

# Kristall- und Molekülstruktur von *cis*-Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylester

VON U. ENGELHARDT UND H. HARTL

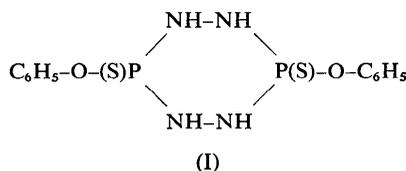
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin-33, Deutschland

(Eingegangen am 23. Juni 1975; angekommen am 3. September 1975)

Crystals of the title compound,  $C_6H_5-O-(S)P(NH-NH)_2P(S)-O-C_6H_5$ , are monoclinic,  $a = 18.559$  (7),  $b = 7.334$  (2),  $c = 13.073$  (5) Å,  $\beta = 113.24$  (3)°, space group  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . The crystal structure was determined from X-ray diffraction data collected on a four-circle diffractometer by means of Patterson and difference Fourier syntheses and was refined by the method of least squares to an  $R$  value of 0.037 for 1345 reflexions. The molecules possess point symmetry 2. The phosphorus-hydrazine heterocycle has a twist conformation with P-N-N angles of 120.3 and 116.5°, almost equal to those found in the chair conformation of the *trans* isomer. The N-P-N angle of 101.4° is smaller than in the chair form. The two P-N bonds (1.645 and 1.662 Å) are shorter than expected for single bonds. The N-N bond length is 1.400 Å. The two structures of the title compound and its isomer are the first example of twist and chair conformations being confirmed by X-ray analysis for a pair of *cis-trans* isomers of a six-membered 1,4-substituted saturated ring system.

## Einleitung

Fussend auf Arbeiten von Autenrieth & Meyer (1925), Autenrieth & Bölli (1925) und von Tolkmith & Britton (1959) haben wir in neuerer Zeit über die Synthese und Eigenschaften von Phosphor(V)-Hydrazin-Heterocyclen berichtet (Engelhardt, 1969a, 1969b, 1970; Engelhardt & Steger 1975). Es war uns gelungen, das bei der Synthese des Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylesters (Formel I) nach verschiedenen Methoden entstehende Isomerengemisch säulen-chromatographisch in zwei Verbindungen *A* und *B* aufzutrennen, die sich in ihren Molekülspektren und in ihrer Kristallform deutlich unterschieden, deren Elementaranalyse und Molekulargewicht jedoch übereinstimmten. Das Vorliegen eines Phosphor-Hydrazin-Sechsrings in beiden Verbindungen war durch die  $^1H$ - und  $^{31}P$ -Kernresonanzspektren bewiesen worden.



Wir hatten vermutet, dass die Isomerie auf einer *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Substituenten S- und  $-O-C_6H_5$  bezüglich der gewellten Ringebene des Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen beruht. Nachdem molekülspektroskopische Untersuchungen an den festen Verbindungen und an ihren Lösungen (Jürgens, 1973) sowie eine Bestimmung der Kristalldaten (Engelhardt, 1973) nicht zu einer eindeutigen Zuordnung der isolierten Verbindungen *A* und *B* zu den vermuteten *cis*- oder *trans*-Isomeren geführt hatten, haben wir mit der Strukturaufklärung der beiden Verbindungen begonnen. Das Isomere *B* erwies sich hierbei als die *trans*-

Verbindung mit der erwarteten Sessel-Konformation des Phosphor-Hydrazin-Ringes (Engelhardt & Hartl, 1975). Über die Struktur der Verbindung *A* wird in dieser Arbeit berichtet.

## Experimentelles

Das von uns isolierte Isomere *A* kristallisiert aus Chloroform in gut ausgebildeten monoklinen, rautenförmigen Kristallen. Tabelle 1 enthält die Kristalldaten. Die dort aufgeführten Gitterkonstanten wurden aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen abgeleitet und nach der Methode der Kleinsten Quadrate anhand von koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung, Eichsubstanz Si) verfeinert. Die Intensitäten von 1539 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Fa. Siemens) nach der Methode der Fünfwertmessung ( $\theta/2\theta$ -scan) vermessen (Messbereich  $5^\circ < \theta < 70^\circ$ , Cu  $K\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Scintillationszählrohr mit Diskriminator, Raumtemperatur  $20 \pm 2^\circ C$ ). Der verwendete Einkristall hatte die Form eines schwach keilförmigen Plättchens (Abmessungen  $0,3 \times 0,17 \times 0,036$  mm; Kristallvolumen  $0,00185$  mm<sup>3</sup>). Die Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert (Burnham, 1966). Die Kristallgestalt wurde durch sieben Begrenzungsflächen beschrieben (8 Integrationspunkte

Tabelle 1. Kristalldaten von *cis*- $C_6H_5-O-(S)P(NH-NH)_2P(S)-O-C_6H_5$

Monoklin	$V = 1635$ Å <sup>3</sup>
$a = 18,559$ ( $\pm 0,007$ ) Å	$Z = 4$
$b = 7,334$ ( $\pm 0,002$ )	$D^{20^\circ} = 1,50$ g cm <sup>-3</sup> (pyknometr.)
$c = 13,073$ ( $\pm 0,005$ )	$D_{ber} = 1,511$ g cm <sup>-3</sup>
$\beta = 113,24$ ( $\pm 0,03$ )°	$F(000) = 768$
Raumgruppe: $C2/c$ (Nr. 15)	$\mu(Cu K\alpha) = 47,7$ cm <sup>-1</sup>

Systematische Auslöschungen:

$hkl$ :  $h+k =$  ungerade;  $h0l$ :  $l =$  ungerade;  $(0k0)$ :  $k =$  ungerade

in jeder Richtung). Die Transmissionsfaktoren  $A$  schwankten bei  $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 47,7 \text{ cm}^{-1}$  zwischen 0,383 und 0,829. 194 Reflexe sehr schwacher Intensität ( $I < 2\sigma_I$ ) wurden als unbeobachtet eingestuft. Ihnen wurde die Intensität des Messfehlers  $\sigma_I$  zugewiesen.  $\sigma_I$  setzt sich zusammen aus dem statistischen Fehler der Gesamtzählrate und einem Zusatzglied (3% der Reflex-Intensität).

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Nachdem die systematischen Auslöschungen nicht hatten zwischen den Raumgruppen  $Cc$  oder  $C2/c$  entscheiden lassen, machte ein statistischer Test der Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/c$  wahrscheinlich. Die Verfeinerung der aus einem Patterson-Diagramm erhaltenen Atomlagen von Schwefel und Phosphor mit isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme ergab einen vorläufigen  $R$ -Wert von 0,37 ( $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ). Aus einer anschließend berechneten Differenz-Fourier-Synthese erhielten wir die Koordinaten der restlichen Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Eine Verfeinerung dieser Atomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren in drei Zyklen ergab einen  $R$ -Wert von 0,086. Die anschließend berechnete Differenz-Fourier-Synthese enthielt deutliche Peaks nur noch an Stellen, die für Wasserstofflagen in Frage kamen. Die weitere Verfeinerung unter Einschluss der Wasserstoffatome führte zu einem  $R$ -Wert von 0,041. Die Berücksichtigung eines isotropen Extinktionsfaktors  $g$  (Larson, 1967) und dessen Mitverfeinerung verbesserte das Ergebnis auf  $R = 0,038$  ( $g = 1,21 \times 10^{-3}$ ).

Zur Verfeinerung unter Minimalisierung von  $\sum_i w_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2$  wurde das folgende Gewichtsschema eingeführt:

$$w = (93,0/F_o)^2 \text{ für } F_o > 93,0$$

$$w = (C/\sigma_{F_o})^2 \text{ für } F_o < 93,0 \text{ und } \sigma_{F_o} > C$$

$$w = 1,0 \text{ für } F_o < 93,0 \text{ und } \sigma_{F_o} < C \text{ mit } C = 4,5 \sqrt{|\sigma_i|/I}$$

$$w = 0,01 \text{ für als unbeobachtet eingestufte Reflexe.}$$

$\sigma_{F_o}$  wurde aus dem Messfehler  $\sigma_I$  berechnet nach:

$$\sigma_{F_o} = K \cdot \sigma_i / 2 \cdot \sqrt{Lp} \cdot I$$

( $\sigma_i$  = Fehler der Intensitätsmessung;  $Lp$  = Lorentz- und Polarisationskorrektur-Faktor;  $K$  = Skalierungsfaktor). Der endgültige  $R$ -Wert ergab sich zu  $R = 0,037$ . Der gewichtete  $R$ -Wert betrug zuletzt  $R_w = 0,044$  ( $R_w = \frac{\sum w_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2}{\sum w_i F_{oi}^2}^{1/2}$ ).

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Atomkoordinaten für die achtzehn Atome der asymmetrischen Einheit aufgelistet, in Tabelle 3 die thermischen Parameter. Zur Strukturformfaktorberechnung (Tabelle 4) wurden die Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer &

Waber (1965) verwendet.\* Bei den Atomformfaktoren von Schwefel und Phosphor wurden der Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion berücksichtigt [ $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)]. Die berechneten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 5 enthalten. Bei ihrer Berechnung wurden Molekülschwingungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 2. Koordinaten der Atome der asymmetrischen Einheit in Bruchteilen der Zellparameter mit Standardabweichungen in Klammern

Koordinaten der Nichtwasserstoffatome  $\times 10^4$ , und der Wasserstoffatome  $\times 10^3$ .

	x	y	z
S	1227,6 (5)	10523 (2)	4737,3 (7)
P	674,7 (5)	8542 (2)	3802,1 (7)
O	899 (2)	6562 (4)	4355 (2)
N(1)	-276 (2)	8894 (4)	3336 (3)
N(2)	784 (2)	8024 (5)	2634 (3)
C(1)	1200 (2)	6333 (5)	5523 (3)
C(2)	721 (2)	6624 (5)	6082 (3)
C(3)	1044 (3)	6434 (6)	7237 (3)
C(4)	1810 (3)	5919 (6)	7783 (3)
C(5)	2266 (3)	5568 (7)	7194 (4)
C(6)	1963 (2)	5792 (6)	6052 (3)

Wasserstoffatome des Phenylrings (Numerierung wie C-atome)

H(2)	20 (3)	690 (6)	569 (3)
H(3)	71 (3)	668 (6)	764 (4)
H(4)	205 (3)	580 (6)	859 (4)
H(5)	280 (3)	521 (6)	759 (4)
H(6)	225 (3)	558 (6)	564 (4)

Wasserstoffatome gebunden an Stickstoff (Numerierung wie N-Atome  $\times 10$ )

H(10)	-47 (3)	973 (7)	361 (4)
H(20)	94 (3)	702 (7)	260 (4)

### Diskussion

#### Molekülgestalt

Die Moleküle des Isomeren *A* des Dithio-dihydrazido-dimetaphosphorsäure-diphenylesters (Engelhardt, 1969b, 1973) besitzen eine *cis*-Konfiguration bezüglich

\* Tabelle 4 ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31573: 16 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

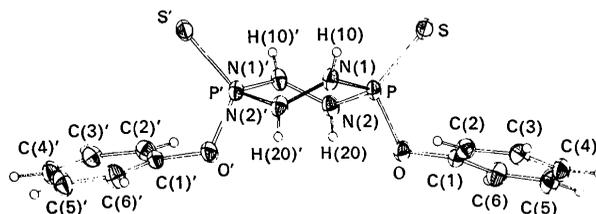


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierung der Atome. Gestrichelte Atome sind aus denen der asymmetrischen Einheit durch die zweizählige Achse erzeugt. Die Ellipsoide enthalten 25% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit.

der Stellung der Substituenten -S und -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> am cyclohexan-analogen, gesättigten Phosphor-Hydrazin-Sechsring. Der Ring besitzt jedoch nicht die übliche Sesselkonformation, wie sie beim *trans*-Isomeren von uns gefunden wurde (Engelhardt & Hartl, 1975), sondern überraschender Weise die Konformation einer deformierten Wanne (Fig. 1), die auch als 'Twist-Form' oder 'Skew-Boat-Form' bezeichnet wird (Eliel,

1966). Die Moleküle besitzen exakt die Punktsymmetrie 2. Wannan- und Twistkonformationen werden auch gemeinsam als 'flexible Formen' des gesättigten Sechsringes beschrieben, weil sie im Gegensatz zur verhältnismässig starren Sesselkonformation durch Änderung der Torsionswinkel um die Bindungen im Ring ineinander überführt werden können, ohne die Bindungswinkel im Ring mehr als sehr geringfügig zu deformieren (Kellie & Ridell, 1974; Bucourt, 1974; und die dort zitierte Literatur). Die flexiblen Formen sind nur in Ausnahmefällen gegenüber der 'normalen' Sesselkonformation stabil, sodass bisher nur an wenigen Twist- oder Wannenkongformationen Strukturuntersuchungen durchgeführt werden konnten. Gesättigte isocyclische und heterocyclische Sechsringe bevorzugen in der Regel die Sesselkonformation (Jensen & Bushweller, 1971; Riedell, 1967; Durette & Horton, 1971; Romers, Altona, Buys & Havinga, 1969). Sterisch anspruchsvolle Ringsubstituenten nehmen in den Sesselkonformationen mit wenigen Ausnahmen bevorzugt die äquatoriale Position ein (man vergleiche z.B.: Hirsch, 1967; Eliel, 1965, 1972; Feltkamp & Franklin, 1965; Romers, Altona, Buys & Havinga 1969). Der Unterschied in der freien Standardbildungsenthalpie zwischen Sessel- und Twistformen beträgt bei Cyclohexanen im Mittel etwa 5,5 kcal/mol. Die Wannenkongformationen sind wegen der starken Wechselwirkung der nach innen stehenden Substituenten in 1- und 4-Stellung noch um mindestens

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen (in Klammern)

Die thermischen Parameter (Å<sup>2</sup>) sind mit 10<sup>2</sup> multipliziert. Die anisotropen Temperaturfaktoren werden beschrieben durch die Form:  $T = \exp [-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
S	4,4 (1)	5,3 (1)	3,9 (1)	0,3 (1)	0,9 (1)	0,6 (1)
P	3,5 (1)	4,5 (1)	2,6 (1)	-0,5 (1)	0,9 (1)	-0,0 (1)
O	6,7 (2)	5,0 (2)	3,1 (2)	1,1 (2)	1,3 (1)	0,1 (1)
N(1)	3,8 (2)	5,5 (2)	3,2 (2)	-0,2 (2)	1,2 (1)	0,6 (1)
N(2)	4,3 (2)	5,6 (2)	3,4 (2)	-1,2 (2)	1,4 (2)	-0,1 (2)
C(1)	4,5 (2)	4,2 (2)	3,1 (2)	0,3 (2)	1,1 (2)	0,3 (2)
C(2)	3,9 (2)	5,0 (2)	5,0 (2)	0,4 (2)	1,6 (2)	0,4 (2)
C(3)	6,1 (3)	5,4 (3)	4,6 (2)	-0,6 (2)	2,8 (2)	0,3 (2)
C(4)	6,3 (3)	6,0 (3)	3,7 (2)	-1,0 (2)	1,0 (2)	0,8 (2)
C(5)	4,3 (2)	7,3 (3)	5,4 (3)	0,6 (2)	0,6 (2)	1,5 (2)
C(6)	4,6 (2)	6,7 (3)	5,2 (3)	1,3 (2)	2,2 (2)	0,7 (2)

Für die Wasserstoffatome wurden feste isotrope Temperaturfaktoren eingesetzt und nicht mit verfeinert, und zwar:

H(2) bis H(6) 3,0; H(10) und H(20) 3,5.

Tabelle 5. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern

Teilweise sind die entsprechenden Werte des *trans*-Isomeren in eckigen Klammern mit angegeben.

P—S	1,916 (2)	[1,905 (2)]	C(1)—C(2)	1,373 (6)
P—O	1,602 (3)	[1,597 (3)]	C(2)—C(3)	1,395 (5)
P—N(1)	1,645 (3)	[1,656 (3)]	C(3)—C(4)	1,368 (6)
P—N(2)	1,662 (4)	[1,661 (3)]	C(4)—C(5)	1,375 (7)
N(1)—N(2)	1,400 (4)	[1,422 (4)]	C(5)—C(6)	1,382 (6)
O—C(1)	1,414 (4)	[1,412 (3)]	C(6)—C(1)	1,368 (5)
			Mittelwert	1,377 (6)
C(2)—H(2)	0,93 (4)			
C(3)—H(3)	0,97 (5)		N(1)—H(10)	0,85 (5)
C(4)—H(4)	0,97 (5)		N(2)—H(20)	0,80 (5)
C(5)—H(5)	0,95 (4)		Mittelwert	0,83 (5)
C(6)—H(6)	0,91 (5)			
Mittelwert	0,95 (5)			
S—P—O	114,9 (1)	[118,2 (1)]	O—C(1)—C(2)	119,0 (3)
S—P—N(1)	110,1 (2)	[113,5 (2)]	O—C(1)—C(6)	118,0 (4)
S—P—N(2)	122,1 (2)	[113,2 (2)]		
N(1)—P—N(2)	101,4 (2)	[107,2 (2)]	H(2)—C(2)—C(1)	120 (3)
N(1)—P—O	111,1 (2)	[100,3 (2)]	H(2)—C(2)—C(3)	122 (3)
N(2)—P—O	95,9 (2)	[102,9 (2)]	H(3)—C(3)—C(2)	118 (2)
P—N(1)—N(2)'	120,3 (3)	[120,8 (2)]	H(3)—C(3)—C(4)	122 (2)
P—N(2)—N(1)'	116,5 (3)	[115,6 (2)]	H(4)—C(4)—C(3)	122 (3)
P—O—C(1)	121,1 (3)	[120,8 (2)]	H(4)—C(4)—C(5)	118 (3)
			H(5)—C(5)—C(4)	119 (4)
C(1)—C(2)—C(3)	118,0 (4)		H(5)—C(5)—C(6)	120 (4)
C(2)—C(3)—C(4)	120,4 (4)		H(6)—C(6)—C(5)	123 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	120,1 (4)		H(6)—C(6)—C(1)	119 (3)
C(4)—C(5)—C(6)	120,4 (4)			
C(5)—C(6)—C(1)	118,6 (5)		H(10)—N(1)—P	121 (3)
C(6)—C(1)—C(2)	122,4 (4)		H(10)—N(1)—N(2)'	118 (3)
Mittelwert	120,0 (4)		H(20)—N(2)—P	116 (4)
			H(20)—N(2)—N(1)'	120 (4)

1 kcal/mol instabiler. Zur Überführung einer Sesselkonformation in eine Twist- oder Wannenform ist eine Aktivierungsenergie von 10 bis 12 kcal/mol erforderlich (Heyland, 1969; Hendrickson, 1961).

Die Stabilitätsverhältnisse können sich grundsätzlich auf zweierlei Weise ändern: (a) die Twist- oder Wannenformen werden stabilisiert, z.B. durch Verbrückung in bicyclischen Systemen oder durch Fixierung bestimmter Torsionswinkel im Ring durch ankondensierte weitere Ringe oder exocyclische Doppelbindungen; (b) die normalerweise stabilere Sesselkonformation wird destabilisiert, z.B. durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in axialer Stellung. Die auftretende sterische Hinderung muss gleichzeitig in der Twist- oder Wannenform geringer sein. Für beide Möglichkeiten sind Beispiele bekannt [man vergleiche z.B. die Zusammenfassung von Kellie & Ridell (1974) sowie neuere Strukturuntersuchungen am trimeren Bordichloridazid (Müller, 1971); an tetramethylsubstituierten Oxopiperidinen (Sato, Yoshika & Tamura, 1975); an Orthoestern von Zuckern (Heitmann, Richards & Schroeder, 1974); und an einem Chelatkomplex des  $\text{Co}^{2+}$  (Kobayashi, Marumo & Saito, 1971)].

Eine Destabilisierung der Sesselkonformation ist bei Verbindungen zu erwarten, die in 1,2-Stellung oder 1,4-Stellung *cis*-disubstituiert oder in 1,3-Stellung *trans*-disubstituiert sind, da in diesen Fällen stets einer der Substituenten axial stehen müsste. Die Destabilisierung durch einen sterisch anspruchsvollen axialen Substituenten reicht jedoch allein nur in Ausnahmefällen aus, um eine Nichtsesselkonformation zu erzwingen [ $\Delta G$  zwischen axialer und äquatorialer Stellung eines Substituenten beträgt selten mehr als 2 bis 3 kcal/mol (Hirsch, 1967)]. Während *cis*-1,4-Di-*t*-butyl-cyclohexan nach Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase wahrscheinlich eine Twistkonformation ausbildet (Haaland & Schäfer, 1967), weicht der Sechsring in vielen untersuchten Fällen in eine abgeflachte Sesselkonformation aus (Johnson, Schaefer, James & McConnel, 1972; Berti, Macchia & Macchia, 1971). Eine grössere Zahl von Heteroatomen im Ring scheint die Bildung von Nichtsesselkonformationen zusätzlich zu erleichtern.

Die von uns untersuchten Strukturen der isomeren Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen stellen offensichtlich einen interessanten Grenzfall dar. Für das Auftreten der Twistkonformation beim *cis*-Isomeren können hier vor allem Faktoren verantwortlich gemacht werden, die auf die Sesselkonformation destabilisierend wirken. Die Ringe beider Isomeren sind in 1- und 4-Stellung jeweils zweifach, geminal substituiert, sodass in der Sesselkonformation zwei Substituenten in der sterisch ungünstigeren axialen Position stehen müssen. Die hierdurch bewirkte Destabilisierung der Sesselkonformation reicht bei der *trans*-Verbindung gerade noch nicht aus, um eine Nichtsesselkonformation zu induzieren, da hier die sterisch etwas weniger anspruchsvollen Phenoxygruppen in die axialen Stellun-

gen ausweichen können. Die sterischen Spannungen werden ausserdem beim *trans*-Isomeren durch die beobachtete Abflachung des Ringes weiter verringert: der durchschnittliche Torsionswinkel um die Bindungen im Ring beträgt nur  $\pm 44,7^\circ$ . Für nicht substituiertes Cyclohexan beträgt der entsprechende Wert  $\pm 54^\circ$  [Elektronenbeugung in der Gasphase von Davis & Hassel (1963)]. Diese geringere Wellung des Phosphor-Hydrazin-Ringes ist sicherlich auch eine Folge der relativ grossen Bindungswinkel an den vier Stickstoffatomen (Tabelle 5).

Im *cis*-Isomeren genügt offensichtlich der relativ geringe zusätzliche Destabilisierungsbetrag durch die hier in der hypothetischen Sesselkonformation notwendige axiale Stellung eines Schwefelsubstituenten, um eine Twistkonformation zu induzieren. Alle vier Substituenten können in der Twistkonformation die sterisch günstigen isoclinalen Positionen einnehmen [zur Nomenklatur vergleiche man Kellie & Ridell (1974); Klyne & Prelog (1960)]. Die Torsionswinkel um die Bindungen im Ring der Twistkonformation entsprechen in nahezu idealer Weise den Werten, die man für Cyclohexan aus den Bindungswinkeln und der Gleichung:

$$\Phi = \Phi_{\max} \cdot \cos(\Delta + 120\beta)$$

berechnen kann (Bucourt, 1974). Für die von uns gefundene Twistkonformation lassen sich mit  $\Delta = -56,8^\circ$  (oder  $+303,2^\circ$ ) und  $\Phi_{\max} = 62,0^\circ$  die Torsionswinkel um die Bindungen im Ring auf  $\pm 1^\circ$  genau durch die Gleichung wiedergeben (Tabelle 6). Für eine hypothetische Wannenform des Ringes berechnen sich aus den gleichen Daten Torsionswinkel von  $\pm 53,7$  und  $0^\circ$ . Ein Vergleich mit den für Cyclohexan aus den Bindungswinkeln der Sesselform berechneten Torsionswinkeln der Wanne von  $\pm 54$  und  $0^\circ$  zeigt, dass die Twistkonformation im Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen des *cis*-Isomeren keine merkliche Abflachung gegenüber Cyclohexan aufweist, sondern dass es sich um eine nahezu ideale Twistform handelt.

Auch die durchschnittlichen Bindungswinkel im Ring sind mit  $112,7^\circ$  den entsprechenden Werten beim Cyclohexan von  $111,6^\circ$  sehr ähnlich. Dies trifft für das *trans*-Isomere dagegen mit durchschnittlich  $114,6^\circ$  nicht mehr in dem Masse zu. Da sich die Winkel an den

Tabelle 6. Torsionswinkel  $\Phi$  um die Bindungen im Phosphor-Hydrazin-Ring, aus  $\Delta = -56,8^\circ$  und  $\Phi_{\max} = 62,0^\circ$  berechnete Werte in Klammern (Berechnung siehe Text); und Winkel zwischen ausgewählten Ebenen des Moleküls

Torsionswinkel	P—N(1)—N(2)'—P'	$\pm 63,0^\circ$ (61,9°)
	N(1)—P—N(2)—N(1)'	$\mp 33,0$ (33,9)
	N(2)—P—N(1)—N(2)'	$\mp 27,1$ (27,9)
Winkel zwischen Ebenen		
	Ebene (S, P, O) gegen Ebene [N(1), P, N(2)]	80,0°
	Ebene [N(1), P, N(2)] gegen Ebene [N(1)', P', N(2)']	29,5
	Ebene (S, P, O) gegen Ebene (S', P', O')	8,8

Stickstoffatomen in beiden Isomeren kaum unterscheiden, ist dieser Effekt fast ausschliesslich auf die sich um fast  $6^\circ$  unterschiedenden Winkel am Phosphor zurückzuführen. Eine Gegenüberstellung der Bindungswinkel der beiden Isomeren (Tabelle 5) zeigt, dass nur an den Phosphoratomen grössere Abweichungen auftreten. Dies gilt auch für die Winkel ausserhalb der Ringe. Während in der Sesselkonformation der *trans*-Verbindung die Winkel S-P-N(1) und S-P-N(2) bzw. O-P-N(1) und O-P-N(2) jeweils nahezu gleich sind, treten in der Twistkonformation der *cis*-Verbindung Abweichungen von  $12$  bis  $15^\circ$  auf. Die Verzerrung besteht in einer Aufrichtung der S-P-O-Ebenen in Richtung der zweizähligen Achse des Moleküls (Tabelle 7). Die Winkel S-P-O ausserhalb des Ringes und die Winkel N(1)-P-N(2) im Ring sind in der Twistkonformation deutlich kleiner als in der Sesselkonformation.

Tabelle 7. Gleichungen der besten Ebenen durch ausgewählte Sätze von Atomen und Abstände (Å) der Atome von der Ebene (Koordinaten  $I, J$  und  $K$  in Å in Richtung der orthogonalen Achsen  $a, b$  und  $c^*$ )

Ebene(1): C(1) bis C(6)

$$-0,2605I + 0,9593J + 0,1093K = 5,0055$$

Abstände:	C(1)	0,014	O	0,033
	C(2)	-0,017	H(2)	-0,079
	C(3)	0,005	H(3)	-0,013
	C(4)	0,010	H(4)	0,036
	C(5)	-0,013	H(5)	0,003
	C(6)	0,001	H(6)	0,008

Ebene(2): N(1), N(1'), N(2), N(2')

$J = 6,204$  [die Ebene liegt symmetriebedingt parallel zu (010)]

Abstände:	N(1) und N(1)'	0,318
	N(2) und N(2)'	-0,318
	P und P'	0,060

Die Moleküle der *cis*-Verbindung sind in der Twistkonformation chiral, da sie keine Drehspeilung als Symmetrieoperation zulassen [man vergleiche z.B. Claeson, Androes & Calvin (1960, 1961); Lüttringhaus

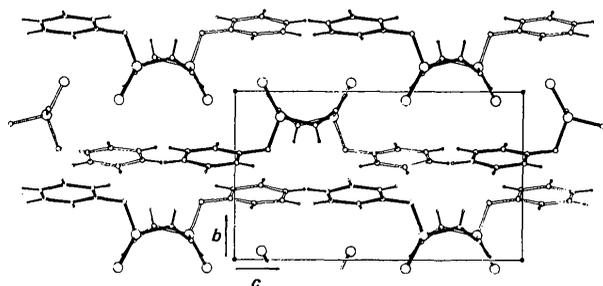


Fig. 2. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Projektion senkrecht zur  $bc$ -Ebene; wegen der besseren Übersichtlichkeit sind nur Moleküle mit dem Schwerpunkt des Ringes in  $x=0$  gezeichnet.

& Kabus (1961)]. Die beiden enantiomeren Twistformen kommen in der Elementarzelle je zweimal vor (Fig. 2). Der Kristall und die Elementarzelle sind deshalb als Ganzes achiral und damit optisch inaktiv.

#### Bindungsabstände

Erwartungsgemäss sind die in der *cis*-Verbindung gefundenen Bindungsabstände denen im *trans*-Isomeren sehr ähnlich (Tabelle 5). Abweichungen ergeben sich beim N-N-Abstand, der in der *cis*-Verbindung noch um rund zwei Hundertstel Å kürzer ist, als in der *trans*-Verbindung. Ebenfalls kürzer ist einer der beiden kristallographisch unabhängigen P-N-Abstände, während die P-S-Bindung um etwa den gleichen Betrag länger ist. Bei diesen Abweichungen könnte es sich um Sekundäreffekte der Verzerrung des Phosphor-Tetraeders in der *cis*-Verbindung handeln. Eine Abschätzung des direkten Einflusses der Ringkonformation auf die Bindungsabstände ist kaum möglich, da es an ausreichendem Vergleichsmaterial fehlt. Der Einfluss des Gitteraufbaus und die Tatsache, dass die *cis*-Verbindung ein Dipolmoment besitzt, das *trans*-Isomere dagegen nicht, wären mit zu berücksichtigen. Ein Vergleich der von uns gefundenen Bindungsabstände mit denen in anderen verwandten Verbindungen ist bereits an anderer Stelle durchgeführt worden (Engelhardt & Hartl, 1975).

#### Intermolekulare Abstände und Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

Die Schwerpunkte der Moleküle und Phosphor-Hydrazin-Ringe haben die Koordinaten:  $0, y, \frac{1}{4}$ ;  $0, 1-y, \frac{3}{4}$  und  $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, \frac{3}{4}$ . Die grösste Länge der Moleküle erstreckt sich nahezu parallel zu  $c^*$ . In Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene, in denen die Moleküle über die Gleitspiegelung verknüpft schräg gestaffelt angeordnet sind, ist die Packung relativ eng (Fig. 2). Zwischen den Schichten ist der Zusammenhalt lockerer. Einige vergleichsweise kurze Kontaktabstände, wie z.B. zwischen P und S ( $x, 1-y, -z$ )  $3,676$  Å, oder zwischen N(2) und C(3) ( $-x, 1-y, 1-z$ )  $3,377$  Å und zwischen N(2) und C(4) ( $-x, 1-y, 1-z$ )  $3,427$  Å sind etwas grösser als die Summe der van der Waals-Radien nach Pauling (1960). Die kürzesten intermolekularen C...H-Abstände betragen  $2,65$  und  $2,60$  Å, die kürzesten H...H-Abstände  $2,62$  und  $2,51$  Å.

Für die Rechnungen an der CONTROL DATA CYBER 7214 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin und der Telefunken TR 440 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft, Berlin, wurden neben den Programmen des Systems X-RAY-72 (Stewart, 1972) die Programme ABSCOR (Burnham, 1966), ORTEP (Johnson, 1965) und eigene Programme verwendet.

Den Herren Prof. Dr G. Ruban, Dr P. Luger und Dipl.-Chem. J. Hecht vom Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin gilt unser Dank für die Bereitstellung von Messzeit am Diffraktometer

des Instituts und für die freundliche Überlassung einiger Rechenprogramme. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- AUTENRIETH, W. & BÖLLI, E. (1925). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2144–2150.
- AUTENRIETH, W. & MEYER, W. (1925). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 848–851.
- BERTI, G., MACCHIA, B. & MACCHIA, F. (1971). *Tetrahedron Lett.* pp. 3205–3208.
- BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, edited by E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Vol. 8, pp. 159–224. New York: Wiley-Interscience.
- BURNHAM, C. W. (1966). *Amer. Min.* **51**, 159–164.
- CLAESON, G., ANDROES, G. M. & CALVIN, M. (1960). *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4428–4429.
- CLAESON, G., ANDROES, G. M. & CALVIN, M. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4357–4361.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1181.
- DURETTE, P. L. & HORTON, D. (1971). *Advanc. Carbohydr. Chem.* **26**, 49–125.
- ELIEL, E. L. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 784–797.
- ELIEL, E. L. (1966). *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Weinheim: Verlag Chemie.
- ELIEL, E. L. (1972). *Angew. Chem.* **84**, 779–791.
- ENGELHARDT, U. (1969a). *Z. Naturforsch.* **24b**, 254–256.
- ENGELHARDT, U. (1969b). *Z. Naturforsch.* **24b**, 1486–1487.
- ENGELHARDT, U. (1970). *Habilitationschrift*, Freie Universität, Berlin.
- ENGELHARDT, U. (1973). *Z. Naturforsch.* **28b**, 357–359.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
- ENGELHARDT, U. & STEGER, L. (1975). *Z. Naturforsch.* **30b**, 634–635.
- FELTKAMP, H. & FRANKLIN, N. C. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 789–807.
- HAALAND, A. & SCHÄFER, L. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 2474–2478.
- HEITMANN, J. A., RICHARDS, G. F. & SCHROEDER, L. R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2322–2328.
- HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537–4547.
- HIRSCH, A. (1967). *Topics in Stereochemistry*, edited by E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Vol. 1, pp. 199–222. New York: Wiley-Interscience.
- HOYLAND, J. R. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 2775.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- JENSEN, F. R. & BUSHWELLER, C. H. (1971). *Advanc. Alicycl. Chem.* **3**, 139–194.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP: a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794, revised.
- JOHNSON, P. L., SCHAEFER, J. P., JAMES, V. J. & MCCONNEL, J. M. (1972). *Tetrahedron*, **28**, 2901–2908.
- JÜRGENS, G. (1973). *Diplomarbeit*, Freie Universität, Berlin.
- KELLIE, G. M. & RIDELL, F. G. (1974). *Topics in Stereochemistry*, edited by E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Vol. 8, pp. 225–269. New York: Wiley-Interscience.
- KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
- KOBAYASHI, A., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 777–779.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
- LÜTRINGHAUS, A. & KABUS, S. (1961). *Z. Naturforsch.* **16b**, 761–762.
- MÜLLER, U. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **382**, 110–122.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RIDELL, F. G. (1967). *Quart. Rev.* **21**, 364–378.
- ROMERS, C., ALTONA, C., BUYS, H. R. & HAVINGA, E. (1969). *Topics in Stereochemistry*, edited by E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Vol. 4, pp. 39–97. New York: Wiley-Interscience.
- SATO, S., YOSHIKA, T. & TAMURA, C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1385–1392.
- STEWART, J. M. (1972). *The X-RAY System*, Version of June 1972, Technical Report TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- TOLKMITH, H. & BRITTON, E. C. (1959). *J. Org. Chem.* **24**, 705–708.