1.3.4.2-Thiadiazaphospholin-2-thione

1,3,4,2-Thiadiazaphospholine-2-thiones

Werner Zeiß* und Alfred Schmidpeter
Institut für Anorganische Chemie
der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **34b**, 1042–1043 (1979);
eingegangen am 26. März 1979

Perthiophosphonic Anhydrides,
Phosphorus(V) Sulfide,
Cyclocondensation Reaction, NMR,
Mass Spectra

Perthiophosphonic anhydrides (**1**) and phosphorus(V) sulfide react with benzo-phenylhydrazonoyl chloride (**2**) eliminating HCl and yielding the title compounds **3** and **4**, which formally are cycloadducts of the monomeric units RPS_2 and P_2S_5, respectively, and diphenyl nitrilimine. The corresponding cycloreversion is observed in their mass spectra.

Während der 1.3.4.2-Oxadiazaphospholring in seinen zahlreichen Derivaten stets nach einem [4 + 1]-Schema, meist durch Einkondensieren des Phosphorglieds in die Kette eines Carbonsäurehydrazids aufgebaut wird [1], bietet sich für den entsprechenden Thiadiazaphospholring eher ein [3 + 2]-Aufbau aus einem Nitrilimin- und einem PS-Fragment an. Letzteres kann dabei einem Perthiophosphonsäureanhydrid (**1**) entstammen. Ausgehend von Perthiophosphonsäureanhydriden sind auch früher schon im Sinne einer Cycloaddition an die monomere Einheit RPS_2 Sechsring- [2–5], in einem Fall auch Fünfringheterocyclen [6] dargestellt worden.

Die Perthiophosphonsäureanhydride (**1**) reagieren bereits mit der Diphenylnitriliminvorstufe Benzophenylhydrazonoyl-chlorid (**2**) exotherm unter Chlorwasserstoffabspaltung zu den Titelverbindungen. Wahrscheinlich wird die Reaktion durch eine nucleophile Öffnung des Dithiadiphosphetanrings durch den endständigen Stickstoff von **2** eingeleitet.

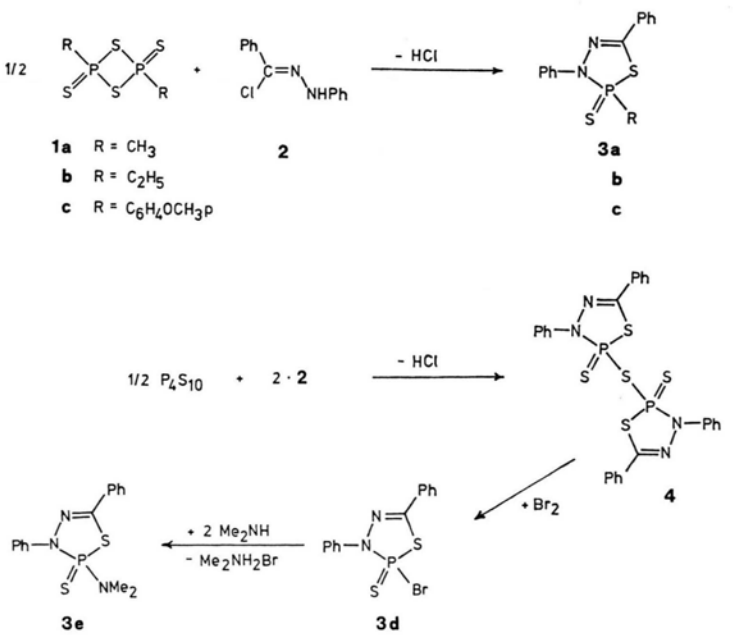
In gleicher Weise setzt sich auch Phosphor(V)-sulfid mit **2** um. Das Produkt **4** stellt zumindest formal ein 2:1-Nitrilimin-Cycloaddukt des monomeren P_2S_5 dar. Durch Bromieren kann selektiv seine Sulfidbrücke zu **3d** gespalten und daraus das Dimethylaminoderivat (**3e**) gewonnen werden.

Das in den Massenspektren (Tab. I) stets mit hoher relativer Intensität beobachtete Bruchstück PhN_2CPh^+ zeigt eine Cycloreversion im Sinn des Aufbaus von **3** aus der monomeren Einheit RPS_2 und Diphenylnitrilimin an.

Experimenteller Teil

3.5-Diphenyl-1.3.4.2λ⁵-thiadiazaphospholin-2-thione (**3**)

Je 10 mmol Benzo-phenylhydrazonoyl-chlorid (**2**) und Perthiophosphonsäureanhydrid (**1**) werden in 30 ml abs. Benzol unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms zum Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung (*ca.* 20 h) wird die Reaktionslösung filtriert und bei 0,1 mbar/50 °C eingedampft und der Rückstand mehrmals aus 96-proz. Ethanol umkristallisiert.



* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Zeiß. 0340–5087/79/0700–1042/$ 01.00/0

Tab. I. NMR- und Massenspektren der Thiadiazaphospholinthione **3** und **4**.

R	**3a** CH_3	**3b** C_2H_5	**3c** $C_6H_4OCH_3p$	**3e** $N(CH_3)_2$	**4**
NMR[a]					
$\delta^{31}P$	96,3	108,8	92,0	93,2	84,1
$\delta^{1}H(CH_3)$	2,56	1,14	3,72	2,82	
(CH_2)		2,66			
$^2J_{PH}$ [Hz]	13,2	11,3			
$^3J_{PH}$		25,5		13,9	
$^3J_{HH}$		7,2			

MS[b] *m/e*(%) bei	**3a** 70 °C	**3b** 75 °C	**3c** 94 °C
M^+	304(100)	318(54)	396(81)
$M-S^+$	272(3)		364(12)
$M-S-R^+$	257(11,5)		(5,5)
PhN_2CPh^+	194(81)	(52)	(100)
$PhNPS^+$	154(15)	(9)	(7)
$PhNP^+$	122(17,5)	(19)	(13,5)
	121(18)	(14)	(12)
PhN^+	91(72)	(100)	(81)
Ph^+	77(30)	(22)	(32)

[a] In $CDCl_3$, Tieffeldverschiebungen gegenüber H_3PO_4 bzw. TMS sind positiv angegeben.

[b] 70 eV, angegeben sind alle Peaks bis $m/e = 77$, für die in einem der Spektren die relative Intensität 10% erreicht wird.

2-Methyl- (**3a**): Ausbeute 86%, Schmp. 120–121 °C.

$C_{14}H_{13}N_2PS_2$ (304,4)

Ber. C 55,24 H 4,30 N 9,20,
Gef. C 54,70 H 4,22 N 9,30.

2-Ethyl- (**3b**): Ausbeute 90%, Schmp. 41–42 °C.

$C_{15}H_{15}N_2PS_2$ (318,4)

Ber. C 56,57 H 4,75 N 8,80,
Gef. C 56,13 H 4,79 N 8,22.

2-(*p*-Methoxyphenyl)- (**3c**): Ausbeute 94%, Schmp. 122–123 °C.

$C_{20}H_{17}N_2OPS_2$ (396,5)

Ber. C 60,58 H 4,32 N 7,07,
Gef. C 60,25 H 4,04 N 7,07.

Bis(3.5-diphenyl-1.3.4.2λ⁵-thiadiazaphospholin-2-thion)sulfid (**4**)

2,3 g (10 mmol) **2** und 1,1 g (2,5 mmol) P_4S_{10} in 40 ml trockenem Benzol gehen beim Rückflußkochen langsam unter HCl-Entwicklung in Lösung. Nach 16 h wird die Lösung filtriert und eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert innerhalb einiger Tage durch. Gelbe Kristalle (aus Acetonitril), Ausbeute 2,6 g (85%), Schmp. 142 bis 143 °C.

$C_{26}H_{20}N_4P_2S_5$ (610,8)

Ber. C51,11 H3,30 N9,17 P10,14 S26,25,
Gef. C51,2 H3,4 N9,2 P10,2 S25,6.

2-Dimethylamino-3.5-diphenyl-1.3.4.2λ⁵-thiadiazaphospholin-2-thion (**3e**)

5,0 g (8,2 mmol) **4** in 30 ml Benzol werden nacheinander mit 1,3 g (8,2 mmol) Brom in 25 ml Benzol und 1,5 g (33 mmol) Dimethylamin in 20 ml Benzol versetzt. Nach 3 h Rühren wurde das Dimethylammoniumbromid abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nur zögernd und unvollständig (eventuell nach Anreiben mit Pentan). Es kann durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 gereinigt werden. Farblose Kristalle, Ausbeute 2,3 g (42%), Schmp. 84–86 °C.

$C_{15}H_{16}N_3PS_2$ (333,4)

Ber. C 54,03 H 4,84 N 12,60,
Gef. C 53,86 H 5,03 N 12,59.

[1] A. Schmidpeter und J. Luber, Chem. Ber. **108,** 820 (1975); **110,** 1124 (1977); A. Schmidpeter, J. Luber und Th. v. Criegern, Z. Naturforsch. **32b,** 845 (1977).
[2] H. Hoffmann und G. Schumacher, Tetrahedron Lett. **1967,** 2963.
[3] A. Schmidpeter und N. Schindler, Angew. Chem. **80,** 1030 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7,** 943 (1968).
[4] N. Schindler und W. Plöger, Synthesis **1972,** 421.
[5] A. Ecker, I. Boie und U. Schmidt, Monatsh. Chem. **104,** 503 (1973).
[6] Farbenf. Bayer (Erf. G. Schrader) D. A. S. 1104520 (1961).