

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VIER-UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN, LVI¹ 1,3,4,2Λ⁵-thiadiazaphosphole

Alfred Schmidpeter^a; Joachim Gross^a; Eva Schrenk^a; William S. Sheldrick^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München 2 ^b Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig, Stöckheim

To cite this Article Schmidpeter, Alfred , Gross, Joachim , Schrenk, Eva and Sheldrick, William S.(1982) 'VIER-UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN, LVI¹ 1,3,4,2Λ⁵-thiadiazaphosphole', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 1, 49 – 61

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208073110

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073110>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VIER- UND FÜNFGLIEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, LVI¹ 1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphole

ALFRED SCHMIDPETER, JOACHIM GROSS und EVA SCHRENK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1,
D-8000 München 2*

und

WILLIAM S. SHELDRIK

*Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Mascheroder Weg 1,
D-3300 Braunschweig-Stöckheim*

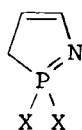
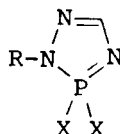
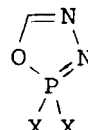
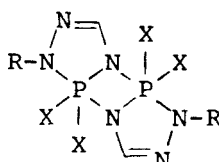
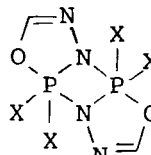
(Received June 11, 1982)

Thiophosphoryltetrazoles generated from 5-methyl and 5-phenyl tetrazoles and thiophosphoryl chlorides easily lose nitrogen and give the dimers **11** of 1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphospholes. Rate of nitrogen elimination and yield depend on the substituents at phosphorus; with PSCl₃ no more thiadiazaphosphole is formed. The dichloro-thiadiazaphosphole dimer **11i** can be prepared by condensation of thiobenzhydrazide and PCl₃. With regard to their tendency to dimerize and the structure of their dimers, the thiadiazaphospholes closely resemble the 1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholes. An X-ray structure determination of the methyl derivative **11a** shows the three rings of the dimer to be in one plane, the trigonal-bipyramidal coordination of phosphorus distinctly "anti-Berry" distorted and the axial PS bond extremely long (231 pm).

Die aus 5-Methyl- und 5-Phenyltetrazol und Thiophosphorylchloriden entstehenden Thiophosphoryltetrazole spalten leicht Stickstoff ab und liefern die 1,3,4,2λ⁵-Thiadiazaphosphol-Dimeren **11**. Zerfallsgeschwindigkeit und Ausbeute hängen von den Substituenten am Phosphor ab; mit PSCl₃ entsteht kein Thiadiazaphosphol mehr. Das Dichlorthiadiazaphosphol-Dimer **11i** kann aber durch Kondensation von Thiobenzhydrazid mit PCl₃ dargestellt werden. Bezüglich Dimerisierungstendenz und Dimerenstruktur schließen sich die Thiadiazaphosphole eng an die 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphole an. Nach einer Röntgenstrukturbestimmung am Methylderivat **11a** liegen die drei Ringe des Dimers in einer Ebene. Die trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors zeigt eine ausgeprägte "anti-Berry-Verzerrung" und eine extrem lange, axiale PS-Bindung (231 pm).

λ⁵-Phosphazene (Iminophosphorane), die Teil eines Fünfrings sind, zeichnen sich gegenüber den acyclischen Vertretern durch eine drastisch gesteigerte Fähigkeit zur Addition an die P=N-Bindung aus. Beispiele, an denen dies eingehender untersucht wurde, sind die 5*H*-1,2λ⁵-Azaphosphole² **1**, 2*H*-1,2,4,3λ⁵-Triazaphosphole³ **2** und 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphole⁴ **3**. Sie geben eine Vielfalt stabiler Addukte und Cycloaddukte,^{4,5,6} die von acyclischen λ⁵-Phosphazenen entweder gar nicht gebildet werden oder aber nur als instabile Zwischenstufen durchlaufen werden.

Bei den Triazaphospholen **2** findet man darüber hinaus eine [2 + 2]-Addition zu **4**, wobei die Lage des Monomer/Dimergewichts von den Substituenten X am Phosphor abhängt.^{3,7} Die Oxadiazaphosphole **3** liegen schließlich in fast jedem Fall als Dimere **5** vor.⁴ Gleiches gilt für die Benzo-1,3,2λ⁵-oxazaphosphole⁸⁻¹⁰ und die 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholine.¹¹ Offensichtlich ist in erster Linie die Natur des Phosphornachbarn im Ring für die Dimerisierung bestimmend und die Tendenz nimmt in der Reihe O > N > C ab. Sie sollte auch zurückgehen, wenn Schwefel an die

12 $\updownarrow \times 2$ 3 $\updownarrow \times 2$ 45

Stelle von Sauerstoff tritt, und zwar sowohl aufgrund der geringeren Elektronegativität, wie auch wegen der aufgrund der längeren Bindungen möglichen Aufweitung des Ringwinkels am Phosphor. Fünfgliedrige Phosphazenenringe mit Schwefel als Ringnachbar des Phosphors sind bislang nicht bekannt. Wir versuchten also die im Titel genannten Thiaanaloga zu **3** darzustellen. Dazu wurden verschiedene Wege eingeschlagen, die sich zum Teil erfolgreich ergänzten, zum Teil aber auch nicht zum Erfolg führten.

DARSTELLUNGEN

Thiophosphorylierung von Tetrazolen

Dieser Darstellungsweg schließt sich an die Synthese von 1,3,4-Oxadiazolen,^{13,14} 1,3,4-Thiadiazolen¹⁵ und 1,2,4-Triazolen¹⁶ aus Tetrazolen und Carbonsäure-, Thio-carbonsäure- bzw. Carbonsäureimid-chloriden an. Aufgrund der dort gesammelten Erfahrung durfte man erwarten, daß auch die Acylierung mit einem Thiophosphorylchlorid **6** das Tetrazol labilisiert, so daß es leicht zur Eliminierung von Stickstoff kommt, und daß das dabei verbleibende Thiophosphoryl-nitrilimin **9** erneut den Ring zum 1,3,4,2λ⁵-Thia-diazaphosphol **10** schließt. Diese Erwartungen konnten verwirklicht werden; allerdings folgt dem Ringschluß eine Dimerisierung des Thia-diazaphosphols **10** zum [1,3,2,4]Diazadiphospheto[2,1-b:4,3-b']bis[1,3,4,2λ⁵]oxa-diazaphosphol **11**, wie sie vorstehend für das entsprechende Oxadiazaphosphol **3** als Dimerisierung zu **5** besprochen wurde. Obwohl das Monomere **10** in keinem Fall (ebensowenig wie das Nitrilimin **9**) beobachtet werden konnte, muß es fast unausweichlich durchlaufen werden und das Dimere **11** daraus in einer [2 + 2]-Cycloadition entstehen.

Im Einklang mit dem skizzierten Reaktionsweg hängen sowohl die nötige Reaktionstemperatur, wie auch die für **11** erzielte Ausbeute von den Substituenten am Phosphor ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf diesem Weg dürfte (wie bei anderen Tetrazol-Acylierungen auch¹⁴) die Stickstoffabspaltung aus dem 2-Thiophosphoryl-tetrazol **8** sein. Diese setzt in den Umsetzungen mit Me₂PSCl bei etwa

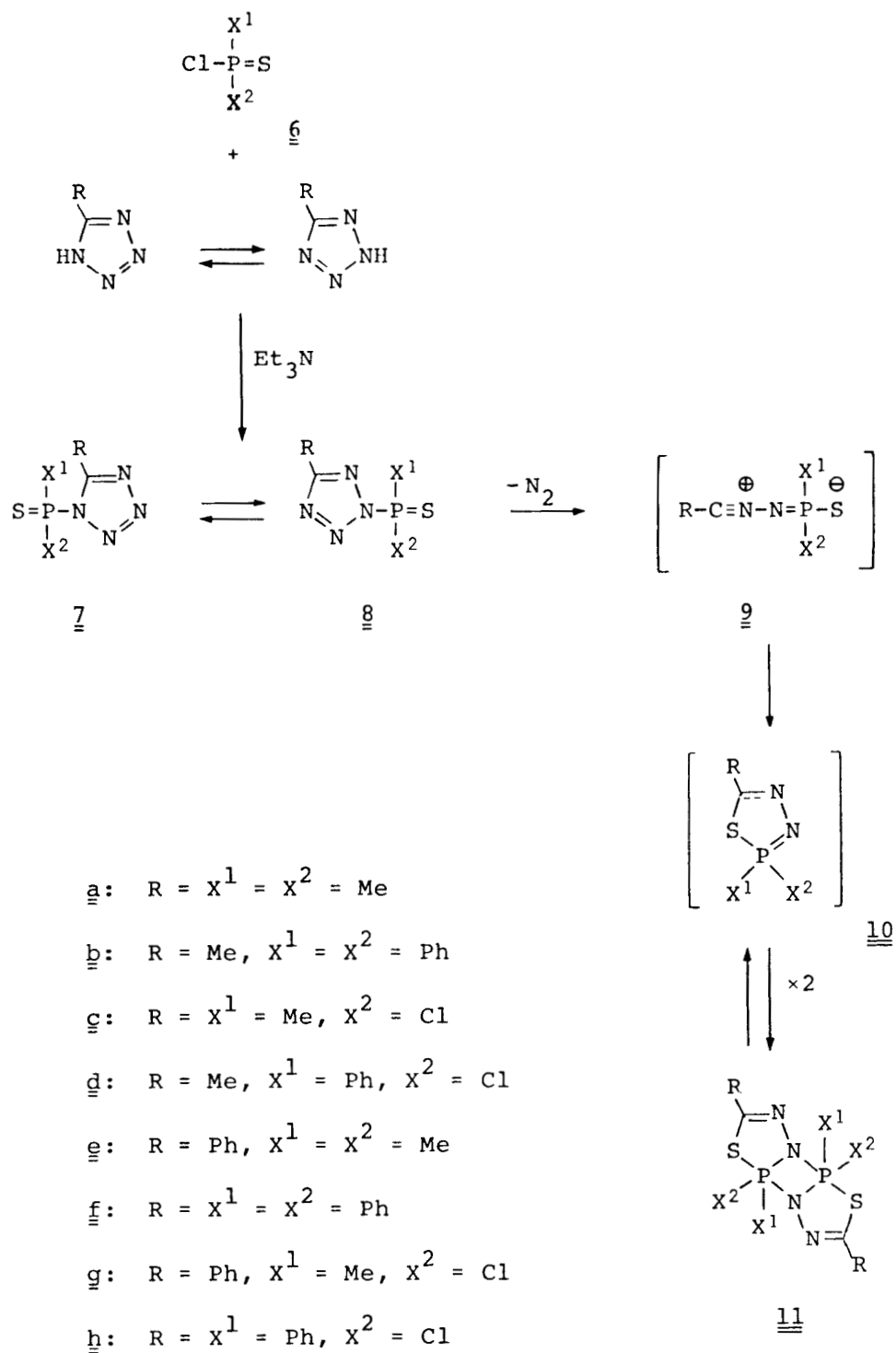


TABELLE I
NMR-Daten der Dimethylthiophosphinyl-tetrazole **7** und **8**

	R	$\delta^{31}\text{P}^a$	$\delta^1\text{H}^b (J_{\text{PCH}}/\text{Hz})$	
			CCH ₃	PCH ₃
7a	Me	75.2	2.67	2.58(13.8)
8a	Me	71.2	2.96	2.55(13.5)
8e	Ph	77.6		2.66(13.7)

^a in *o*-Dichlorbenzol.

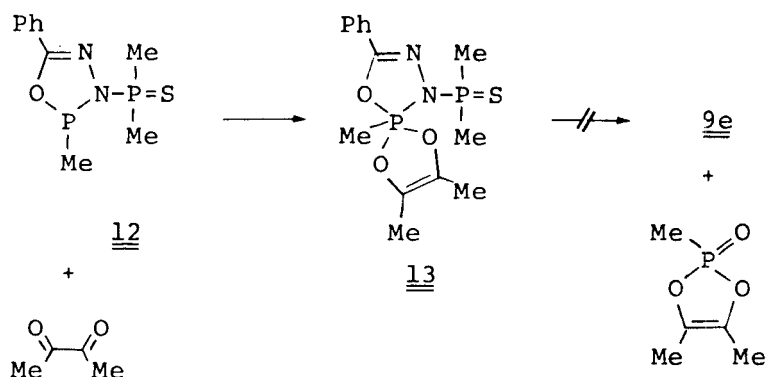
^b in Nitrobenzol.

70°C, mit Ph₂PSCl bei etwa 60°C, mit MePSCl₂ bei 40–50°C, mit PhPSCl₂ und PSCl₃ schon bei Raumtemperatur ein und läuft bei gleicher Temperatur in dieser Reihenfolge schneller ab. Sie tritt also umso leichter ein, je stärker der Thiophosphorylrest Ladung aus dem Tetrazolring abzieht ($X^{1,2}$: Me < Ph < Cl). Unter schonenden Bedingungen können die Umsetzungen mit Me₂PSCl auf der Substitutionsstufe festgehalten werden. Aus dem 5-Methyltetrazol entsteht dabei ein etwa 4:1-Gemisch zweier Isomere, von denen wir das vorherrschende als das 2-substituierte **8a**, das andere als das 1-substituierte **7a** ansehen. Beim Erwärmen gehen sie beide im gleichen Maß in **11a** über. Aus dem 5-Phenyltetrazol entsteht nur ein, wie wir annehmen das 2-substituierte Isomer **8e**.

Obwohl die Stickstoffentwicklung bei den Umsetzungen der Tetrazole mit PSCl₃ (und auch mit PSBr₃) besonders leicht eintritt, kann aus diesen kein Thiadiazaphosphol-Dimer **11** gewonnen werden. Wahrscheinlich ist mit $X^1 = X^2 = \text{Halogen}$ die für den Ringschluß **9** → **10** entscheidende Nukleophilie der Thiophosphorylgruppe soweit abgesenkt, daß die Nitrilimine **9** eher anderweitig (unter Tetrazinbildung^{15,17}) abreagieren.

Thermolyse eines Thiophosphoryl-oxadiazaphosphols

An einem ausgewählten Beispiel wurde versucht, auch auf dem Wege einer anderen Cycloreversion ein Thiophosphoryl-nitrilimin **9** und damit ein Thiadiazaphosphol **10** zu gewinnen. Dazu wurde das schon früher dargestellte¹⁸ 3-Dimethylphosphinyl-1,3,4,2λ³-oxadiazaphospholin **12** mit Diacetyl zum spirocyclischen Phosphoran **13** oxidiert und dieses thermisch zersetzt.

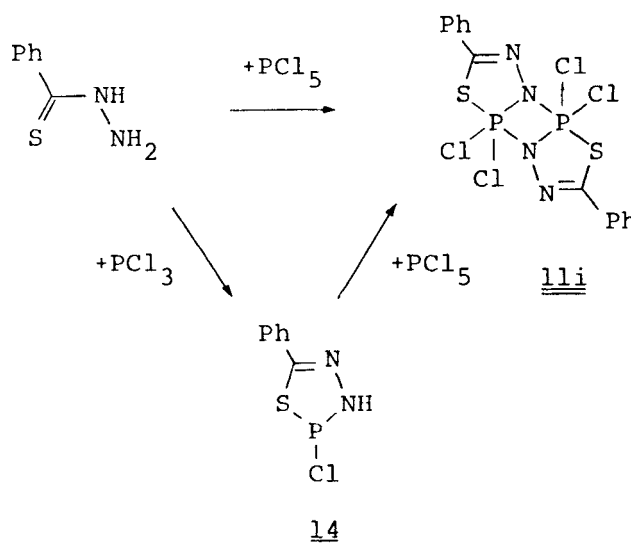


Die Zersetzung beginnt jedoch erst oberhalb 120°C und unter den Thermolyseprodukten läßt sich kein **11e** nachweisen. In anderen Fällen hat sich die Phos-

phanoxid-Eliminierung aus einem 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholin dagegen präparativ bewährt.¹⁹

Kondensation von Thiobenzhydrazid mit PCl_3 und PCl_5

Ein weiterer Weg zu den Thiadiazaphospholen bietet sich in der Kondensation von Thiocarbonsäurehydraziden mit Chlorphosphoranen in Anlehnung an die Darstellung⁴ der 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphol-Dimeren **5** aus Carbonsäurehydraziden. Er wird dadurch etwas eingeschränkt, daß die Thiohydrazide weniger leicht verfügbar sind. Er ermöglicht aber auch die Darstellung des auf dem zuvor beschriebenen Weg nicht zugänglichen Dichlorthiadiazaphosphol-Dimers **11i**. Die Kondensation gelingt in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und erfordert keine Base zur Chlorwasserstoffabspaltung.



Mit PCl_3 setzt sich Thiobenzhydrazid quantitativ zum 2-Chlor-1,3,4,2λ³-thiadiazaphospholin **14** um, das sich (z.B. mit PCl_5) ebenfalls zu **11i** oxidieren läßt.

Dimethylaminsubstitution von Chlor-thiadiazaphosphol-Dimeren

In den Thiadiazaphosphol-Dimeren **11c, d, g, h, i** kann das phosphorständige Chlor durch Dimethylaminoreste ausgetauscht werden. Dadurch sollte im Gleichgewicht $2 \mathbf{10} \rightleftharpoons \mathbf{11}$ das monomere Thiadiazaphosphol begünstigt werden. Das entsprechende Gleichgewicht $2 \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{4}$ der Triazaphosphole liegt mit $\text{X} = \text{NMe}_2$ bereits ganz auf seiten des Monomeren,³ nicht dagegen das Gleichgewicht $2 \mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{5}$ der Oxadiazaphosphole.⁴ Auch die dargestellten Dimethylamino-thiadiazaphosphole **11j, k, l, n, m** (Tabelle II) sind dimer, schließen sich also letzteren an.

SPÉKTREN UND STRUKTUR

NMR-Spektren

Die dimere Struktur **11** der Produkte wird belegt durch das Fehlen der Phosphazens-Schwingungsbande bei $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum, durch die für die Penta-

TABELLE II
 NMR-Daten der Thiadiazaphosphol-Dimeren **11**

	R	X ¹	X ²	Prozentanteil der Isomeren	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}(\text{N} = \text{J}_{\text{P}(\text{N})\text{CH}} + \text{J}_{\text{PNP}(\text{N})\text{CH}}/\text{Hz})$		
						CCH ₃	PCH ₃	NCH ₃
11a	Me	Me	Me		-42.9 ^a	2.15	2.11(14.7)	^b
11b	Me	Ph	Ph		-38.9 ^b	1.99		^b
11c	Me	Me	Cl	78	-25.1 ^b	2.07(3.3)	2.33(14.2)	^b
				22		2.10(3.3)	2.44(12.8)	
11d	Me	Ph	Cl	63	-25.0 ^c	1.99(3.9)		^b
				37	-31.5	2.23(4.5)		
11e	Ph	Me	Me		-42.2 ^c		2.24(12.7)	^c
11f	Ph	Ph	Ph		-38.4 ^c			
11g	Ph	Me	Cl	64	-23.9 ^b		2.52(14.0)	^a
				36	-16.0		2.63(13.3)	
11h	Ph	Ph	Cl	67	-33.2 ^c			
				33	-27.5			
11i	Ph	Cl	Cl		-38.9 ^c			
11j	Me	Me	NMe ₂	76	-19.6 ^b	2.19	2.23(14.0)	2.42(16.8) ^b
				24	-23.3	2.19	2.06(12.2)	2.57(16.2)
11k	Me	Ph	NMe ₂	67	-24.9 ^b	2.25		2.63(16.8) ^b
				33	-21.7	2.22		2.50(16.6)
11l	Ph	Me	NMe ₂	68	-18.7 ^c		2.41(13.2)	2.58(15.4) ^c
				32	-22.0		2.25(13.9)	2.75(15.1)
11n	Ph	Ph	NMe ₂	64	-24.4 ^b			2.77(16.7) ^c
				36	-20.8			2.57(16.5)
11m	Ph	NMe ₂	NMe ₂		-10.8 ^a			2.64(16.5) ^a

^a in Chloroform.^b in *o*-Dichlorbenzol.^c in symm. Tetrachlorethan.

koordination des Phosphors kennzeichnende Hochfeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals und durch die Aufspaltung der ¹H-NMR-Signale zum X-Teil von [AX_n]₂-Spinsystemen, in denen also jeweils zwei Phosphoratome A und zwei Protonensätze X_n symmetrieäquivalent miteinander verknüpft sind (Tabelle II). Diese Aufspaltung ist für die PCH₃-Protonen gut zu erkennen, für die CCH₃-Protonen aber weitgehend zum Triplet entartet oder gar nicht mehr aufgelöst.

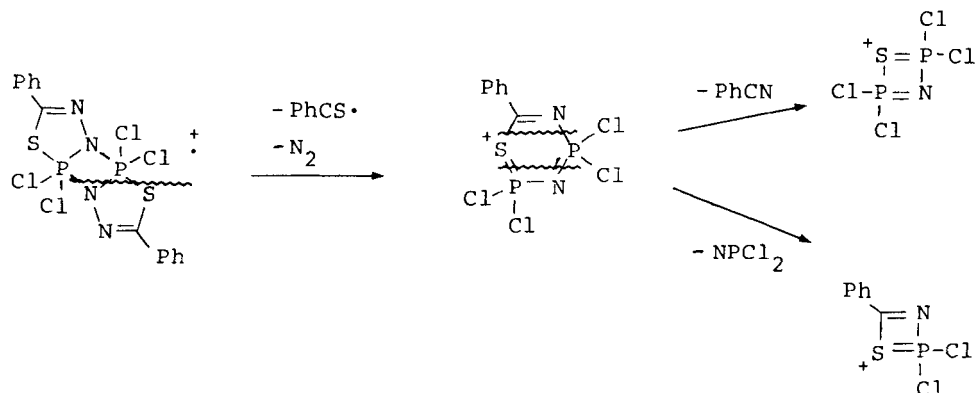
Alle Dimeren **11** der am Phosphor gemischt substituierten Thiadiazaphosphole (X¹ = X²) fallen als Gemisch zweier Isomere an, in denen Substituenten an den beiden Phosphoratomen auf derselben Seite des zentralen Diazadiphosphetidinrings stehen bzw. auf gegenüberliegenden Seiten. Bei Raumtemperatur gehen die beiden Isomere offenbar nicht rasch ineinander über, so daß ihr Mengenverhältnis in den Lösungen verschiedener Kristallfraktionen unterschiedlich ausfallen kann. Andererseits verschwindet beim Erhitzen einer Lösung von **11c** das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer bei 170°C ganz zugunsten des anderen und stellt sich beim Abkühlen das gehabte Isomerenverhältnis wieder ein. Es liegt nahe, daß die hier demonstrierte Isomerisierung über eine Dissoziation des Dimers **11** ⇌ 2 **10** verläuft.

Die ¹H-NMR-Spektren von Verbindungen mit X¹ = X² wie **11a** und **11e** ändern sich auch bis 170°C nicht, lassen also insbesondere kein mobiles Dissoziationsgleichgewicht erkennen. In anderen Fällen von **11** treten bei dieser Temperatur bereits irreversible Zersetzungen ein.

Massenspektrum

Das Massenspektrum von **11i** (Exp. Teil) belegt durch das Auftreten des Molekülions noch einmal die Dimerenstruktur. Andererseits fehlt das Ion des monomeren

Thiadiazaphosphols, und bestätigt damit das Ausbleiben einer thermischen Dissoziation. Der Zerfall des Moleküls ist bemerkenswert einfach; bei Berücksichtigung aller auftretenden Ionen bis 2% rel. Intensität und $m/e = 170$ läßt sich die Fragmentierung durch folgende Schritte und einige zusätzliche Cl-Abspaltungen vollständig beschreiben.



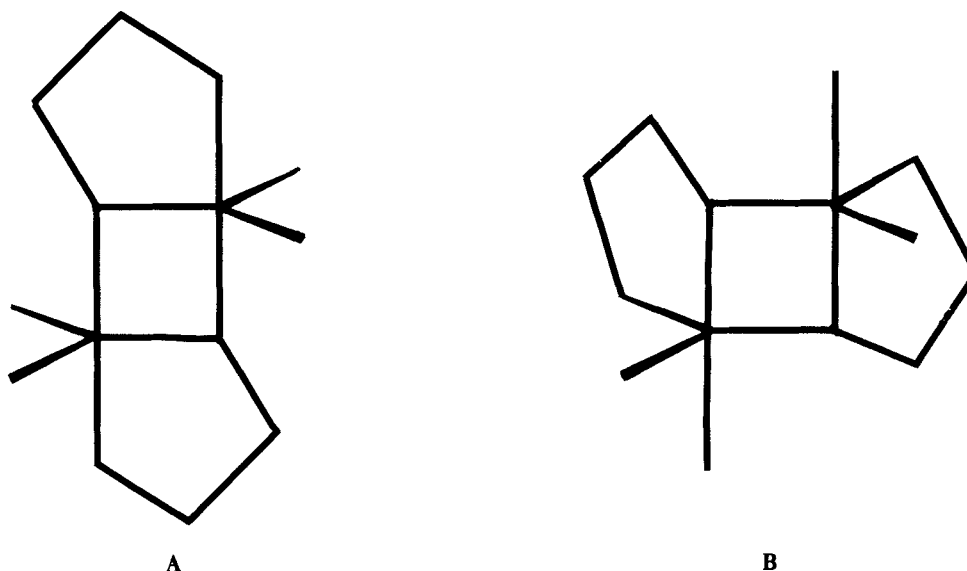
Das nach Abspaltung eines Thiobenzoylradikals und einer Stickstoffmolekel aus dem Molekülion verbleibende Ion tritt mit weitaus größter Häufigkeit auf. Vor allem sein weiterer Zerfall legt nahe, daß es sich dabei um ein Thiadiazadiphosphorin-Kation handelt, isoelektronisch zum bekannten entsprechend substituierten Triazadiphosphorin.²⁰ Im übrigen stellen die angeführten Fragment-Strukturen natürlich nur Vorschläge dar. Der massenspektrometrische Zerfall von **11i** gleicht in allen Stücken dem des entsprechenden Oxadiazaphosphol-Dimers **5**.⁴

Molekülstruktur

Bei trigonal-bipyramidaler Koordination des Phosphors und axial-äquatorialer Anordnung aller Ringe verbleibt für die Tricyclen **11**, wie allgemein für Fünfringphosphazenen-Dimere, noch die Wahl zwischen meridionaler und facialer Stellung der kondensierten Ringe, die Wahl also, ob diesen eine äquatoriale oder axiale Bindung gemeinsam ist.^{11,21} Diese Wahl wird—wie auch schon die Dimerisierung selbst (vgl. Einleitung)—offenbar durch die Natur, genauer durch die Apicophilie des Nachbarn des Phosphors im Fünfring bestimmt. Mit Sauerstoff (zwei Röntgenstrukturbestimmungen^{11,22}) wurde bislang nur die meridionale Form **A**, mit Stickstoff (gleichfalls zwei Röntgenstrukturbestimmungen²¹) nur die faciale Form und zwar mit cis-Anordnung **B** der Fünfringe gefunden. In Lösung können die beiden Formen durch Pseudorotation leicht ineinander übergehen.

Da nun schwefelgebundene Substituenten in ihrer Apicophilie den sauerstoffgebundenen nur wenig nachstehen sollen,²⁴ war von Interesse, welche Form bei den Thiadiazaphosphol-Dimeren gefunden wird.

An einem Kristall der Verbindung **11a** wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (siehe Experimenteller Teil). Sie bestätigt den dimeren Aufbau und zeigt, daß fast genau die Alternative **A** verwirklicht ist (Abbildung 1). Die Elementarzelle enthält ein Molekül; es liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Fünfringe sind fast eben (bei angedeuteter Umschlag-Konformation liegen die Phosphoratome nur 13 pm außerhalb der Ebene der übrigen vier Ringglieder und die Winkelsumme im Fünfring beträgt 540°), die Vierringe sind notwendigerweise streng planar. Vier- und Fünfringe sind fast koplanar, ihre Ebenen sind lediglich

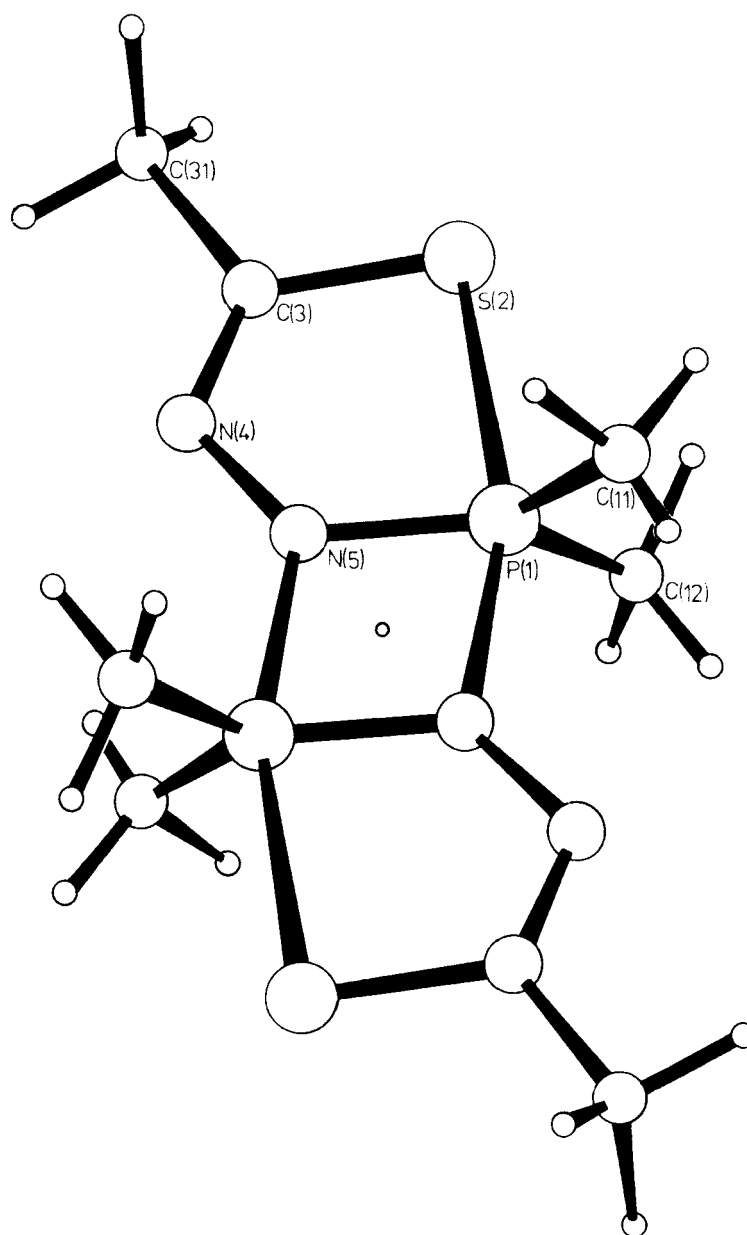


um 5° gegeneinander geneigt. Diese sehr geringe Abweichung von **A** geht gemäß der zentrosymmetrischen Molekülstruktur aber nicht in Richtung auf **B**, sondern in Richtung auf die trans-faciale Form.

Der Phosphor in **11a** ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Ursache der Verzerrung sind der Vierring- und Fünfringwinkel am Phosphor (Tabelle III), die mit 76 bzw. 85° erheblich kleiner sind als die rechten Winkel der Idealgeometrie. Aufgrund der gut angenäherten C_{2v} -Symmetrie der Molekel²⁴ addieren sie sich zu einem Winkel von 161° , auf den die Achse eingeknickt ist. Während aber sonst die TBP-Achse in der Regel in Richtung auf eine äquatoriale Lücke eingeknickt ist und damit einen Übergang zur quadratischen Pyramide einleitet (Berry-Verzerrung), geht der Knick hier (wie in vergleichbaren kondensiert-bicyclischen Phosphoranen^{5,26}) in Richtung auf die den Ringen gemeinsame äquatoriale Bindung und führt damit zu einer Verzerrung der trigonalen Bipyramide in die entgegengesetzte Richtung.²⁵ Diese drückt sich auch in den Winkelverhältnissen der Äquatorebene aus, indem der dem Achsenknick abgewandte CPC-Winkel auf 110° verengt ist, die anliegenden CPN-Winkel aber auf 125° aufgeweitet sind (Berry-Verzerrung: ein Äquatorwinkel $> 120^\circ$, die beiden anderen $< 120^\circ$). Die Äquatorwinkel zeigen auch noch einmal augenfällig, daß die "anti-Berry-Verzerrung" hier sehr genau verwirklicht ist. Ihr Ausmaß²⁵ (berechnet mit normierten Bindungslängen und bezogen auf TBP $\triangleq 0\%$ und QP $\triangleq 100\%$) beträgt -36% .

Während die Länge von PS-Bindungen am pyramidalen und tetraedrischen Phosphor und auch in äquatorialer Position am trigonal-bipyramidalen Phosphor nur wenig um 210 pm streuen, findet man in **11a** mit 231 pm eine erheblich längere, deutlich von diesem Bereich abgesetzte PS-Bindung (Tabelle III), für die es u.W. bislang keine Vergleichswerte gibt.²⁷ Das rührt daher, daß es sich hier um die erste vermessene strikt axiale PS-Bindung handelt. Sie sollte im vorliegenden Fall eines praktisch planaren Thiadiazaphosphorlings überdies besonders lang sein, ebenso wie die Länge der axialen PO-Bindung ansteigt in der Reihe:²⁶ acyclisches Phosphoran $<$ Phosphoran mit gefaltetem Fünfring $<$ Phosphoran mit planarem Fünfring.

In Abbildung 2 ist der Thiadiazaphosphorling von **11a** dem Oxadiazaphosphorling der strukturverwandten Verbindung **15** graphisch gegenübergestellt. Der Ver-

ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **11a**.

gleich zeigt sofort, daß der Austausch von O gegen S den Innenwinkel am Phosphor nicht, wie man erwarten könnte, entspannt. Der schon eingangs angesprochene Einfluß der längeren Bindungen am Schwefel wird nämlich vollauf wettgemacht durch den andererseits sehr viel kleineren Winkel am Schwefel. Das läßt verständlich werden, daß die Thiadiazaphosphole offenbar ebenso vollständig Dimere bilden wie die Oxadiazaphosphole.

TABELLE III

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) in **11a**

S(2)—P(1)	231.3(2)	S(2)—P(1)—N(5)'	160.9(1)	C(12)—P(1)—C(11)	110.2(2)
N(5)′—P(1)	179.4(3)	N(5)—P(1)—S(2)	84.8(1)	C(3)—S(2)—P(1)	91.9(2)
N(5)—P(1)	168.0(3)	N(5)—P(1)—N(5)′	76.2(2)	N(4)—C(3)—S(2)	120.7(4)
C(11)—P(1)	180.2(4)	C(11)—P(1)—S(2)	94.6(2)	C(31)—C(3)—S(2)	119.4(3)
C(12)—P(1)	180.7(5)	C(11)—P(1)—N(5)′	96.5(2)	C(31)—C(3)—N(4)	119.9(4)
C(3)—S(2)	175.0(4)	C(12)—P(1)—S(2)	94.0(2)	N(5)—N(4)—C(3)	113.6(3)
N(4)—C(3)	127.5(5)	C(12)—P(1)—N(5)′	96.7(2)	N(4)—N(5)—P(1)	128.7(3)
C(31)—C(3)	150.5(7)	C(11)—P(1)—N(5)	124.7(2)	N(4)—N(5)—P(1)′	127.2(3)
N(5)—N(4)	137.9(5)	C(12)—P(1)—N(5)	125.1(2)	P(1)—N(5)—P(1)′	103.8(2)

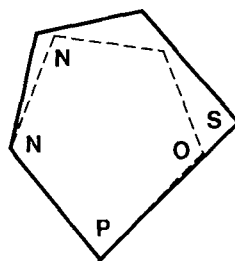
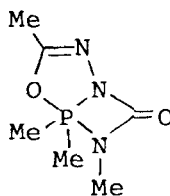


ABBILDUNG 2 Vergleich der Geometrie des Thiadiazaphospholrings in **11a** (ausgezogen) und des Oxadiazaphospholrings in **15**²⁶ (gestrichelt).

15

EXPERIMENTELLER TEIL

1- und 2-Dimethylthiophosphinyl-5-methyltetrazol 7a und 8a. 1.7 g (20 mmol) 5-Methyltetrazol und 2.3 g (23 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurden bei -10°C unter Rühren langsam mit 2.4 g (20 mmol) Dimethylthiophosphinylchlorid **6a** in 20 ml Toluol versetzt. Sofort bildet sich ein Niederschlag von Triethylammoniumchlorid, der abgetrennt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C in Vakuum blieb ein farbloses Kristallpulver zurück. Die NMR-Spektren (Tabelle 1) wiesen ein etwa 1:4-Gemisch der Isomeren **7a** und **8a** aus, daneben eine geringe Menge **11a**.

Das Produkt ist im Kühlschrank haltbar. Beim Erwärmen in *o*-Dichlorbenzol auf 100°C zerfällt es mit einer Halbwertszeit von etwa 3 min zu **11a**.

2-Dimethylthiophosphinyl-5-phenyltetrazol 8e. Wie vorstehend aus 2.9 g (20 mmol) 5-Phenyltetrazol. Die NMR-Spektren zeigen nur ein Isomer neben etwas **11e**.

2,2,5-Trimethyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11a. 1.7 g (20 mmol) 5-Methyltetrazol wurden wie vorstehend, jedoch bei Raumtemperatur umgesetzt und das erhaltene Filtrat erwärmt. Bei 72°C setzte Stickstoffentwicklung ein, sie war nach 2 h bei Siedetemperatur beendet. Aus der nun weinroten Lösung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus symm. Tetrachlorethan umkristallisiert. 2.4 g (81%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 209°C (Zers.). $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (296.3) Ber. C, 32.43; H, 6.12; N, 18.91; Gef. C, 32.20; H, 6.36; N, 18.86.

5-Methyl-2,2-diphenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11b. Wie vorstehend aus 1.7 g (20 mmol) 5-Methyltetrazol und 2.3 g Triethylamin in 50 ml Benzol und 5.1 g (20 mmol) Diphenylthiophosphinyl-

chlorid **6b** in 20 ml Benzol. Die Stickstoffentwicklung begann bei 55°C und war nach 22 h Rückflußkochen beendet; die Reaktionslösung blieb gelb. 4.3 g (79%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 217–218°C (Zers.) C₂₈H₂₆N₄P₂S₂ (544.6) Ber. C, 61.75; H, 4.81; N, 10.29; Gef. C, 60.60; H, 4.49; N, 10.32.

2-Chlor-2,5-dimethyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11c. Wie vorstehend, jedoch mit 3.0 g (20 mmol) Methylthiophosphorylchlorid **6c**. Die Stickstoffentwicklung begann bei 55°C und war nach 12 h Rückflußkochen beendet; Die Reaktionslösung war gelborange. 3.3 g (98%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 195–201°C. C₆H₁₂Cl₂N₄P₂S₂ (337.3) Ber. C, 21.37; H, 3.59; N, 16.61; Gef. C, 20.98; H, 3.60; N, 16.30.

2-Chlor-5-methyl-2-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11d. Wie vorstehend, jedoch mit 4.2 g (20 mmol) Phenylthiophosphorylchlorid **6d**. Die Stickstoffentwicklung setzte schon bei Raumtemperatur ein und war nach 1.5 h Rückflußkochen beendet. Das dabei ausfallende Produkt und der nach Abziehen des Benzols verbleibende braune Rückstand wurden aus symm. Tetrachlorethan umkristallisiert. 2.0 g (44%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 210–212°C (Zers.) C₁₆H₁₆Cl₂N₄P₂S₂ (461.30) Ber. C, 41.66; H, 3.50; N, 12.15; Gef. C, 40.26; H, 3.74; N, 11.98.

2,2-Dimethyl-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11e. Zu 2.9 g (20 mmol) 5-Phenyltetrazol und 2.3 g (23 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurden 2.4 g (20 mmol) Dimethylthiophosphorylchlorid **6a** in 20 ml Toluol zugetropft. Nach 5 h Rückflußkochen hatte sich die berechnete Menge Stickstoff gebildet. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet, durch Auswaschen mit Wasser vom Triethylammoniumchlorid befreit und aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. 33 g (78%) farbloses Kristallpulver vom Schmp. 229–233°C. C₁₈H₂₂N₄P₂S₂ (420.5) Ber. C, 51.42; H, 5.27; N, 13.33; Gef. C, 51.45; H, 5.53; N, 13.15.

2,2,5-Triphenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11f. Wie vorstehend, jedoch mit 5.1 g (20 mmol) Diphenylthiophosphorylchlorid **6b** durch 2 d Rückflußkochen in Benzol. 6.2 g (92%) schwer lösliches farbloses Kristallpulver vom Schmp. 234–235°C. C₃₈H₃₀N₄P₂S₂ (668.8) Ber. C, 68.25; H, 4.52; N, 8.38; Gef. C, 67.82; H, 4.55; N, 8.34.

2-Chlor-2-methyl-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11g. Aus 2.9 g 5-Phenyltetrazol und 2.3 g (23 mmol) Triethylamin in 50 ml Benzol und 3.0 g (20 mmol) Methylthiophosphorylchlorid **6c** in 20 ml Benzol. Nach dem Abfritten des Triethylammoniumchlorids wurde das Filtrat erwärmt; die Stickstoffentwicklung begann bei 40° und war nach 4 h beendet. Die beim Abkühlen entstehende gelbe Fällung und der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurden aus Chloroform umkristallisiert. 3.6 g (77%) hellgelbe Kristallblättchen vom Schmp. 212–218°C. C₁₆H₁₆Cl₂N₄P₂S₂ (461.3) Ber. C, 41.66; H, 3.50; N, 12.15; Gef. C, 41.37; H, 3.58; N, 11.91.

2-Chlor-2,5-diphenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11h. Wie vorstehend mit 4.2 g (20 mmol) Phenylthiophosphorylchlorid **6d**. Nach dem Zusammengeben begann schon bei Raumtemperatur die Stickstoffentwicklung und war nach 15 h bei 60°C beendet. Des Triethylammoniumchlorid wurde heiß abgefrittet, das Produkt fiel z.T. beim Abkühlen des Filtrats aus und blieb zum anderen Teil nach dem Eindampfen zurück. Es wurde aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. 4.3 g (74%) hellgelbes Kristallpulver vom Schmp. 208–214°C. C₂₆H₂₀Cl₂N₄P₂S₂ (585.5) Ber. C, 53.34; H, 3.44; N, 9.57; Gef. C, 52.96; H, 3.91; N, 9.24.

2-Chlor-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol 14. Eine Lösung von 3.0 g (20 mmol) Thiobenzhydrazid und 2.8 g (20 mmol) Phosphortrichlorid in 50 ml Benzol wurde zum Sieden erhitzt und nach beendeter HCl-Entwicklung eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol ergaben 4.2 g (98%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 82–84°C. C₇H₆ClN₂PS (216.6) Ber. C, 38.81; H, 2.79; N, 12.93; Gef. C, 38.96; H, 3.49; N, 12.67. NMR (in CDCl₃): δ³¹P = 150; δ¹H(NH) = 8.45, J_{PNH} = 31 Hz.

2,2-Dichlor-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11i. (a) 4.2 g PCl₅ (20 mmol) PCl₅ wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und 3.0 g (20 mmol) Thiobenzhydrazid portionsweise eingetragen. Dabei setzte eine HCl-Entwicklung ein, die nach 2 h Rückflußkochen beendet war. Der Bodenkörper wurde abgefrittet und, nachdem eine rote Verunreinigung mit wenig CCl₄ ausgewaschen worden war, aus symm. Tetrachlorethan umkristallisiert. 2.3 g (46%) gelbe Kristallnadeln vom Schmp. 170°C (Zers.). C₁₄H₁₀Cl₄N₄P₂S₂ (502.2) Ber. C, 33.49; H, 2.01; N, 11.16; Gef. C, 33.14; H, 2.08; N, 11.25. (b) Eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) **14** in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 2.1 g (10 mmol) PCl₅ versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag lieferte nach Umkristallisieren aus symm. Tetrachlorethan 1.6 g (64%) gelbes, kristallines **11i**.

Massenspektrum (70 eV, 130°C) bis m/e > 170 (relative Intensität ≥ 2%):

508(3), 506(12), 504(22), 502(16)	M ⁺
471(2), 469(5), 467(4)	M—Cl ⁺
357(13), 355(54), 353(100), 351(79)	M—N ₂ —PhCS ⁺
320(2), 318(4), 316(4)	M—N ₂ —PhCS—Cl ⁺
283(7), 281(5)	M—N ₂ —PhCS—2Cl ⁺
254(6), 252(23), 250(23), 250(45), 248(34)	M—N ₂ —PhCS—PhCN ⁺
238(5)	M—N ₂ —PhCS—NPCl ₂ ⁺

220(4), 218(8), 216(6)
 215(2), 213(2)
 180(12), 178(7)

$M-N_2-PhCS-PhCN-S^{7+}$
 $M-N_2-PhCS-PhCN-Cl^{7+}$
 $M-N_2-PhCS-PhCN-2Cl^{7+}$

2-Dimethylamino-2,5-dimethyl-, -5-methyl-2-phenyl-, -2-methyl-5-phenyl- und -2,5-diphenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11j, 11k, 11l, 11m. 10 mmol der entsprechenden Chlorverbindung 11c, d, g, h wurden in 50 ml Chloroform suspendiert und bei -30°C mit 50 mmol Dimethylamin versetzt. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Bodenkörper abgefrittet. Umkristallisieren aus symm. Tetrachlorethan lieferte ein farbloses feinkristallines Pulver. **11j**, Schmp. 176–178°C, 60% Ausbeute: C₁₀H₂₄N₆P₂S₂ (354.4) Ber. C, 33.89; H, 6.83; N, 23.71; Gef. C, 34.07; H, 7.40; N, 23.49. **11k**, Schmp. 158–161°C, 68% Ausbeute: C₂₀H₂₈N₆P₂S₂ (478.6) Ber. C, 50.20; H, 5.90; N, 17.56; Gef. C, 48.44; H, 5.85; N, 16.35. **11l**, Schmp. 200–204°C, 67% Ausbeute: C₂₀H₂₈N₆P₂S₂ (478.6) Ber. C, 50.20; H, 5.90; N, 17.56; Gef. C, 48.88; H, 5.83; N, 16.86. **11m**, Schmp. 191–193°C, 70% Ausbeute: C₃₀H₃₂N₆P₂S₂ (602.7) Ber. C, 59.79; H, 5.35; N, 13.94; Gef. C, 58.78; H, 5.32; N, 13.72.

2,2-Bis(dimethylamino)-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-thiadiazaphosphol-Dimer 11n. 2.0 g (4 mmol) **11i** wurden in 50 ml Chloroform suspendiert und bei -30°C mit 1.6 g Dimethylamin versetzt. Aus der zunächst entstehenden klaren Lösung fiel Dimethylammoniumchlorid aus, das abgefrittet wurde. Im Filtrat wurde **11n** durch seine NMR-Spektren (Tabelle II) nachgewiesen, konnte daraus aber nicht kristallin gewonnen werden.

3-Dimethylthiophosphinyl-2,4',5'-trimethyl-5-phenyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphosphol-2-spiro-2'-1',3',2'λ⁵-dioxaphosphol 13. 2.6 g (10 mmol) **12**¹⁷ in 30 ml Methylenchlorid und 1.0 g (12 mmol) Diacetyl in 10 ml Methylenchlorid wurden bei -78°C zusammengegeben. Aus der nach 3 d eingeeengten Lösung kristallisierten 2.9 g (81%) farblose Prismen vom Schmp. 139–140°C. C₁₄H₂₀N₂O₃P₂S (358.3) Ber. C, 46.93; H, 5.63; N, 7.82; Gef. C, 46.80; H, 5.70; N, 7.90.

NMR (in CH₂Cl₂): δ³¹P = -12.0 (Spiro-P), 72.4 (Me₂PS); δ¹H = 1.92 (CCH₃), 1.98 (J_{PCH} = 18 Hz, Spiro-PCH₃), 2.20, 2.24 (J_{PCH} = 13 Hz, PS(CH₃)₂).

Röntgenstrukturanalyse von 11a. C₈H₁₈N₄P₂S₂ kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$, mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten *a* = 725.1(2), *b* = 884.9(2), *c* = 616.9(1) pm, α = 96.57(2), β = 98.16(2), γ = 111.78(2)°, *Z* = 1, *M* = 296.3, *D*_{ber} = 1.38 g cm⁻³. Die Intensitätsdaten von 1498 unabhängigen Reflexen (*F* > 4.0σ(*F*), 2θ < 65°) wurden auf einem Stoe Stadi-4 Diffraktometer in θ-2θ-Betrieb gemessen (Mo-Kα, Graphitmonochromator). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX, G. M. Sheldrick) und zu *R* = 0.072, *R*_w = 0.076 verfeinert. Die Gewichte sind durch *w* = *k*(σ²(*F*_o) + *gF*_o²)⁻¹ gegeben; *k* und *g* wurden auf 3.8338 bzw. 0.000430 verfeinert. Die Wasserstoffatome erhielten isotrope Temperaturfaktoren, alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren.

Die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind der Tabelle IV zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50080 des Autors (W.S.S.) und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE IV
 Lageparameter der Atome in **11a**

	<i>X/A</i>	<i>Y/B</i>	<i>Z/C</i>
P(1)	0.6668(1)	0.1061(1)	0.9368(1)
S(2)	0.6705(1)	0.3235(1)	0.7596(2)
C(3)	0.4202(5)	0.2873(4)	0.7818(6)
N(4)	0.3170(4)	0.1651(3)	0.8647(6)
N(5)	0.4220(4)	0.0712(3)	0.9320(6)
C(11)	0.8733(5)	0.2335(5)	1.1626(8)
C(12)	0.7601(6)	0.0139(5)	0.7239(8)
C(31)	0.3248(7)	0.3993(5)	0.6961(8)

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für seine Unterstützung.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. 54. Mitteilung: A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **94**, 72 (1982); *Angew. Chem. internat. Edit.*, **21**, 63 (1982); 55. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber. im Druck*; zugleich 76. Mitteilung über Phosphazene; 75. Mitteilung.³
2. A. Schmidpeter und W. Zeiß, *Angew. Chem.*, **83**, 397 (1971); *Chem. internat. Edit.*, **10**, 396 (1971).
3. A. Schmidpeter, H. Tautz und F. Schreiber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **475**, 211 (1981) und die dort zitierten Veröffentlichungen.
4. A. Schmidpeter, J. Luber und Th. v. Criegern, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 845 (1977) und die dort zitierten Veröffentlichungen.
5. W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, *Chem. Ber.*, **113**, 55 (1980) und die dort zitierten Veröffentlichungen.
6. A. Schmidpeter und P. Mayer, unveröffentlicht.
7. H. Tautz und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **113**, 825 (1981).
8. A. Schmidpeter und J. Luber, *Phosphorus*, **5**, 55 (1974).
9. N. A. Tikhonina, V. A. Gilyarov und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 44 (1978); *J. Gen. Chem. USSR*, **48**, 35 (1978).
10. B. Stegmann, H. V. Dumm, A. Burmester und K. Scheffler, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 59 (1980).
11. A. Schmidpeter, W. Zeiß, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.*, **92**, 860 (1980); *Angew. Chem. internat. Edit.*, **19**, 825 (1980).
12. Dihydroderivate von **10**, nämlich Δ⁴-1,3,4,2-Thiadiazaphospholin-2-sulfide sind beschrieben: T. L. Italinskaya, N. I. Shvetsov-Shilovskii, A. I. Khludova und N. N. Melnikov, *J. Gen. Chem. USSR*, **41**, 1998 (1971); A. A. El-Barbary, S. Scheibye, S.-O. Lawesson und H. Fritz, *Acta Chem. Scand.*, **B34**, 597 (1980).
13. R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.*, **93**, 2106 (1960).
14. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 359 (1960).
15. R. Huisgen, H. J. Sturm und M. Seidel, *Chem. Ber.*, **94**, 1555 (1961).
16. R. Huisgen, H. J. Sturm und M. Seidel, *Chem. Ber.*, **93**, 2885 (1960).
17. L. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, *Chem. Ber.*, **96**, 2750 (1963).
18. A. Schmidpeter, J. Luber, H. Riedl und M. Volz, *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 171 (1977).
19. A. Schmidpeter und J. Luber, *Chem. Ber.*, **108**, 820 (1975).
20. A. Schmidpeter und N. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **362**, 281 (1968).
21. R. O. Day, R. R. Holmes, H. Tautz, J. H. Weinmaier und A. Schmidpeter, *Inorg. Chem.*, **20**, 1222 (1981).
22. M. I. Kabachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov und G. I. Timofeeva, *Phosphorus*, **5**, 65 (1974).
23. S. A. Bone, S. Trippett und P. J. Whittle, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 80 (1977).
24. Die mittlere Abweichung der Diederwinkel vom C_{2v}-Fall²⁵ beträgt nur 8%.
25. W. S. Sheldrick, D. Schomburg und A. Schmidpeter, *Acta Cryst.*, **B36**, 2316 (1980).
26. A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **109**, 3581 (1976).
27. Übergangswerte zwischen 213 und 221 pm bieten spirocyclische Thiophosphorane, deren Phosphorkoordination sich stark der quadratischen Pyramide nähert: M. Eisenhut, R. Schmutzler und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 144 (1973); J. I. G. Cadogan, R. O. Gould und N. J. Twedde, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 733 (1975).