

Structure Cristalline et Moléculaire du Méthyl-2 Thiono-2 Dithiaphosphorinane-1,3,2 et du Chloro-2 Thiono-2 Dithiaphosphorinane-1,3,2

PAR A. GRAND, J. MARTIN ET J. B. ROBERT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, F. 38041 Grenoble Cedex, France

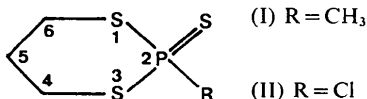
(Reçu le 8 septembre 1975, accepté le 29 septembre 1975)

The crystal and molecular structure of 2-methyl-2-thiono-1,3,2-dithiaphosphorinane (I) and of 2-chloro-2-thiono-1,3,2-dithiaphosphorinane (II) has been determined from X-ray data by a direct method. In both cases, the unit cell is orthorhombic, space group *Pbca*, with $a = 11.156$ (3), $b = 13.121$ (2), $c = 11.338$ (3) Å for (I) and $a = 10.919$ (3), $b = 12.700$ (16), $c = 11.681$ (1) Å for (II). The two molecules have a chair conformation, with the P=S bond in the equatorial orientation. The flattening of the ring is smaller than in the corresponding 1,3,2-dioxaphosphorinanes.

Introduction

Au cours des dernières années, il est apparu dans la littérature un nombre croissant d'études structurales par diffraction des rayons X de molécules organophosphorées cycliques à six chaînons, dans lesquelles un atome de phosphore tétracoordiné se trouve lié à deux hétéroatomes intracycliques. Il s'agit d'études sur les oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 (Corbridge, 1974; Khaikin & Vilkov, 1972; Silver & Rudman, 1972); les thiono-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 (Dutasta, Grand & Robert, 1974; Grand & Robert, 1975), les séléno-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 (Grand, Martin, Robert & Tordjman, 1975); ou sur des composés mixtes du type cyclophosphamides (Clardy, Mosbo & Verkade, 1974). Le nombre de ces études s'explique par l'intérêt que présentent les molécules de ce type pour la compréhension générale de la stéréochimie des dérivés organophosphorés et leur rôle éventuel en chimiothérapie (Fergusson, 1975).

A notre connaissance, il n'existe aucune étude structurale par rayons X sur les dérivés homologues soufrés des dioxaphosphorinanes-1,3,2. Nous présentons ici l'étude de la conformation à l'état solide de deux molécules de ce type, le méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (I) et le chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (II). Les deux groupements chlore et méthyle ont été choisis car ils représentent des substituants d'électronégativité très différente et d'encombrement voisin, l'électronégativité et l'encombrement des substituants étant des facteurs déterminants en analyse conformationnelle.



Cette étude fait partie d'un travail général sur la stéréochimie de molécules organophosphorées dont la conformation est étudiée en phase liquide par

résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C, ³¹P) et à l'état solide par diffraction des rayons X (Albrand, Gagnaire, Martin & Robert, 1973; Newton, Brown, Finder, Robert, Martin & Tranqui, 1974; Dutasta, Grand & Robert, 1974; Dutasta, Grand, Robert & Taieb, 1974), le but étant de trouver des relations entre les paramètres de RMN (constantes de couplage et déplacements chimiques) et la stéréochimie, en faisant l'étude par RMN de composé modèles dont la stéréochimie en solution a pu être établie avec certitude. L'étude des paramètres RMN de plusieurs thiono-2 R-2 dithiaphosphorinanes-1,3,2 qui portent au niveau du phosphore des groupements R variés [Cl; OCH₃; CH₃;

N(CH₃)₂; N $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{i-Pr})_2 \\ \diagup \\ \text{tBu} \end{matrix}$ sera présenté dans une étude

ultérieure.

Partie expérimentale

Pour obtenir le méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (I) et le chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (II), on prépare d'abord les dérivés phosphorés tricoordinés correspondant par action de propylenedithiol-1,2 sur la dichlorométhylphosphine ou le trichlorure de phosphore, suivant une technique analogue à celle décrite pour la préparation des dioxaphosphorinanes-1,3,2 (White, 1971). La sulfuration au niveau du phosphore se fait par addition directe de soufre (Edmunson, 1962). Les cristaux sont obtenus pour (I) à partir d'une solution dans C₆H₆ et pour (II) à partir d'une solution dans CCl₄. Les paramètres de maille élémentaire sont obtenues par affinement à partir de 17 réflexions indexées sur chaque composé. Les extinctions systématiques observées pour les deux composés (*Ok*l, *k* impair; *h*0l, *l* impair; *hk*0, *h* impair) montrent que les cristaux sont orthorhombiques et appartiennent au groupe d'espace *Pbca*. L'ensemble des données cristallographiques est rassemblé dans le Tableau I.

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2	
Formule brute: C ₄ H ₆ PS ₃	<i>a</i> = 11,156 (3) Å
Masse moléculaire: 184,28	<i>b</i> = 13,121 (2)
<i>F</i> (000) = 768	<i>c</i> = 11,338 (3)
Système cristallin: orthorhombique	<i>V</i> = 1660 Å ³
Groupe d'espace <i>Pbca</i>	<i>Z</i> = 8
	<i>D</i> _{exp} = 1,45 <i>D</i> _{calc} = 1,47
Chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2	
Formule brute: C ₃ H ₆ PS ₃ Cl	<i>a</i> = 10,919 (3) Å
Masse moléculaire: 204,70	<i>b</i> = 12,700 (16)
<i>F</i> (000) = 832	<i>c</i> = 11,681 (1)
Système cristallin: orthorhombique	<i>V</i> = 1620 Å ³
Groupe d'espace <i>Pbca</i>	<i>Z</i> = 8
	<i>D</i> _{exp} = 1,66 <i>D</i> _{calc} = 1,68

L'intensité de 1826 réflexions pour le composé (I) 3° < θ < 70° et de 1865 réflexions 3° < θ < 70° pour le composé (II) a été mesurée sur le diffractomètre Siemens quatre cercles de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, en utilisant la radiation de Cu Kα filtrée au nickel. Une réflexion de référence est enregistrée toutes les vingt réflexions, il n'apparaît aucune modification significative dans leur mesure durant toute la collection des données. Les intensités obtenues à partir de la méthode des cinq points (Troughton, 1969) ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; la correction d'absorption a été négligée.

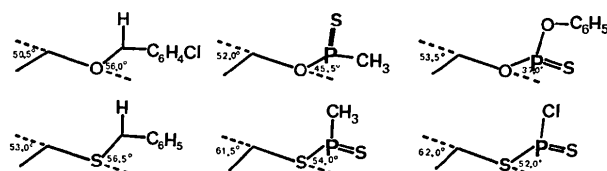


Fig. 1. Représentation schématique du plissement de cycle dans divers dioxanes-1,3; dithianes-1,3; dioxaphosphorinanes-1,3,2 et dithiaphosphorinanes-1,3,2.

Les phases de 229 réflexions pour (I) et de 221 réflexions pour (II) ont été déterminées par une méthode directe, à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Des sections de Fourier réalisées à partir de la solution ayant la meilleure figure de mérite, ont permis de localiser tous les atomes, à l'exception des hydrogènes. Les paramètres de position et d'agitation thermique ont été affinés par une méthode de moindres carrés, à l'aide du programme *ORFLS* (Busing & Levy, 1959).

L'affinement final a été effectué dans les conditions suivantes: utilisation de 990 réflexions non nulles pour (I) et de 1033 réflexions pour (II).* Les facteurs *R* étant définis par

$$R_{\text{pondéré}} = \left(\frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum wF_o^2} \right)^{1/2}$$

$$\text{et } R_{\text{non pondéré}} = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|},$$

on obtient les valeurs de 0,074 et 0,050 pour (I) et de 0,082 et 0,072 pour (II).

Les coordonnées cristallographiques des atomes, les paramètres d'agitation thermique et les écarts standard correspondants pour les composés (I) et (II) sont donnés dans le Tableau 2. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont portés dans les Tableaux 3 et 4.

Discussion

Dans les deux molécules étudiées, les distances atomiques intermoléculaires sont supérieures à la somme

* Les listes des facteurs de structure ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31421: 31 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées cristallographiques* (× 10⁴) *des atomes et paramètres d'agitation thermique* (× 10⁴)

Méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
P	3025 (1)	4166 (1)	420 (1)	64 (1)	37 (1)	54 (1)	2 (1)	6 (1)	2 (1)
S(1)	3697 (1)	3218 (1)	-870 (1)	79 (1)	60 (1)	71 (1)	25 (1)	3 (1)	-8 (1)
S(3)	1261 (1)	3721 (1)	661 (1)	66 (1)	81 (1)	88 (1)	4 (1)	20 (1)	28 (1)
C(4)	691 (5)	3773 (5)	-864 (6)	65 (5)	88 (5)	115 (6)	0 (4)	-15 (4)	34 (5)
C(5)	1327 (6)	3086 (5)	-1741 (6)	122 (7)	61 (4)	112 (6)	-5 (4)	-42 (5)	-5 (4)
C(6)	2590 (6)	3419 (5)	-2047 (5)	122 (6)	65 (4)	66 (4)	25 (4)	-17 (4)	-9 (3)
S(7)	3941 (1)	4012 (1)	1866 (1)	106 (2)	64 (1)	64 (1)	2 (1)	-17 (1)	0 (1)
C(8)	3008 (6)	5438 (4)	-188 (6)	125 (7)	38 (3)	97 (6)	-11 (3)	-4 (5)	8 (3)
Chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₁₂	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₂₃
P	3076 (1)	903 (1)	543 (1)	44 (1)	24 (1)	33 (1)	-2 (1)	1 (1)	-1 (1)
S(1)	1303 (1)	1431 (1)	662 (1)	47 (1)	46 (1)	53 (1)	7 (1)	14 (1)	-12 (1)
S(3)	3850 (2)	1628 (2)	-845 (1)	52 (1)	61 (1)	48 (1)	-27 (1)	9 (1)	5 (1)
C(4)	2726 (6)	1327 (6)	-1965 (5)	73 (7)	59 (5)	37 (4)	-18 (4)	-2 (4)	-1 (4)
C(5)	1448 (7)	1768 (6)	-1738 (6)	85 (7)	49 (5)	56 (5)	-4 (5)	-21 (5)	11 (4)
C(6)	747 (7)	1207 (6)	-813 (6)	50 (5)	73 (6)	64 (6)	-4 (5)	-9 (5)	-6 (5)
S(7)	3995 (2)	1107 (2)	1920 (1)	88 (2)	56 (1)	48 (1)	-8 (1)	-24 (1)	-2 (1)
Cl	2892 (2)	-645 (1)	66 (2)	99 (2)	24 (1)	66 (1)	8 (1)	-5 (1)	-8 (1)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et déviations standard entre parenthèses

Méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

P—S(1)	2,061 (2)	P—S(3)	2,071 (2)
S(1)—C(6)	1,837 (6)	S(3)—C(4)	1,843 (7)
C(4)—C(5)	1,519 (10)	C(5)—C(6)	1,516 (10)
P=S	1,943 (2)	P—C(8)	1,806 (6)

Chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

P—S(1)	2,054 (4)	P—S(3)	2,047 (4)
S(1)—C(6)	1,848 (7)	S(3)—C(4)	1,834 (7)
C(4)—C(5)	1,527 (10)	C(5)—C(6)	1,603 (10)
P=S	1,914 (4)	P—Cl	2,053 (4)

Tableau 4. Angles de liaison (°) et déviations standard entre parenthèses

Méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

C(4)—S(3)—P	101,2 (2)	C(6)—S(1)—P	100,6 (2)
C(5)—C(6)—S(1)	114,6 (4)	C(5)—C(4)—S(3)	115,5 (4)
S(1)—P—C(8)	106,9 (2)	S(3)—P—C(8)	107,5 (2)
S(1)—P—S(7)	110,2 (1)	S(3)—P—S(7)	111,1 (1)
S(1)—P—S(3)	105,6 (1)	S(7)—P—C(8)	115,1 (2)
C(4)—C(5)—C(6)	114,4 (5)		

Chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

C(4)—S(3)—P	101,2 (2)	C(6)—S(1)—P	101,3 (2)
C(5)—C(6)—S(1)	115,4 (5)	C(5)—C(4)—S(3)	114,3 (5)
S(1)—P—Cl	103,8 (1)	S(3)—P—Cl	104,9 (1)
S(1)—P—S(7)	113,1 (1)	S(3)—P—S(7)	112,9 (1)
S(1)—P—S(3)	107,2 (1)	S(7)—P—Cl	114,2 (1)
C(4)—C(5)—C(6)	114,6 (5)		

des rayons de van der Waals des atomes considérés (Pauling, 1960), leur stéréochimie est donc essentiellement commandée par les interactions intramoléculaires.

Les deux cycles adoptent une forme chaise dans laquelle le plan moyen π défini par les atomes C(5), P, S(7) et C(8) pour (I) et C(5), P, S(7) et Cl pour (II), représente pratiquement un plan de symétrie. L'équation du plan π et les distances des différents atomes à ce plan sont indiqués dans le Tableau 5. Le plissement du cycle est caractérisé par les angles définis par le plan moyen des atomes C(6), S(1), S(3), C(4) et S(1), P, S(3) d'une part, et C(4), C(5), C(6) d'autre part. Ces angles valent 53,8° et 61,3° pour (I), et 51,8° et 61,9° pour (II). On remarque que l'aplatissement de cycle constaté dans la partie contenant l'atome de phosphore observée dans les dioxaphosphorinanes-1,3,2 (Drew,

Tableau 5. Equation du plan moyen de symétrie et distance des atomes à ce plan (Å)

Méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

Equation du plan: $0,8252X - 0,1996Y - 0,52842Z - 1,4537 = 0$

S(1)	-1,663 (2)	C(5)	0,003 (7)
S(3)	1,628 (1)	P	-0,012 (1)
C(4)	1,262 (6)	C(8)	0,003 (7)
C(6)	-1,288 (6)	S(7)	0,006 (1)

Chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2

Equation du plan: $0,8422X + 0,0653Y - 0,5352Z - 2,5647 = 0$

S(1)	-1,662 (4)	C(5)	0,000 (7)
S(3)	1,640 (4)	P	0,000 (4)
C(4)	1,281 (7)	Cl	0,000 (4)
C(6)	-1,269 (6)	S(7)	0,000 (4)

Rodgers, White & Verkade, 1971; Dutasta, Grand & Robert, 1974; Grand & Robert, 1975) est nettement

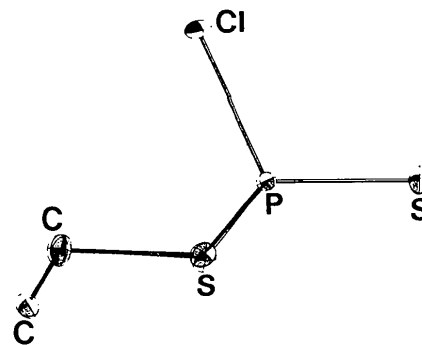
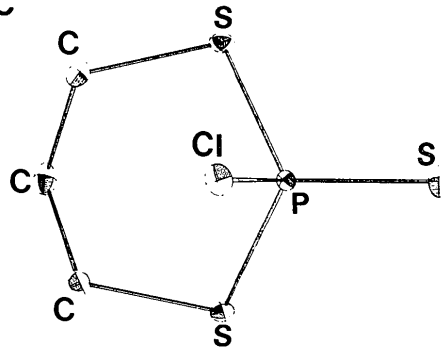
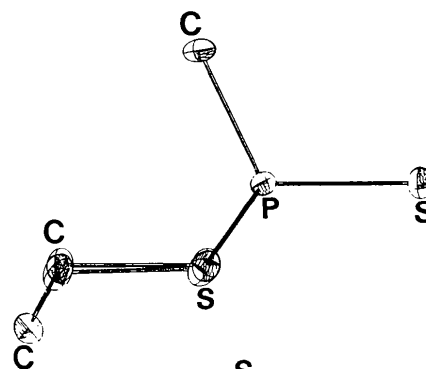
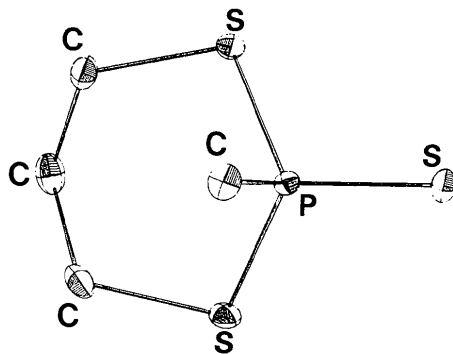


Fig. 2. Représentation vue en perspective des molécules de méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 et de chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2.

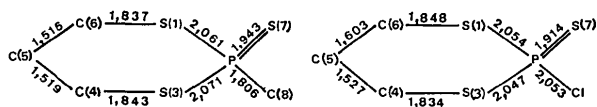


Fig. 3. Longueur comparée des liaisons dans le méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (I) et le chloro-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 (II).

moins accentué dans le cas des dithiaphosphorinanes-1,3,2. Cette différence structurale peut aisément s'expliquer sur la base des interactions 1,3 diaxiales qui sont plus faibles dans le cas des dithiaphosphorinanes en raison de la plus grande longueur des liaisons P-S et C-S (2,06 et 1,84 Å) comparées à P-O et C-O (1,58 et 1,46 Å).

Il est par contre intéressant de remarquer que le plissement de cycle est tout à fait comparable dans les dioxanes (De Kok & Romers, 1970) et les dithianes (Kalf & Romers, 1966) qui portent au niveau du carbone C(2) un substituant axial peu encombrant tel que l'hydrogène. Le plissement comparé de ces différents cycles oxygénés et soufrés est illustré dans la Fig. 1.

La liaison P=S adopte dans les molécules (I) et (II) l'orientation équatoriale, le groupement extracyclique lié au phosphore (CH₃, Cl) étant en position axiale (Fig. 2). On remarquera qu'il y a inversion des liaisons au niveau du phosphore en comparant le méthyl-2 thiono-2 dithiaphosphorinane-1,3,2 et le dioxaphosphorinane-1,3,2 correspondant (Dutasta, Grand & Robert, 1974; Dutasta, Grand, Robert & Taieb, 1974).

La comparaison des liaisons phosphore-soufre, simple et double (Fig. 3) montre une augmentation significative par passage du dérivé chloré (II) au dérivé méthylé (I). Les angles de valence définis par les liaisons phosphore-soufre au niveau du phosphore montrent une diminution, elle aussi significative, par passage du dérivé chloré au dérivé méthylé. Ces variations de distance et d'angle s'expliquent en considérant que le remplacement du groupement chlore par un groupement plus électropositif entraîne une diminution du caractère *s* des liaisons phosphore-soufre, d'où une augmentation des distances et une diminution des angles. L'examen des données structurales existant sur les dithiaphosphoranes-1,3,2 (Lee & Goodacre, 1971) et les dioxaphosphorinanes-1,3,2 qui portent au niveau du phosphore des substituents d'électronégativité variable montrent la même tendance que celle observée dans la présente étude sur les angles et distances au niveau du soufre.

Les angles de liaisons et les longueurs du fragment S(3)-C(4)-C(5)-C(6)-S(1) sont comparables à ceux

observés dans le phényl-2 dithiane-1,3,2 (Kalf & Romers, 1966).

Il a été possible de localiser les hydrogènes dans la molécule (I) en utilisant un programme de Fourier différence. Les facteurs *R* pondérés et non pondérés sont alors ramenés à 0,53 et 0,39. La seule information significative qui en résulte est que les hydrogènes du groupement CH₃ de la molécule (I) adoptent une disposition décalée autour de la liaison P-C(8).

Dans un prochain article, sera présentée l'étude par résonance magnétique nucléaire (¹H, ¹³C, et ³¹P) d'une série de dithiaphosphorinanes-1,3,2 afin d'en examiner la conformation en solution à l'aide des résultats cristallographiques présentés ici.

Références

- ALBRAND, J. P., GAGNAIRE, D., MARTIN, J. & ROBERT, J. B. (1973). *Org. Magn. Reson.* **5**, 33-41.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *ORFLS*. Report ORNL 59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CLARDY, J. C., MOSBO, J. A. & VERKADE, J. G. (1974). *Phosphorus*, **4**, 151-156.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Chap. 14. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company.
- DE KOK, A. J. & ROMERS, C. (1970). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 313-320.
- DREW, M. G. B., RODGERS, J., WHITE, D. W. & VERKADE, J. G. (1971). *Chem. Commun.* p. 227.
- DUTASTA, J. P., GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 2655-2658.
- DUTASTA, J. P., GRAND, A., ROBERT, J. B. & TAIEB, M. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 2659-2662.
- EDMUNDSON, R. S. (1962). *Chem. Ind.* pp. 1770-1778.
- FERGUSON, L. N. (1975). *Quart. Rev.* **14**, 289-322.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GRAND, A., MARTIN, J., ROBERT, J. B. & TORDJMAN, I. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2523-2524.
- GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2502-2503.
- KALF, H. T. & ROMERS, C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 490-496.
- KHAIKIN, L. S. & VILKOV, L. V. (1972). *Russ. Chem. Rev.* **41**, 1060-1085.
- LEE, J. D. & GOODACRE, G. W. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1055-1061, 1841-1845.
- NEWTON, M. G., BROWN, H. C., FINDER, C. J., ROBERT, J. B., MARTIN, J. & TRANQUI, D. (1974). *Chem. Commun.* pp. 455-456.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3e éd. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SILVER, L. & RUDMAN, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 574-578.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). Ph.D. Thesis, Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College, London.
- WHITE, D. W. (1971). *Phosphorus*, **1**, 33-39.