

x, y, z and C(4) in $-x, 1-y, -z$ (3.54 Å), C(14) in x, y, z and H(10) in $y-x, -x, z$ (2.79 Å), H(2) in x, y, z and H(11) in $x-y, x, -z$ (2.55 Å).

We thank Professor E. Vogel for providing the crystal of the substance prior to the publication of his results.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FILIPPINI, G. & GRAMACCIOLI, C. M. (1969). *Ric. Sci.* **39**, 156–162.
- GAVEZZOTTI, A., MUGNOLI, A., RAIMONDI, M. & SIMONETTA, M. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 425–431.
- GRAMACCIOLI, C. M., MIMUN, A. S., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3149–3154.
- GRAMACCIOLI, C. M., MUGNOLI, A., PILATI, T. & SIMONETTA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2365–2370.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KERR, K. A. & ASHMORE, J. P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 176–179.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2896–2898.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 70–76.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VOGEL, E. (1974). Private communication.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1209

1,3-Dimethyl-2,4-bis(trichlormethyl)-2,2,4,4-tetrafluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidin

VON W. S. SHELDRIK

Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H., D-3300 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1, Deutschland (BRD)

UND M. J. C. HEWSON

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3300 Braunschweig, Pockelsstrasse 4, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 25. Oktober 1974; angenommen am 6. Dezember 1974)

Abstract. $[(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.416$ (6), $b = 8.377$ (4), $c = 6.308$ (3) Å, $\alpha = 109.83$ (4), $\beta = 103.37$ (5), $\gamma = 86.53$ (5)°, $M = 432.80$, $Z = 1$, $D_x = 2.00$ g cm⁻³. The molecule is centrosymmetric with trigonal coordination at nitrogen and trigonal-bipyramidal coordination at phosphorus. A long equatorial P–C bond of 1.888 (5) Å and wide $\text{N}_{\text{eq}}\text{–P–F}_{\text{eq}}$ bond angle of 134.3 (2)° are observed. Other bond lengths to phosphorus which display the expected differences between axial and equatorial coordination are P– F_{ax} 1.602 (3), P– F_{eq} 1.559 (3), P– N_{ax} 1.742 (3) and P– N_{eq} 1.621 (3) Å.

Einleitung. Durch Sublimierung wurden Kristalle der Verbindung in Form von farblosen Pyramiden erhalten, die bei 83–85° schmelzen und stark hygroskopisch sind. Für die Röntgenstrukturuntersuchung wurde daher ein Kristall mit den Abmessungen 0,18 × 0,20 × 0,16 mm in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. Die Gitterkonstanten wurden diffraktometrisch von 15 Reflexen mit höherem 2θ -Wert unter Verwendung von Mo $K\alpha_1$ Strahlung ($\lambda = 0,70926$ Å) bestimmt. Die Intensitätsdaten wurden auf einem

Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) mit Mo $K\alpha$ Strahlung (Graphit-Kristallmonochromator) im θ – 2θ ($3,0 < 2\theta < 50,0^\circ$) Betrieb gesammelt. Die Scan-Geschwindigkeit variierte in linearer Weise zwischen 2,93° min⁻¹ (150 Impulse/Sekunde und weniger) und 29,30° min⁻¹ (3500 Impulse/Sekunde und mehr), wobei die Messzeiten für Untergrund und Reflex gleich waren. Von einer Gesamtzahl von 1377 beobachteten Reflexen wurden 240 (17,4%) nicht verwendet, weil $I \leq 1,96\sigma(I)$ war ($\sigma(I) = [I_{\text{pk}} + I_{\text{bg}}]^{1/2}$, wobei $I = I_{\text{pk}} - I_{\text{bg}}$). Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber für Absorptionseffekte ($\mu(\text{Mo } K\alpha) = 14,3$ cm⁻¹) korrigiert. Nach der Datenreduktion resultierten 1042 symmetrieunabhängige Reflexe.

Von der typisch zentrosymmetrischen Verteilung der normalisierten Strukturaktoren (E -Werte) war die Raumgruppe $P\bar{1}$ für diese Verbindung, die triklinische Symmetrie zeigt, anzunehmen. Diese Interpretation wurde durch die nachträgliche erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt. Die Lagen des Phosphoratoms und der drei Chloratome konnten aus einer Patterson-Synthese direkt entnommen werden, die der

leichteren Atome aus nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung dieser Parameter und der dazugehörigen anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu Zuverlässigkeitswerten von 0,055 für $R_G = [\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ und 0,052 für $R_w = \sum w^{1/2}\Delta / \sum w^{1/2}F_o$, wobei das Gewichtsschema auf der statistischen Varianz der Intensitäten basierte. Die Funktion $\sum w\Delta^2$ wurde minimiert. In einer Differenz-Fourier-Synthese konnten die drei Wasserstoffatome lokalisiert werden. Mit den so bestimmten Lagen der Wasserstoffatome, die eigene isotrope Temperaturfaktoren erhielten, wurden die endgültigen Zuverlässigkeitswerte von 0,046 (R_G), 0,047 (R_w) und 0,044 (konventioneller R -Faktor) berechnet. Eine abschliessende Differenz-Fourier-Synthese zeigte, dass kein Bereich des Kristallgitters eine Elektronendichte höher als $0,49 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ besass. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für die Phosphor und Chloratome verwendet (Cromer, 1965; Cromer & Waber, 1965). Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt mit den anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 2. Die endgültigen isotropen Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen in Klammern) der Wasserstoffatome H(1), H(2) und H(3) waren 0,054 (25), 0,046 (20) und 0,025 (14) Å^2 . Tabelle 3 und 4 enthalten die Bindungslängen und -winkel.*

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30814: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Lageparameter der Atome, Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z
P	0,0709 (2)	0,0914 (1)	0,2105 (2)
N	0,0730 (5)	-0,1042 (4)	0,0438 (6)
F(1)	0,1768 (4)	0,0525 (4)	0,4390 (4)
F(2)	-0,0669 (4)	0,1989 (4)	0,3533 (5)
C(1)	0,2676 (7)	0,2366 (5)	0,2417 (8)
Cl(1)	0,2685 (2)	0,2782 (2)	-0,0152 (3)
Cl(2)	0,2511 (3)	0,4310 (2)	0,4596 (3)
Cl(3)	0,4814 (2)	0,1429 (2)	0,3143 (3)
C(2)	0,1817 (9)	-0,2489 (7)	0,0814 (12)
H(1)	0,298 (12)	-0,223 (10)	0,114 (14)
H(2)	0,180 (10)	-0,251 (8)	0,223 (12)
H(3)	0,153 (8)	-0,356 (7)	-0,054 (10)

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{31}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{31}	U_{12}
P	35 (1)	33 (1)	32 (1)	10 (1)	5 (1)	-2 (1)
N	40 (2)	31 (2)	41 (2)	14 (2)	-1 (2)	2 (2)
F(1)	61 (2)	62 (2)	38 (1)	24 (1)	-1 (1)	-9 (1)
F(2)	51 (2)	58 (2)	53 (2)	10 (1)	24 (1)	0 (1)
C(1)	46 (3)	34 (2)	44 (2)	18 (2)	11 (2)	-3 (2)
Cl(1)	59 (1)	97 (1)	70 (1)	50 (1)	15 (1)	-10 (1)
Cl(2)	90 (1)	45 (1)	97 (1)	-20 (1)	45 (1)	-24 (1)
Cl(3)	37 (1)	78 (1)	89 (1)	39 (1)	2 (1)	1 (1)
C(2)	56 (4)	38 (3)	73 (4)	24 (3)	0 (3)	12 (3)

Tabelle 3. Bindungslängen (Å)

P—F _{ax}	1,601 (3)	P—F _{äq}	1,559 (3)
P—N _{ax}	1,742 (3)	P—N _{äq}	1,621 (3)
P—C(1)	1,888 (5)	N—C(2)	1,471 (6)
C(1)—Cl(1)	1,771 (5)	C(1)—Cl(2)	1,758 (4)
C(1)—Cl(3)	1,760 (5)	C(2)—H(1)	0,86 (8)
C(2)—H(2)	0,90 (7)	C(2)—H(3)	1,00 (6)

Tabelle 4. Bindungswinkel ($^\circ$)

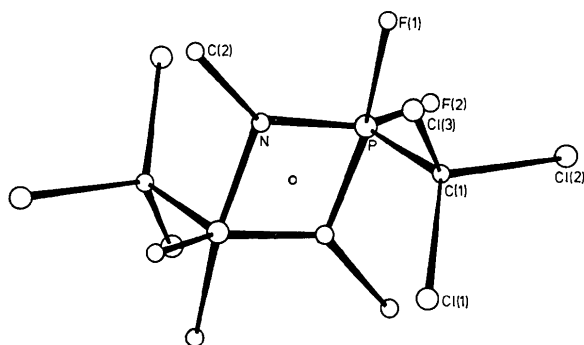
F _{ax} —P—F _{äq}	87,7 (2)	F _{ax} —P—N _{äq}	93,9 (2)
F _{ax} —P—C(1)	90,6 (2)	N _{äq} —P—F _{äq}	134,3 (2)
N _{äq} —P—C(1)	117,7 (2)	F _{äq} —P—C(1)	107,9 (2)
N _{ax} —P—F _{äq}	90,6 (2)	N _{ax} —P—N _{äq}	79,9 (2)
N _{ax} —P—C(1)	99,8 (2)	N _{ax} —P—F _{ax}	169,3 (1)
P—C(1)—Cl(1)	113,6 (2)	P—C(1)—Cl(2)	108,9 (3)
P—C(1)—Cl(3)	109,9 (2)	Cl(1)—C(1)—Cl(2)	108,3 (2)
Cl(1)—C(1)—Cl(3)	106,1 (3)	Cl(2)—C(1)—Cl(3)	110,0 (3)
P—N—P'	100,1 (2)	P—N _{äq} —Cl(2)	131,0 (4)
P—N _{ax} —C(2)	128,7 (4)		

Diskussion. Über die Synthese und Kernresonanzuntersuchungen von $[(\text{Cl}_3\text{C})\text{F}_2\text{PNCH}_3]$ ist vor kurzem berichtet worden (Harris, Lewellyn, Wazeer, Woplin, Dunmur, Hewson & Schmutzler, 1974). Diese Röntgenstrukturanalyse steht im Rahmen einer grösseren Untersuchungsreihe, die sich mit Änderungen der trigonalbipyramidalen Geometrie und Phosphorbindungsängen bei Diazadiphosphetiden beschäftigt, verursacht durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten äquatorialer Liganden. Tabelle 5 zeigt die Molekülparameter von Verbindungen in der Reihe $[\text{RF}_2\text{PNCH}_3]_2$, ($\text{R} = \text{F}, \text{CCl}_3, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{H}_5$), einschliesslich der Ergebnisse dieser Arbeit. Die angegebenen Werte sind nach abnehmender Elektronegativität des äquatorialen Substituenten R geordnet. Eine Korrelation zwischen der Abnahme der axialen und äquatorialen P—N Bindungsängen mit zunehmender Elektronegativität ist kürzlich erkannt worden (Fild, Sheldrick & Stankiewicz, 1975). Von Bedeutung ist ebenfalls, dass die PP-Kopplungskonstante in der oben genannten Reihe in direkter Beziehung zur Elektronegativität des Liganden R steht (Harris, Woplin, Dunmur, Murray & Schmutzler, 1972). Zum Beispiel ist $|^2J(\text{PP})|$ 140 Hz für $\text{R} = \text{Et}_2\text{N}$, 111 Hz für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und 80 Hz für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$. Für $[(\text{Cl}_3\text{C})\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$ ist ein Wert von 125 Hz beobachtet worden.

Die Moleküle $[(\text{Cl}_3\text{C})\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$ (Fig. 1) besitzen kristallographische Symmetrie-Zentren, und daher ist das viergliedrige PNP-N-Ringsystem planar. Die Koordination am Phosphoratom ist verzerrt trigonalbipyramidal mit einem endozyklischen N—P—N Winkel von $79,9 (2)^\circ$, analog zu anderen Diazadiphosphetiden. Trigonal Koordination wird für das Stickstoffatom gefunden (Summe der Winkel = $359,8^\circ$). Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, befinden sich die axialen und äquatorialen P—N Bindungsängen von 1,742 (3) und 1,621 (3) Å genau in den Bereich, den man auf Grund der Elektronegativität und der PP-Kopplungskonstanten erwarten würde. Obwohl indi-

Tabelle 5. Diaza-diphosphetidine: strukturelle Ergebnisse

Verbindung	P-N (Å)		P-Hal (Å)	P-C (Å)	Endozyklische Valenzwinkel		Exocyclische Valenzwinkel		Referenz
	(a) axial	(b) äquatorial			(a) axial	(b) äquatorial	F _{äq} PF _{äq}	F _{äq} PN _{äq}	
[F ₃ P-NCH ₃] ₂	1,735	1,595	1,605	1,570	-	NPN 77,9 PNP 102,9	F _{äq} PF _{äq} 103,9 F _{äq} PN _{äq} 127,5		Almenningen, Andersen & Astrup (1969)
[(Cl ₃ C)F ₂ P-NCH ₃] ₂	1,742 (3) 1,621 (3)		1,601 (3) 1,559 (3)		1,888 (5)	NPN 79,9 (2) PNP 100,1 (2)	F _{äq} PC _{äq} 107,9 (2) P _{äq} PN _{äq} 134,3 (2) C _{äq} PN _{äq} 117,7 (2)		Diese Arbeit
[(C ₆ F ₅)F ₂ P-NCH ₃] ₂	1,750 (4) 1,631 (4)		1,606 (2) 1,555 (3)		1,817 (4)	NPN 79,8 (2) PNP 100,2 (1)	F _{äq} PC _{äq} 107,6 (2) F _{äq} PN _{äq} 126,7 (2) C _{äq} PN _{äq} 125,6 (2)		Fild, Sheldrick & Stankiewicz (1975)
[(C ₆ H ₅)F ₂ P-NCH ₃] ₂	1,78 (2) 1,64 (2)		1,62 (2) 1,57 (2)		1,79 (2)	NPN 80,6 PNP 99,4	F _{äq} PC _{äq} 109 F _{äq} PN _{äq} 128 C _{äq} PN _{äq} 122		Cox & Corey (1967)

Fig. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von [(Cl₃C)F₂PNCH₃]₂.

viduelle Variationen der Bindungslängen zwischen Nachbarmolekülen in dieser Reihe nicht immer von Bedeutung sind, ist es nichtdestoweniger bemerkenswert, dass die allgemeine Korrelation ohne Ausnahme ist. Die äquatoriale P-C Bindungslänge von 1,888 (5) Å ist im Vergleich zu P-C_{ar} Bindungslängen in [(C₆F₅)F₂PNCH₃]₂ und [(C₆H₅)F₂PNCH₃]₂ bedeutend länger. Gleichzeitig, mit Vergrößerung der P-C Bindungslänge, findet man eine Verkleinerung des N_{äq}-P-C Winkels bis 117,7 (2)° und eine damit verbundene Vergrößerung des N_{äq}-P-F Winkels bis 134,3 (2)°. Dieses Phänomen lässt sich vielleicht mit der Tatsache erklären, dass bei R=CCl₃ nicht die

Möglichkeit für eine (p → d)π Rückbindung vorhanden ist, im Gegensatz zu den aromatischen Substituenten R=C₆F₅ und C₆H₅. Es gibt keinerlei besonders kurze, nicht-bindende Abstände.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologie-Programmes gefördert. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit Programmen von Dr G. M. Sheldrick und W.S.S. durchgeführt. Wir danken Frau A. Borkenstein für ihre Hilfe während der Datensammlung und für die Bereitstellung von Zeichnungen.

Literatur

- ALMENNINGEN, A., ANDERSEN, B. & ASTRUP, E. E. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2179–2180.
 COX, J. W. & COREY, E. R. (1967). *Chem. Commun.* S. 123–124.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 FILD, M., SHELDRICK, W. S. & STANKIEWICZ, T. (1975). *Z. anorg. allgem. Chem.* Im Druck.
 HARRIS, R. K., LEWELLYN, M., WAZEER, M. I. M., WOPLIN, J. R., DUNMUR, R. E., HEWSON, M. J. C. & SCHMUTZLER, R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton.* Im Druck.
 HARRIS, R. K., WOPLIN, J. R., DUNMUR, R. E., MURRAY, M. & SCHMUTZLER, R. (1972). *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **76**, 44–52.