

## References

- ABRAHAM, D. J., PERUTZ, M. F. & PHILLIPS, S. E. V. (1983). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **80**, 324–328.
- ALLEN, F. H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G. & TAYLOR, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–S19.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DEBAERDEMAKER, T., GERMAIN, G., MAIN, P., TATE, C. & WOOLFSON, M. M. (1987). *MULTAN87. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 664–665.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- KENNARD, C. H. L., SMITH, G. & WHITE, A. H. (1982). *Acta Cryst.* **B28**, 868–875.
- LEISEROWITZ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 775–802.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- PERUTZ, M. F., FERMI, G., ABRAHAM, D. J., POYART, C. & BURSAUX, E. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1064–1078.
- RENNINGER, M. (1937). *Z. Phys.* **106**, 141–176.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The *XRAY76* system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- ZEELEN, F. J. (1976). *Quantitative Structure-Activity Relationships*, edited by M. TICHY, pp. 161–164. Basel: Springer.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 775–777

## 1,3,2λ<sup>5</sup>-Diazaphosphorinan – ein cyclisches Diamid der Thiophosphorsäure

VON UDO ENGELHARDT UND BARBARA SCHEFFLER

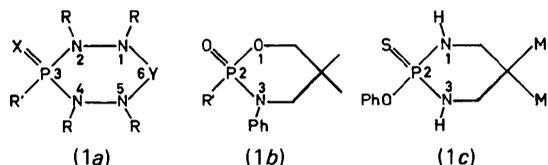
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland*

(Eingegangen am 21. Juni 1988; angenommen am 18. November 1988)

**Abstract.** 5,5-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2λ<sup>5</sup>-diazaphosphorinane 2-sulfide, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>OPS, *M<sub>r</sub>* = 256·306, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 12·239 (2), *b* = 9·621 (2), *c* = 12·030 (2) Å, β = 106·45 (20)°, *V* = 1359 (2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1·253 Mg m<sup>-3</sup>, λ(Cu Kα) = 1·54179 Å, μ = 3·01 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 544, *T* = 293 K, *R* = 0·038 for 2033 unique contributing reflections. The compound has been prepared in our laboratory from phenoxythiophosphoryl dichloride and 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine in the presence of excess triethylamine for a comparison of its ring conformation with those of 1,2,4,5,3λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-tetraazadiphosphorinanes. The saturated six-membered ring adopts a slightly distorted chair conformation, torsion angles: PNCC ± 46·2 (4), NCCC ± 58·2 (4) and CNPN ± 28·4 (2)°. Bond distances: P–S 1·919 (1), P–N 1·629 (3), P–O 1·620 (2), N–C 1·468 (4) Å. Weak hydrogen bridges between NH groups and O at P–O–Ph groups are found in the crystal.

**Einleitung.** Im Zusammenhang mit unseren Strukturuntersuchungen an offenkettigen und cyclischen Phosphorsäure- und Thiophosphorsäuredihydraziden (Engelhardt & Giersdorf, 1986; Engelhardt & Franzmann, 1987; und die dort zitierte Literatur) interessieren zum Vergleich auch entsprechende

Diamide der Phosphorsäure insbesondere das konformative Verhalten von cyclischen Diamiden der Phosphorsäure, bei denen sowohl der Phosphor als auch die beiden Amid-N-Atome Glieder eines gesättigten Sechsrings sind. In den cyclischen Dihydraziden vom Typ (1a) findet man in vielen Fällen eine Twist-Konformation des Ringes, während in für die Antikrebstherapie wichtigen 1,3,2-Oxazaphosphorinanen (1b) beim Fehlen besonderer Substituenten überwiegend 'normale' Sessel-Konformationen angetroffen werden [man vergleiche z.B. Bentrude, Setzer, Sopchik, Bajwa, Burright & Hutchinson (1986) oder Nelson (1978) und die dort zitierte Literatur]. Wir haben jetzt das cyclische Diamid (1c) in unserem Laboratorium synthetisiert und seine Struktur untersucht.



*R* = H, Me, -(CH<sub>2</sub>)-  
*R'* = MeO-, EtO-, PhO-, Me<sub>2</sub>N-  
*X* = O, S  
*Y* = >P(=X)-*R'*, >SiMe<sub>2</sub>, >SiPh<sub>2</sub>

0108-2701/89/050775-03\$03.00

© 1989 International Union of Crystallography

**Experimentelles.** Aus *n*-Hexan als Lösungsmittel ergaben sich zunächst farblose Kristalle vom Schmp. 325–329 K die nach Auskunft von Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen triklin waren, Raumgruppe  $P\bar{1}$  oder  $P1$ ,  $a = 12,350$  (5),  $b = 23,302$  (8),  $c = 10,013$  (5) Å,  $\alpha = 77,8$  (2),  $\beta = 85,8$  (2),  $\gamma = 74,2$  (2)°,  $V = 2709$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Die anhand eines mit den weiter unten beschriebenen Methoden gewonnenen Datensatzes von 8044 kristallographisch unabhängigen Reflexen versuchte Lösung des Phasenproblems mit direkten Methoden scheiterte zunächst (Programm *MULTAN77*, Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Auch Patterson-Methoden ergaben kein weiter zu verfeinerndes, sinnvolles Strukturmodell (Programm *IMPAS*, Luger & Fuchs, 1986). Schließlich konnte mit Hilfe des Programms *MITHRIL* (Gilmore, 1983) ein Startsatz von Atomkoordinaten erhalten werden, der nach Verfeinerung und Lokalisation der noch fehlenden Atome über Differenz-Fourier-Synthesen zu einem plausiblen Modell führte. Dieses ließ sich jedoch nur bis zu einem konventionellen *R*-Wert von 0,208 verfeinern (ohne H-Atome). Die erhaltenen Moleküle waren in Bezug auf die zu erwartenden Bindungsabstände und Winkel deutlich verzerrt. Eine Verfeinerung in der nichtcentrosymmetrischen Raumgruppe  $P1$  (doppelte Zelle) änderte dieses Ergebnis nicht signifikant. Da vieles auf das Vorliegen von Zwillingkristallen hindeutete (nahezu erfüllte Gleitspiegelung zwischen Paaren von Molekülen in der asymmetrischen Einheit), wurden umfangreiche Versuche zur Umkristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Aus Methylcyclohexan wurden schließlich Kristalle erhalten, die nach Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen dem monoklinen Kristallsystem angehörten (weitere Daten siehe *Abstract*). Automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer ( $\omega$ -Abtastung), Graphit-Monochromator, Gitterparameter aus 33 Reflexen im Bereich  $16 \leq \theta \leq 22^\circ$ , Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm *DIFABS* (Walker & Stewart, 1983),  $(\sin\theta)_{\max}/\lambda$  0,5617 Å<sup>-1</sup>,  $13 \geq h \geq -13$ ,  $10 \geq k \geq 0$ ,  $13 \geq l \geq 0$ , zwei Standard-Reflexe alle 90 min, Intensitätsabnahme während der gesamten Meßzeit 4,5%, lineare Korrektur, 2278 Reflexe vermessen, davon 2117 kristallographisch unabhängig bzw. nicht systematisch abwesend, 195 (9,2%) mit  $I < 2\sigma(I)$  'unbeobachtet', 111 davon mit  $|F_c| > |F_o|$  bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit einbezogen. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden mit *MULTAN77* (Main *et al.*, 1977) ergab sofort die Lagen aller Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der H-Atome. Diese wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung der 213 Variablen (isotrope Temperaturfaktoren für H-Atome, anisotrope für die übrigen) unter Gewichtung mit  $w =$

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und Mittelwerte der thermischen Parameter  $U_{\text{äq}}$  (nach Hamilton, 1959) mit Standardabweichungen (Koordinaten  $\times 10^4$ , thermische Parameter Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ )*

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P	8441,1 (5)	457,9 (6)	8041,7 (5)	50,6 (4)
S	9601,1 (6)	-821,5 (7)	7911,9 (6)	68,7 (4)
O	8138 (1)	1630 (2)	7034 (1)	57 (1)
C(1)	7691 (2)	1251 (2)	5862 (2)	58 (2)
C(2)	6536 (2)	1252 (3)	5378 (2)	72 (2)
C(3)	6100 (3)	964 (4)	4214 (3)	84 (3)
C(4)	6811 (3)	661 (4)	3554 (3)	91 (3)
C(5)	7971 (3)	670 (4)	4048 (3)	98 (3)
C(6)	8422 (3)	967 (3)	5209 (3)	75 (2)
N(1)	7223 (2)	-265 (2)	7978 (2)	55 (1)
N(2)	8759 (2)	1462 (2)	9179 (2)	58 (1)
C(7)	6389 (2)	436 (3)	8454 (2)	60 (2)
C(8)	6912 (2)	1054 (3)	9656 (2)	61 (2)
C(9)	7846 (2)	2082 (3)	9587 (3)	65 (2)
C(10)	5992 (3)	1879 (4)	10000 (4)	90 (3)
C(11)	7382 (3)	-84 (3)	10538 (3)	73 (2)
H(1)	7147 (23)	-961 (27)	7897 (23)	55 (9)
H(7)	9281 (25)	1204 (33)	9618 (27)	81 (11)

Tabelle 2. *Relevante Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)*

P-S	1,919 (1)	P-N(1)	1,628 (2)
P-O	1,620 (2)	P-N(2)	1,629 (3)
O-C(1)	1,408 (3)	N(1)-C(7)	1,468 (4)
C(7)-C(8)	1,527 (4)	N(2)-C(9)	1,468 (4)
C(8)-C(9)	1,531 (4)	C(8)-C(10)	1,527 (5)
C(8)-C(11)	1,519 (4)		
Phenylring: C-C-Mittelwert 1,374 (5); Bereich 1,365 (6)–1,379 (5)			
S-P-O	113,8 (1)	N(1)-P-N(2)	106,9 (1)
S-P-N(1)	114,3 (1)	O-P-N(1)	104,5 (1)
S-P-N(2)	116,3 (1)	O-P-N(2)	99,5 (1)
P-O-C(1)	120,7 (1)	P-N(1)-C(7)	120,9 (2)
O-C(1)-C(2)	119,2 (3)	P-N(1)-H(1)	121 (2)
O-C(1)-C(6)	119,4 (2)	C(7)-N(1)-H(1)	115 (3)
C(7)-C(8)-C(9)	108,6 (2)	Winkelsumme um N(1):	357 (4)
C(7)-C(8)-C(10)	108,4 (2)	P-N(2)-C(9)	119,9 (2)
C(7)-C(8)-C(11)	110,8 (2)	P-N(2)-H(7)	110 (3)
C(9)-C(8)-C(10)	107,4 (2)	C(9)-N(2)-H(7)	119 (3)
C(9)-C(8)-C(11)	111,3 (2)	Winkelsumme um N(2):	349 (4)
C(10)-C(8)-C(11)	110,4 (3)		
N(1)-C(7)-C(8)	113,4 (2)	N(2)-C(9)-C(8)	114,0 (2)

$K/(A + DF_o + EF_o^2)$  ( $K = 124,0$  für 'beobachtete',  $K = 15,0$  für 'unbeobachtete' Reflexe,  $A = 46,906$ ,  $D = -3,074$ ,  $E = 0,1397$ ) ergab die Zuverlässigkeitsindices  $R = 0,038$ ,  $wR = 0,046$  und  $S = 1,02$ . Atomformfaktoren für die neutralen Atome aus Cromer & Mann (1968), für H-Atome aus Stewart, Davidson & Simpson (1965),  $f'$  und  $f''$  für P und S aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962), maximales  $\Delta/\sigma$  im letzten Verfeinerungszyklus 0,09, Restelextronendichtemaxima  $\leq 0,186$ , -minima  $\geq -0,316$  e Å<sup>-3</sup>, Programmsystem *XRAY76* (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976).

**Diskussion.** Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne an C gebundene H-Atome). Wichtige

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.\*

Die asymmetrische Einheit wird durch ein Molekül der Titelverbindung gebildet (Fig. 1). Deutlich ist die im Bereich der N–P–N-Einheit etwas abgeflachte Sesselkonformation des Sechsrings zu erkennen (Torsionswinkel um die Bindungen im Ring siehe *Abstract*). Der voluminöse Schwefel befindet sich erwartungsgemäß in äquatorialer, der Sauerstoff der Phenoxy-Gruppe in axialer Position. Die Bindungsabstände in der tetraedrischen Umgebung des Phosphors weichen etwas von denen ab, die in vergleichbaren cyclischen Thiophosphorsäuredihydriziden gefunden wurden:  $r(\text{P}-\text{O})$  ist um rund 0,03 Å länger,  $r(\text{P}-\text{N})$  um 0,03 bis 0,04 Å kürzer [man vergleiche z.B. Engelhardt & Stromburg (1985), Engelhardt & Giersdorf (1986), und die dort zitierte Literatur]. Die Summe der vier Bindungsabstände um den Phosphor ist trotz dieser Variation mit 6,82 (2) Å allerdings in allen untersuchten cyclischen Diamiden und Dihydriziden der Thiophosphorsäure bemerkenswert konstant [man vergleiche auch Engelhardt & Viertel (1982)]. Offensichtlich wird ein höherer  $p\pi-d\pi$ -Bindungsanteil zwischen Stickstoff und Phosphor durch einen entsprechend niedrigeren zwischen Sauerstoff und Phosphor kompensiert. Be-

\*Eine Tabelle der Atomkoordinaten der an C gebundenen H-Atome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren, eine Tabelle der Bindungsabstände und -winkel im Phenylring und in den  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen, sowie der N–H-Abstände, eine Tabelle der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sowie eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51620: 17 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

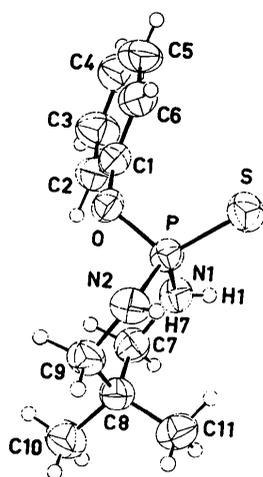


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierung der Atome der asymmetrischen Einheit. Die Ellipsoide enthalten 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome am Phenylring haben die gleiche Nummer wie das betreffende C-Atom, an das sie gebunden sind. (ORTEP-Zeichnung, Johnson, 1976.)

merkenswert auch, daß die sterischen Einflüsse der beiden Methylgruppen am dem Phosphor gegenüber stehenden Ringkohlenstoff noch nicht ausreichen, eine Sesselkonformation zu destabilisieren. Vergleichsweise liegt die verwandte Ringverbindung (1b) ebenfalls in der Sessel-Konformation vor, während beide Konfigurationsisomere des 5-*tert*-Butyl-2-oxo-2-phenyl-1,3,2-dithiaphosphorinans Twistkonformationen ausbilden ähnlich wie einige entsprechend *tert*-butyl-substituierte 1,3,2-Oxazaphosphorinane (Hutchins, Maryanoff, Castillo, Hargrave & McPhail, 1979; Bentrude *et al.*, 1986).

In der Elementarzelle verbinden schwache Wasserstoffbrücken die Moleküle in Richtung der *b*-Achse:  $r[\text{O}\cdots\text{H}(1^1)]$  2,35 (3) Å mit  $r[\text{O}\cdots\text{N}(1^1)]$  3,019 (3) Å [ $(i) \frac{3}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{2}-z$ ].

Wir danken Herrn Kollegen Jochen Fuchs für seine freundliche Hilfe bei den Intensitätsmessungen und bei der Anwendung des Programms *IMPAS*. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- BENTRUDE, W. G., SETZER, W. N., SOPCHIK, A. E., BAJWA, G. S., BURRIGHT, D. D. & HUTCHINSON, J. P. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6669–6675.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- ENGELHARDT, U. & FRANZMANN, A. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1313–1316.
- ENGELHARDT, U. & GIERSDORF, K. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1830–1833.
- ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.
- ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
- GILMORE, C. J. (1983). *MITHRIL. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Data*. Version 1.0. Univ. Glasgow, Schottland.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HUTCHINS, R. O., MARYANOFF, M. J., CASTILLO, M. J., HARGRAVE, K. D. & MCPHAIL, A. T. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1600–1602.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S.213. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- LUGER, P. & FUCHS, J. (1986). *Acta Cryst.* **A42**, 380–386.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOLFFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- NELSON, S. F. (1978). *Acc. Chem. Res.* **11**, 14–20.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). *XRAY System – Version März 1976*. Tech. Ber. TR-446. Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, Maryland, VStA.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.