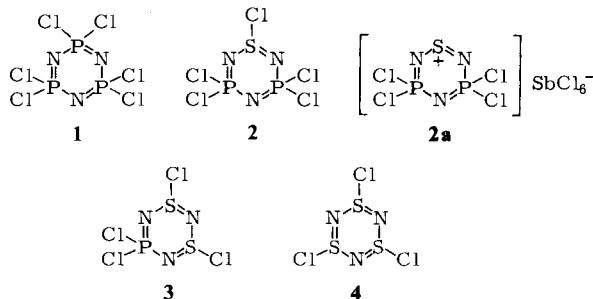
Eingegangen am 20. Juni 1978

Das Pentachlorthiatriazadiphosphorin **2** bildet sich bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Phosphorpentachlorid. Aus SbCl_5 und **2** entsteht der Komplex $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_4\text{S}^+\text{SbCl}_6^-$ (**2a**), dessen Molekülstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. **2a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma*. Für das Kation ergibt sich ein planarer Sechsring mit zweifach koordiniertem Schwefel. Die S–N-Abstände wurden zu 155.6 bzw. 156.4 pm bestimmt (* NSN 119.9°).

Thiatriazadiphosphorine

Pentachlorthiatriazadiphosphorine **2** is formed by the reaction of bis(trimethylsilyl)sulfur diimide and phosphorus pentachloride. With SbCl_5 **2** yields the complex $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_4\text{S}^+\text{SbCl}_6^-$ (**2a**). Its structure was elucidated on the basis of an X-ray analysis. **2a** crystallizes in the orthorhombic space group *Pnma*. The cation exhibits a planar six-membered ring with a two-coordinate sulfur atom. The S–N distances were found to be 155.6 and 156.4 pm, respectively (* NSN 119.9°).

Die Chemie des Hexachlorthiazatriphosphorins¹⁾ **1** und des Trichlorthiatriazins²⁾ **4** ist lange bekannt. Es ist deshalb überraschend, daß Übergänge dieser Verbindungstypen **2**, **3**, die formal durch Austausch einer PCl_2 -Gruppe gegen eine SCl -Einheit entstehen, nicht bekannt waren.



In einer Kurzmitteilung³⁾ hatten wir die Synthese des Pentachlorthiatriazadiphosphorins **2** aus $\text{S}(\text{NSO})_2$ und PCl_5 beschrieben. Die bei dieser Reaktion entstehenden Nebenprodukte **1** und $\text{OPCl}_2\text{NPCl}_3$ lassen sich schwierig abtrennen. Wir haben jetzt

gefunden, daß **2** durch die Spaltungsreaktion von Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Phosphorpentachlorid wesentlich besser zugänglich ist.

Für den Reaktionsmechanismus kann man annehmen, daß zunächst die Abspaltung eines Moleküls $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ erfolgt oder daß es zu einer Addition von PCl_5 an eine Schwefel-Stickstoff-Bindung kommt mit nachfolgender Trimethylchlorsilan-Abspaltung. Zwei Äquivalente dieses Zwischenproduktes, $\text{Cl}_3\text{PNS}(\text{Cl})\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, können unter erneuter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu einem achtgliedrigen Ring reagieren. Dieser läßt sich ebenfalls nicht isolieren. Unter Abspaltung von NSCl und Ringkontraktion entsteht der sechsgliedrige Ring **2**. Von den Nebenprodukten dieser Reaktion konnten sowohl das Trimethylchlorsilan als auch das Trimere von NSCl , **4**, massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Konstitution von **2** läßt sich mit Hilfe des Massenspektrums deuten. Das Molekül-Ion wird bei $m/e = 311$ beobachtet. Mit der relativen Intensität von 100% tritt bei $m/e = 276$ das Ion $\text{M} - \text{Cl}$ auf. Durch das Ergebnis des Massenspektrums konnte man erwarten, daß die Synthese des $\text{M}^+ - \text{Cl}$ -Kations erfolgversprechend verläuft. Dazu haben wir **2** mit SbCl_5 zu **2a** umgesetzt.

Die schwingungsspektroskopische Analyse ergab keinen eindeutigen Hinweis für die Bildung des SbCl_6^- -Ions, weil es im Schwingungsspektrum zu Überlagerungen mit Ringschwingungen kommt. Weiterhin war nicht geklärt, ob das Chloratom vom Schwefel- oder einem Phosphoratom abgespalten wird. Auch durch eine ^{31}P -NMR-Messung ließ sich dies nicht klären, da die Löslichkeit von **2a** in herkömmlichen Lösungsmitteln hierfür nicht ausreichte.

Strukturbestimmung von **2a** aus Röntgenbeugungsdaten

2a kristallisiert orthorhombisch, $Pnma$, mit $a = 1269.4(2)$, $b = 1603.2(2)$, $c = 876.4(1)$ pm, $V = 1784 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$ Moleküle/Elementarzelle.

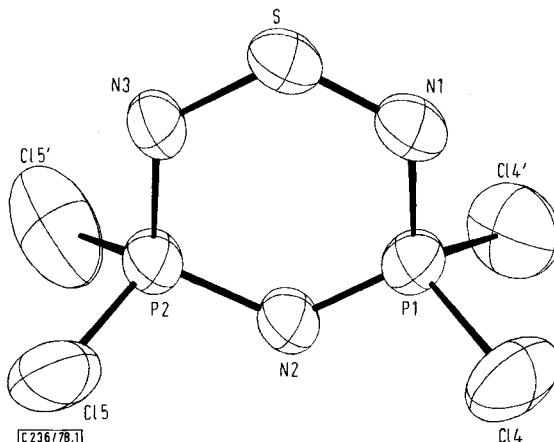


Abb. 1. Kation von **2a** im Kristall; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit

Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Einkristall mit den Dimensionen $0.2 \times 0.15 \times 0.1$ mm auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer vermessen ($\omega-2\Theta$ -scan-Methode, $\text{Mo}-K_\alpha$ -Strahlung,

Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, $\sin \Theta_{\max}/\lambda = 0.638 \text{ \AA}^{-1}$, Zahl der Reflexe 1986, Zahl der beobachteten Reflexe, d. h. mit $I > 1.96 \sigma (I)$ 1340, $d_{\text{röm}} = 2.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde aus der Patterson-Synthese gelöst⁴⁾. Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-1/4(B_{11}a^*{}^2h^2 + B_{22}b^*{}^2k^2 + B_{33}c^*{}^2l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$ vorgenommen, konvergierte für die beobachteten Reflexe zu $R_1 = 0.053$ und $R_2 = 0.048$ (R_1, R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert, Definitionen siehe Lit.⁵⁾).

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. In den letzten Zyklen der Verfeinerung waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1σ .

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

In Tab. 1 sind die Atomparameter und in Tab. 2 die Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Abb. 1 zeigt das Kation von **2a** mit den Schwingungsellipsoiden der Atome.

Tab. 1. Atomparameter von **2a** mit Standardabweichungen
(in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

Lageparameter			
Atom	x	y	z
Sb	0.0	0.0	0.0
C11	0.01263(20)	0.13938(13)	0.08537(29)
C12	0.16292(19)	0.01319(16)	-0.12299(33)
C13	0.08732(24)	-0.04483(15)	0.22470(32)
P1	0.09047(28)	0.25	0.54613(40)
C14	0.18106(24)	0.15304(21)	0.51681(35)
P2	-0.12173(28)	0.25	0.47352(38)
C15	-0.19226(26)	0.34718(25)	0.39194(37)
S	-0.05786(30)	0.25	0.77838(39)
N1	0.05915(88)	0.25	0.72536(117)
N2	0.00198(79)	0.25	0.43263(115)
N3	-0.14832(75)	0.25	0.65730(108)

Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren						
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Sb	3.11(3)	2.72(3)	3.62(3)	0.06(4)	-0.37(4)	-0.26(4)
C11	6.51(14)	3.13(9)	4.87(12)	-0.40(11)	-0.30(11)	-0.90(9)
C12	4.39(11)	5.54(14)	8.67(18)	-0.92(11)	-2.08(12)	1.34(12)
C13	8.43(17)	5.00(12)	5.65(15)	0.62(13)	3.31(13)	-0.10(12)
P1	3.58(16)	4.68(17)	3.82(18)	0.0	0.47(13)	0.0
C14	7.70(16)	8.15(18)	7.69(18)	3.94(15)	1.11(15)	-0.01(16)
P2	3.45(14)	5.93(20)	3.07(17)	0.0	-0.18(13)	0.0
C15	8.82(19)	13.33(28)	6.87(18)	-6.10(20)	-1.22(16)	3.78(20)
S	5.56(19)	4.88(17)	3.13(16)	0.0	-0.59(15)	0.0
N1	5.38(61)	5.69(59)	3.16(52)	0.0	-0.67(50)	0.0
N2	3.73(47)	6.25(58)	3.13(42)	0.0	-0.33(49)	0.0
N3	3.55(47)	5.62(57)	3.56(52)	0.0	-0.78(43)	0.0

Beschreibung der Molekülstruktur von **2a**

Die Röntgenstrukturanalyse liefert für das Kation von **2a** die Konstitution eines sechsgliedrigen Rings mit Schwefel der Koordinationszahl zwei.

Der Ring besitzt C_m -Symmetrie mit der Spiegelebene in der Ringebene. Die im Rahmen der Fehlergrenzen gleich langen S–N-Abstände (Mittelwert 156.0 pm) sind gegenüber analogen Bindungslängen in bisher untersuchten Sechsringen mit SN_2 -Gruppierungen^{6–8)}

(jeweils etwa 153 pm) geringfügig aufgeweitet, wahrscheinlich eine Folge der in **2a** etwas vergrößerten Bindungsanteile der beiden Stickstoffatome (N1, N3, s. Abb.) zu den benachbarten Phosphoratomen.

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. °) mit Standardabweichungen
(in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle)

S – N1	155.6 (12)	N1 – S – N3	119.9 (5)	S – N3 – P2	120.9 (5)
S – N3	156.4 (10)	N1 – P1 – N2	117.3 (5)	Cl1 – Sb – Cl2	90.0 (1)
P1 – N1	162.0 (11)	N1 – P1 – Cl4	105.8 (4)	Cl1 – Sb – Cl3	89.5 (1)
P1 – N2	150.0 (11)	N2 – P1 – Cl4	110.7 (4)	Cl2 – Sb – Cl3	89.8 (1)
P1 – Cl4	195.1 (4)	Cl4 – P1 – Cl4 ^{a)}	105.7 (2)		
P2 – N2	161.1 (11)	N2 – P2 – N3	114.7 (4)		
P2 – N3	164.6 (10)	N2 – P2 – Cl5	111.7 (3)		
P2 – Cl5	193.4 (4)	N3 – P2 – Cl5	105.5 (3)		
Sb – Cl1	236.2 (2)	Cl5 – P2 – Cl5 ^{a)}	107.3 (2)		
Sb – Cl2	234.2 (3)	S – N1 – P1	121.6 (6)		
Sb – Cl3	237.1 (3)	P1 – N2 – P2	125.6 (6)		

^{a)} Bezieht sich auf die Transformation $x, \frac{1}{2} - y, z$.

Ungewöhnlich sind mit 161.1 und 150.0 pm die Unterschiede in den P – N-Abständen der P1 – N2 – P2-Gruppierung (s. Abb.). In der Regel sind bei Cyclophosphazenen in den P – N – P-Segmenten, deren begrenzende Phosphoratome gleichartig substituiert sind, die P – N-Bindungslängen gleich⁹⁾.

Die bevorzugte Verstärkung der P1 – N2- gegenüber der P2 – N2-Bindung in **2a** ergibt sich damit wahrscheinlich aus der Packung der Sechsringe im Kristall. Für weitergehende Aussagen müßte allerdings die aus diesen Röntgenbeugungsdaten nicht zu ermittelnde Lage der freien Elektronenpaare, hier besonders von N2, bekannt sein.

Die restlichen Abstände sowie die Bindungswinkel entsprechen den Erwartungen (Tab. 2).

Bindende intermolekulare Wechselwirkungen vom kationischen Schwefel zu anderen Atomen wurden im Festkörper nicht beobachtet.

Für die Raman-Messungen danken wir Herrn Dr. H. J. Zehnder. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten führten wir in sorgfältig getrockneten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre durch. – IR-Spektren: kapillarer Film zwischen Kaliumbromidplatten, Gerät 457 Perkin Elmer. – Raman-Messungen: Coderg LRT 800 mit einem Argon-Laser an rotierenden Proben in Substanz. – ³¹P-NMR-Spektrum: Varian XL 100, 85proz. H₃PO₄ als äußerer Standard. – Massenspektren: 70 eV, Gerät CH 7 der Firma Varian.

1,3,3,5,5-Pentachlor-1λ⁴,2,4,6,3λ⁵,5λ⁵-thiatriazadiphosphorin (2): Zu 20.8 g (0.1 mol) PCl₅ in 1000 ml wasserfreiem CCl₄ läßt man unter starkem Rühren bei 0°C 20.6 g (0.1 mol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, verdünnt mit 200 ml CCl₄, tropfen. Nach der Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das gelbe Öl wird i. Vak. bei 100°C destilliert. Sdp. 57°C/0.1 Torr, Ausb. 4.8 g (31%).

IR: 1205 sst, 1110 sst, 1065 s, 1015 st, 980 sst, 785 s, 730 st, 660 st, 600 sst, 525 sst, 460 st, 432 st cm^{-1} . — Raman: 1050 s, 775 s, 745 s, 675 s, 595 s, 467 m, 439 s, 366 m, 340 st, 307 m, 211 m, 181 sst, 168 st, 129 s cm^{-1} . — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -24.5$. — MS: $m/e = 311$ (M, 6%).

$\text{Cl}_5\text{N}_3\text{P}_2\text{S}$ (313.3) Ber. Cl 56.58 N 13.41 P 19.77 S 10.23
Gef. Cl 56.2 N 13.7 P 19.4 S 10.2

3,3,5,5-Pentachlor-1,2,4,6,3λ⁵,5λ⁵-thiatriazadiphosphorinum-hexachloroantimonat (2a): Zu 3.1 g (0.01 mol) **2** in 250 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. unter Röhren 3.1 g (0.01 mol) SbCl_5 getropft. Die sich abscheidenden rötlich-gelben Kristalle werden nach 1 Tag abfiltriert. Schmp. 179 °C, Ausb. 5.7 g (92%).

IR (Nujol): 1295 sst, 1252 sst, 1182 st, 1138 sst, 1090 sst, 995 m, 895 s, 867 sst, 769 s, 742 s, 728 sst, sh, 721 sst, 655 sst, 625 st, 552 sst, 453 sst, 427 st, 328 sst cm^{-1} . — Raman: 1046 m, 1005 s, 981 s, 787 s, 721 s, 668 s, 621 s, 483 s, 460 m, 343 s, 334 sst, 293 m, 275 s, 180 st, 175 m, 169 m, 160 s, 41 st cm^{-1} . — MS: $m/e = 475$ (M — PCl_3 , 8%).

$\text{Cl}_{10}\text{N}_3\text{P}_2\text{SSb}$ (612.3) Ber. Cl 57.90 P 10.12 Gef. Cl 57.9 P 10.0

Literatur

- ¹⁾ H. Rose, Ann. Chem. Pharm. **11**, 129 (1834); J. v. Liebig und F. Wöhler, ebenda **11**, 139 (1834).
- ²⁾ W. Muthmann und E. Seitter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **B 30**, 627 (1897).
- ³⁾ H. W. Roesky, Angew. Chem. **84**, 685 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 642 (1972).
- ⁴⁾ Es wurden das Syntex XTL-Programmsystem sowie das Programm ORTEP von C. K. Johnson verwendet.
- ⁵⁾ S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. **108**, 2934 (1975).
- ⁶⁾ A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky und E. Janßen, Angew. Chem. **88**, 853 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 783 (1976).
- ⁷⁾ A. Gieren und F. Pertlik, Angew. Chem. **88**, 852 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 782 (1976).
- ⁸⁾ H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 735.
- ⁹⁾ D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1974.

[236/78]