

Fig. 2. Superposition des deux stéroïdes de la molécule. Le stéroïde *A* est représenté en traits pleins et le stéroïde *B* en traits hachurés. (a) Superposition des atomes C(3). (b) Superposition des liaisons C(13)–C(18).

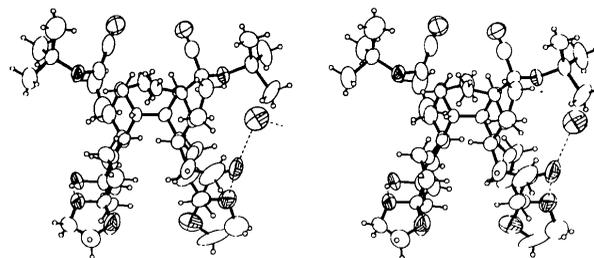


Fig. 3. Représentation stéréoscopique du bistéroïde. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires. Les liaisons hydrogène sont représentées par des traits interrompus.

Une étude cristallographique préliminaire de ce composé avait été initiée par le Dr G. Lépicaud, il y a plusieurs années. Nous la remercions de l'aide ainsi apportée.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- SHELDRICK G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.
- WEEKS, C. M., DUAX, W. L. & OSAWA, Y. (1975). *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 417–420.

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 489–491

## 2,8-Diphenoxy-2,8-dithio-1,3,7,9-tetraaza-2 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -diphosphatricyclo[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]-dodekan

VON UDO ENGELHARDT UND BRIGITTE STROMBURG

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

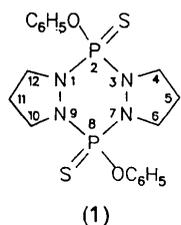
(Eingegangen am 14. April 1992; angenommen am 10. August 1992)

**Abstract.** 2,8-Diphenoxy-1,3,7,9-tetraaza-2 $\lambda^5$ ,8 $\lambda^5$ -diphosphatricyclo[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]dodecane 2,8-disulfide, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, *M<sub>r</sub>* = 452.456, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 21.493 (7), *b* = 11.721 (4), *c* = 8.345 (1) Å, *V* = 2102 (1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.429 Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$  = 0.71069 Å,  $\mu$  = 0.41 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 944, *T* = 293 K, *R* = 0.052 (*wR* = 0.030) for 1569 unique contributing reflections. The compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its ring conformation with those of other 1,2,4,5-tetraaza-3 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -diphosphacyclohexanes. The saturated six-

membered ring of the isolated *E* isomer adopts a chair conformation. The terminal S atoms at P are in equatorial positions, while the phenoxy groups are in axial positions. Bond distances: N–N 1.456 (3), P=S 1.905 (1), P–O 1.606 (2), P–N 1.683 (2) and 1.643 (2), N–C 1.478 (4) and 1.464 (4) Å.

**Einleitung.** Anorganische Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen werden seit einiger Zeit von uns strukturell untersucht. Sie zeigen insofern Besonderheiten, als hier die normalerweise für gesättigte Sechsringe

vorherrschende Sesselkonformation gegenüber der Twist-Konformation weniger stark begünstigt ist, sodass in vielen Fällen in Abhängigkeit von Ringatomen und insbesondere von Ringsubstituenten die Twist-Konformation zur stabileren Molekülform wird (Engelhardt & Hartl, 1976; Engelhardt & Viertel, 1982; Engelhardt, Bünger & Viertel, 1984; Viertel & Engelhardt, 1984; Engelhardt & Stromburg, 1985; Engelhardt & Simon, 1992). Da die Torsionswinkel um die N—N-Bindungen im Ring in einer Twist-Konformation größer sind als in einer Sessel-Konformation, wird erstere durch raumerfüllende Substituenten an den N-Atomen begünstigt. Sind die Substituenten dagegen Glieder eines anellierten Ringes, so ist der Torsionswinkel eingeschränkt, und es ist bei kleinen Ringen eher eine Stabilisierung des Sessels zu erwarten (Engelhardt & Stromburg, 1985, 1987, 1989, 1992a). Zur Prüfung der verschiedenen Einflüsse auf die Ringkonformation wurde die Titelverbindung (1) in unserem Laboratorium synthetisiert und ihre Struktur untersucht.



**Experimentelles.** Durch Umsetzung von Pyrazolidin (10%iger Überschuß) mit Phenoxythiophosphoryldichlorid im Molverhältnis 2:1 in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin als Base bei Raumtemperatur in THF erhält man den Dipyrazolidin-thio-phosphorsäurephenylester (das offenkettige 'Dihydrazid') nach Abfiltrieren des schwerlöslichen Triethylaminhydrochlorids, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus *n*-Hexan/Toluol (9:1) in 80%iger Ausbeute, Smp. 78° C (351 K). 6 g dieses 'Dihydrazids' wurden in 500 ml THF absol. vorgelegt und 6,7 ml Triethylamin (10% Überschuß) zugegeben. Zu dieser Lösung wurden 3,3 ml Phenoxythiophosphoryldichlorid in 50 ml THF in Verlauf von 8 h bei Rückflußtemperatur hinzugegeben und anschließend weitere 6 Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur betrug die Menge an ausgefallenem Triethylaminhydrochlorid 5,2 g (95% der Theorie). Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit *n*-Hexan und zuletzt mit *n*-Hexan/Toluol (9:1) extrahiert. Die Titelverbindung wurde nach Eindampfen der erhaltenen Extrakte in 20%iger Ausbeute als farblose kristalline Substanz isoliert, Smp. 245° C (518 K). Geeignete Kristalle für die

Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus THF erhalten. Die Raumgruppe und ungefähre Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen von einem Kristall mit den Abmessungen 0,45 × 0,35 × 0,05 mm, Kristallvolumen 0,0079 mm<sup>3</sup>, bestimmt. Genaue Gitterparameter wurden aus 25 Reflexen ( $8 \leq \theta \leq 15^\circ$ , Kleinste-Quadrate-Verfeinerung) am automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD-4 (Enraf-Nonius) ( $\omega$ - $2\theta$ -Abtastung, Graphitmonochromator) ermittelt. Zwei Standard-Reflexe (243, 741) wurden alle 90 min überprüft und zeigten keine Intensitätsabnahme während der Messung [Meßbereich  $0 < h < 25$ ,  $0 < k < 13$ ,  $0 < l < 9$ ,  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} 0,594 \text{ \AA}^{-1}$ ]. Von 1840 vermessenen Reflexen waren 1831 kristallographisch unabhängig, 575 (31,4%) mit  $I < 3\sigma(I)$  'unbeobachtet'. 313 davon mit  $|F_c| > |F_o|$  wurden bei der Verfeinerung unter Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  einbezogen. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Programm *MULTAN*; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 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 aller 172 Parameter einschließlich eines isotropen Extinktionsfaktors  $g = 0,7$  (3) (Larson, 1967) und anisotropen Temperaturfaktoren (isotrope für H-Atome) unter Gewichtung mit  $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$  ergab  $R = 0,052$ ,  $wR = 0,030$ ,  $R_I = \sum |I - \langle I \rangle| / \sum I = 0,039$  für äquivalente Reflexe, Maximales  $\Delta/\sigma$  im letzten Verfeinerungszyklus 0,06, Restelektronendichte  $-0,45 < \Delta\rho < 0,55 \text{ e \AA}^{-3}$ . Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome (Stewart, Davidson & Simpson, 1965),  $f'$  und  $f''$  für alle Atome außer H aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, Bd. III, S. 149), Programmsystem *Xtal2.6* (Hall & Stewart, 1989).

**Diskussion.** Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne H-Atome), Tabelle 2 Bindungsabstände und -winkel sowie ausgewählte Interplanarwinkel.\* Es handelt sich um das zentrosymmetrische *E*-Isomere (*trans*-Isomere). Die asymmetrische Einheit wird durch ein halbes Molekül der Titelverbindung gebildet (Fig. 1). Der gesättigte Heterocyclus besitzt eine Sessel-

\* Eine Tabelle der Atomkoordinaten der H-Atome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren, eine Tabelle der Bindungsabstände und -winkel im Phenylring und in den CH<sub>2</sub>-Gruppen, eine Tabelle der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, sowie eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 55640: 16 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SE1011]

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P	4407,0 (3)	4203,6 (6)	478,3 (9)	33,4 (4)
S	3911,7 (4)	2888,0 (7)	65 (1)	50,3 (5)
O	4204,3 (8)	4995 (2)	1961 (2)	39 (1)
N(1)	5155 (1)	3903 (2)	894 (3)	33 (1)
N(2)	5547 (1)	4910 (2)	1042 (2)	33 (1)
C(1)	3601 (1)	5450 (2)	2067 (3)	36 (2)
C(2)	3191 (2)	4978 (3)	3115 (4)	57 (2)
C(3)	2608 (2)	5476 (4)	3286 (5)	72 (3)
C(4)	2451 (2)	6421 (4)	2425 (5)	60 (3)
C(5)	2866 (2)	6889 (3)	1378 (5)	58 (3)
C(6)	3453 (2)	6410 (3)	1200 (4)	45 (2)
C(7)	5651 (2)	5159 (3)	2740 (4)	50 (2)
C(8)	5538 (3)	4035 (3)	3559 (5)	72 (4)
C(9)	5317 (2)	3210 (3)	2315 (4)	44 (2)

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) und Interplanarwinkel um die Bindungen in den Ringen (°)

P—S	1,905 (1)	P—O	1,606 (2)
P—N(1)	1,683 (2)	P—N(2)	1,643 (2)
N(1)—N(2)	1,456 (3)	N(1)—C(9)	1,478 (4)
N(2)—C(7)	1,464 (4)	C(7)—C(8)	1,503 (6)
C(8)—C(9)	1,496 (6)	O—C(1)	1,406 (3)

Phenylring: C—C-Mittelwert 1,37 (1); Bereich 1,360 (5) bis 1,390 (5)

S—P—O	117,1 (1)	P—O—C(1)	121,2 (2)
S—P—N(1)	113,7 (1)	O—C(1)—C(6)	119,4 (3)
S—P—N(2)	113,9 (1)	O—C(1)—C(2)	119,0 (3)
N(1)—P—N(2)	103,6 (1)	C(2)—C(1)—C(6)	121,5 (3)
O—P—N(1)	102,8 (1)	O—P—N(2)	104,2 (1)
P—N(1)—C(9)	120,4 (2)	P—N(2)—C(7)	127,8 (2)
P—N(1)—N(2)	113,6 (2)	P—N(2)—N(1)	118,8 (2)
N(2)—N(1)—C(9)	104,0 (2)	N(1)—N(2)—C(7)	109,4 (2)
Winkelsumme um N(1)	338,0 (3)	Winkelsumme um N(2)	356,0 (3)

#### Interplanarwinkel

##### Phosphor-Hydrazin-Ring

P—N(1)—N(2)—P	+ 57,8 (2)
N(1)—N(2)—P—N(1)	+ 52,9 (2)
N(2)—P—N(1)—N(2)	+ 49,7 (2)

##### Pyrazolidin-Ringe

C(9)—N(1)—N(2)—C(7)	+ 31,2 (3)
N(1)—N(2)—C(7)—C(8)	+ 22,6 (4)
N(2)—C(7)—C(8)—C(9)	+ 5,1 (5)
C(7)—C(8)—C(9)—N(1)	+ 13,5 (5)
C(8)—C(9)—N(1)—N(2)	+ 26,7 (4)

(i)  $l - x, l - y, -z$ .

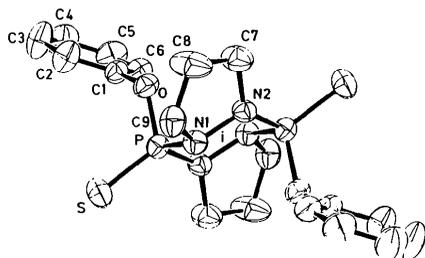


Fig. 1. Molekülgestalt und Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit. Die Nummerierung der H-Atome folgt dem Schema: H(2) bis H(6) an C(2) bis C(6), H(71), H(72) an C(7), H(81), H(82) an C(8), H(91), H(92) an C(9).

Konformation wie das *trans*-Isomere des entsprechenden 2,8-Dioxo-Analogen (Engelhardt & Stromburg, 1992) und wie das *trans*-Isomere der Verbindung mit annellierten Sechsringen und im Gegensatz zu dessen *cis*-Isomeren, das eine Twist-Konformation des zentralen anorganischen Rings

besitzt (Engelhardt & Stromburg, 1985). Wie die Interplanarwinkel um die Bindungen (Tabelle 2) zeigen, besitzen die Pyrazolidin-Ringe die für Fünfringe übliche stark abgeflachte, nur schwach gewellte Konformation mit einem C—N—N—C-Torsionswinkel von nur  $-31,2(3)^\circ$ . Diese Einschränkung des Torsionswinkels um die N—N-Bindung führt auch zu einem relativ kleinen P—N—N—P-Torsionswinkel im anorganischen Heterocyclus:  $-57,8(2)^\circ$ , was erwartungsgemäß zur Stabilisierung der Sessel-Konformation dieses Ringes beiträgt. Der P...P-Abstand über den Ring hinweg ist mit  $3,259(1) \text{ Å}$  wie in anderen Phosphor-Hydrazin-Ringen deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien nach Bondi (1964) von  $3,60 \text{ Å}$  [man vergleiche die ausführliche Diskussion bei Engelhardt & Stromburg (1985)]. Die übrigen Bindungsabstände im Molekül entsprechen den Erwartungen und sind denen in den Verbindungen mit annellierten Sechsringen sehr ähnlich (Engelhardt & Stromburg, 1985, 1987). Besonders kurze intermolekulare Kontaktabstände finden sich in der Struktur nicht.

Wir danken Herrn Kollegen H. Hartl für die freundliche Hilfe bei den Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1984). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **14**, 603–615.  
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.  
 ENGELHARDT, U. & SIMON, A. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 492–495, 495–498.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 172–173.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1989). *Phosphorus Sulfur Silica*, **41**, 235–250.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1074–1076.  
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975, 3049–3052.  
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1989). Herausgeber. *Xtal2.6 User's Manual*. Univ. Western Australia, Australia, und Maryland, VStA.  
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.  
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, 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.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 VIERTTEL, H. & ENGELHARDT, U. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 125–127.