

- Molecular Structure Corporation (1988). *MSC/AFC Diffractometer Control Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Molecular Structure Corporation. (1989). *TEXSAN. Single Crystal Structure Analysis Software*. MSC, 3200 Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- Rigaku Corporation (1974). *AFC-4 Diffractometer Control Software*. Rigaku Corporation, Tokyo, Japan.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- Tanigaki, K., Yagi, M. & Higuchi, J. (1988). *J. Chem. Phys. Lett.* **153**, 57–60.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1104–1106

Ein gesättigter anorganischer Phosphor(V)-Hydrazin-Schwefel(IV)-Sechsring mit Twist-Boot-Konformation

UDO ENGELHARDT, BRIGITTE STROMBURG
UND ANDRÉ SIMON

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34-36, D-14195 Berlin, Deutschland

(Eingegangen am 3. November 1993; angenommen am 8. Dezember 1993)

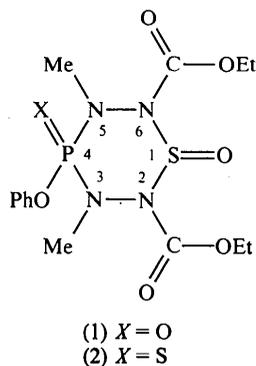
Abstract

Diethyl 3,5-dimethyl-1-oxo-4-phenoxy-4-thioxo-1-thia-2,3,5,6-tetraaza-4λ⁵-phosphacyclohexane-2,6-dicarboxylate, C₁₄H₂₁N₄O₆PS₂, was synthesized as a second example of an inorganic heterocycle containing sulfur(IV), phosphorus(V) and two substituted hydrazine units. The molecular structure is very similar to that of the corresponding P=O compound. It is the *E* isomer. The ring adopts a conformation between the boat and twist forms with large P—N—N—S torsion angles [75.4 (4) and 66.2 (6)°]. The mean N—N bond distance of 1.381 (7) Å is at the lower end of the expected range and there are, as in the P=O compound, two different S—N distances in the ring [1.713 (5) and 1.758 (6) Å].

Kommentar

Wir haben kürzlich über die Darstellung von schwefelhaltigen Phosphor(V)-Hydrazin-Sechsringen aus Dihydrazido-Derivaten der Phosphorsäure und Schwefel dichlorid bzw. Thionylchlorid und die Röntgenstruktur eines der Zielmoleküle (1) berichtet (Engelhardt & Simon, 1992, 1993). Jetzt gelang uns auch die Kristallisation der Verbindung (2), die ein entsprechendes Thiophosphorsäure-Derivat darstellt. Die Struktur wurde zum Ver-

gleich der interessanten konformativen Eigenschaften dieser Ringe und ihrer Bindungsverhältnisse untersucht.



Die asymmetrische Einheit wird durch ein Molekül der Verbindung gebildet (Fig. 1). Es handelt sich um das Isomer mit *E*-Konfiguration: S am Phosphor und O am Schwefel befinden sich auf entgegengesetzten Seiten der gewellten 'Ringebene'. Dies ist die gleiche Konfiguration, wie sie für (1) gefunden wurde, obwohl (1) nach den Cahn-Ingold-Prelog'schen Prioritätsregeln als *Z*-Isomeres bezeichnet werden muß. Dort hat die Phenoxy-Gruppe am Phosphor Vorrang vor dem endständigen Sauerstoff, da letzterer an Elementen der 3. Periode nicht als 'doppelt'-gebunden gerechnet wird (Cahn, Ingold & Prelog, 1966). Bezüglich der Ringkonformation besteht ebenfalls eine sehr grosse Ähnlichkeit zwischen (1) und (2), wie aus einem Vergleich der endocyclischen Torsionswinkel um die Bindungen im Ring hervorgeht (Fig. 2). Der Ring in (2) ist etwas stärker gewellt. Dies geht ausser aus den meist größeren Torsionswinkeln auch aus dem Ringfaltungsparameter $Q = 0,744$ (5) gegenüber $Q = 0,739$ (5) Å für (1) hervor (Cremer & Pople, 1975). Q ist ein Mass für die mittlere Abweichung der Ringatome von einer Bezugsebene. Die Ringfaltung läßt sich nach den gleichen Autoren durch einen weiteren Parameter q (°) beschreiben: Werte für (2) und [(1)] $q = 87,6$ (4) [85,2 (3)]°. $q = 0^\circ$ entspricht einer reinen Sessel-, $q = 90^\circ$ einer reinen Twist- bzw. Boot-Konformation. Ein dritter Parameter Φ beschreibt schliesslich die Lage auf dem sogenannten Pseudorotationscyclus zwischen Boot- und Twist-Konformationen: $\Phi = 291,2$ (3) [296,1 (3)]°. $\Phi = 270^\circ$ entspricht einer reinen Twist-, $\Phi = 300^\circ$ einer reinen Boot-Konformation. Bei (2) ist die Boot-Konformation demnach deutlich stärker in Richtung auf eine Twist-Konformation verdrillt.

In beiden Verbindungen nehmen die Phenoxy-Gruppe am P und der Sauerstoff am S 'axiale' Positionen ein, während S bzw. [O] am Phosphor mehr in äquatorialer Richtung stehen. Auffällig ist auch die unterschiedliche Stellung der beiden Ethoxycarbonyl-Substituenten. Während der an N(4) äquatorial ausgerichtet ist, besitzt der an N(2) eine quasi-axiale Stellung. Auch dieses Phänomen findet sich ganz analog in der Verbindung (1). Beide Verbindungen zeigen auch zwei auffällig ver-

schiedene S—N-Bindungsabstände im Ring für (2) bzw. [(1)]: S(2)—N(2) 1,713 (5) [1,706 (5)] und S(2)—N(4) 1,758 (6) [1,758 (5)] Å. Bei (2) könnte der längere Abstand in einer starken abstossenden Wechselwirkung zwischen O(5) und S(2) seinen Grund haben: O(5)··S(2) 2,761 (5) Å, Summe der van der Waals-Radien 3,32 Å (Bondi, 1964). Die N—C-Abstände unterscheiden sich bei (2) im Gegensatz zu (1) nicht signifikant (Tabelle 2). Die N—N-Bindungen sind in beiden Molekülen für formale Einfachbindungen sehr kurz. Dies entspricht in der Tendenz aber den Erwartungen, da alle N-Atome eine fast ebene trigonale Umgebung besitzen, also nahezu ideal sp^2 -hybridisiert sind (Winkelsummen nahe 360° , Tabelle 2). Trotz der kurzen N—N-Abstände erreicht das Molekül (2) durch die großen endocyclischen Torsionswinkel um diese Bindungen eine Verminderung

der abstossenden Wechselwirkung zwischen P und S über den Ring hinweg. Der S··P Kontaktabstand ist mit 3,427 (3) Å [3,390 (2) Å für (1)] deutlich größer als in anderen Phosphor-Hydrazin-Ringen (Engelhardt & Viertel, 1982, 1984) und liegt nur noch rund 5% unterhalb der Summe der van der Waals-Radien von 3,60 Å (nach Bondi, 1964). Auch die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten an benachbarten N-Atomen verringern sich durch die grossen Torsionswinkel, was offensichtlich ebenfalls zur Stabilisierung der Twist-Boot-Konformation gegenüber der für gesättigte Sechsringe sonst normalen Sesselkonformation beiträgt.

Experimentelles

Die Verbindung (2) wurde in unserem Laboratorium aus dem entsprechend substituierten Dihydrazid der Thiophosphorsäure und Thionylchlorid erstmals dargestellt (Engelhardt & Simon, 1993). Kristalle aus Toluol Fp. 401 K

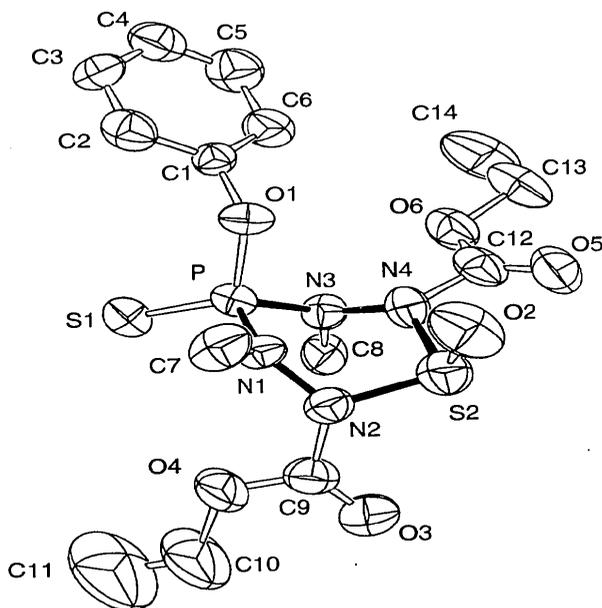


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierungsschema für die asymmetrische Einheit (H-Atome weggelassen). Die Numerierung der H-Atome folgt dem Schema: Phenylgruppe: H(2) bis H(6) an C(2) bis C(6); Methylgruppen: H(71) bis H(73) an C(7), H(81) bis H(83) an C(8) usw. Ethylgruppen: H(101) bis H(102) an C(10), H(111) bis H(113) an C(11) usw.

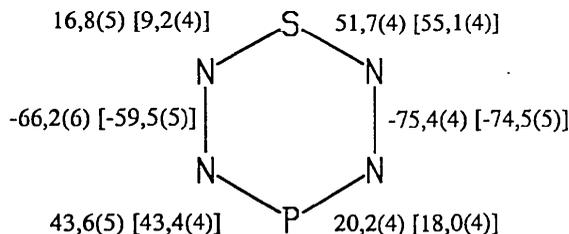


Fig. 2. Endocyclische Torsionswinkel um die Bindungen im Ring für (2) und (1) (in eckigen Klammern). Für (2) sind die Werte für das durch das Symmetriezentrum erzeugte Molekül, die umgekehrte Vorzeichen besitzen, zum besseren Vergleich angegeben.

Kristalldaten

$C_{14}H_{21}N_4O_6PS_2$

$M_r = 436,45$

Triklin

$P\bar{1}$

$a = 8,912 (4) \text{ \AA}$

$b = 11,139 (6) \text{ \AA}$

$c = 11,507 (5) \text{ \AA}$

$\alpha = 63,21 (4)^\circ$

$\beta = 84,78 (4)^\circ$

$\gamma = 88,10 (4)^\circ$

$V = 1015 (3) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 1,427 (4) \text{ Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ Strahlung

$\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Gitterparameter aus 100 Reflexen

$\theta = 5-10^\circ$

$\mu = 0,36 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Prismenförmig

$0,35 \times 0,3 \times 0,22 \text{ mm}$

Farblos

Datensammlung

Automatisches Stoe-

Vierkreis Diffraktometer

ω Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

2841 gemessene Reflexe

2637 unabhängige Reflexe

1442 beobachtete Reflexe

$[I > 2\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,066$

$\theta_{\text{max}} = 25^\circ$

$h = -10 \rightarrow 9$

$k = -1 \rightarrow 11$

$l = -12 \rightarrow 12$

3 Kontrollreflexe

gemessen nach je 100

Reflexen

Intensitätsschwankung:

1%

Verfeinerung

Verfeinerung auf F

$R = 0,059$

$wR = 0,042$

$S = 1,53$

2051 Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$ und $\{F_o > F_c\} \subset \{I < 2\sigma(I)\}$

297 Parameter

$w = 1/\sigma^2(F_o)$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,36 [x \text{ von}$

C(14)]

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,65 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0,58 \text{ e \AA}^{-3}$

Extinktionskorrektur: isotrop (Larson, 1967)

Extinktionskoeffizient: 0,7 (2)

Atomformfaktoren aus Cromer & Mann (1968), Stewart, Davidson & Simpson (1965)

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter (Å²) nach Hamilton (1959)
$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U _{äq}
P	0,2573 (2)	0,6926 (2)	0,4297 (2)	0,044 (1)
S(1)	0,2568 (2)	0,5174 (2)	0,5715 (2)	0,058 (1)
S(2)	0,3037 (2)	1,0303 (2)	0,3282 (2)	0,067 (1)
O(1)	0,2124 (4)	0,7021 (4)	0,2930 (3)	0,051 (3)
O(2)	0,2019 (5)	1,0810 (5)	0,2266 (4)	0,089 (4)
O(3)	0,3033 (6)	0,9684 (5)	0,5994 (4)	0,074 (4)
O(4)	0,1554 (5)	0,7848 (6)	0,6742 (4)	0,080 (4)
O(5)	0,5312 (5)	1,0849 (6)	0,1313 (4)	0,079 (4)
O(6)	0,6184 (5)	0,8734 (5)	0,1923 (4)	0,068 (4)
N(1)	0,1408 (5)	0,8076 (5)	0,4373 (4)	0,045 (4)
N(2)	0,2016 (6)	0,9074 (5)	0,4585 (5)	0,055 (4)
N(3)	0,4197 (5)	0,7759 (5)	0,3966 (4)	0,043 (4)
N(4)	0,4132 (5)	0,9086 (5)	0,3031 (5)	0,051 (4)
C(1)	0,2623 (7)	0,6019 (6)	0,2562 (5)	0,042 (5)
C(2)	0,1694 (7)	0,4980 (7)	0,2800 (6)	0,052 (5)
C(3)	0,215 (1)	0,4007 (8)	0,2412 (7)	0,066 (6)
C(4)	0,358 (1)	0,4138 (9)	0,1762 (7)	0,070 (7)
C(5)	0,445 (1)	0,520 (1)	0,1504 (7)	0,076 (8)
C(6)	0,4023 (8)	0,6169 (8)	0,1898 (7)	0,061 (6)
C(7)	-0,0236 (9)	0,815 (1)	0,4220 (9)	0,070 (8)
C(8)	0,534 (1)	0,743 (1)	0,4929 (8)	0,060 (7)
C(9)	0,2294 (8)	0,8925 (8)	0,5832 (7)	0,057 (6)
C(10)	0,184 (1)	0,757 (1)	0,8100 (8)	0,161 (12)
C(11)	0,131 (2)	0,649 (2)	0,8953 (9)	0,218 (20)
C(12)	0,5275 (8)	0,9668 (9)	0,1989 (6)	0,059 (6)
C(13)	0,739 (1)	0,921 (1)	0,0854 (9)	0,099 (10)
C(14)	0,831 (1)	0,813 (1)	0,0968 (9)	0,147 (14)

Tabelle 2. Geometrische Parameter (Å, °)

P—S(1)	1,897 (2)	P—O(1)	1,615 (5)
P—N(1)	1,650 (6)	P—N(3)	1,665 (5)
S(2)—O(2)	1,440 (5)	S(2)—N(2)	1,713 (5)
S(2)—N(4)	1,758 (6)	O(1)—C(1)	1,407 (9)
N(1)—N(2)	1,377 (9)	N(3)—N(4)	1,385 (6)
N(1)—C(7)	1,49 (1)	N(3)—C(8)	1,49 (1)
N(2)—C(9)	1,41 (1)	N(4)—C(12)	1,420 (8)
C(9)—O(3)	1,18 (1)	C(12)—O(5)	1,19 (1)
C(9)—O(4)	1,329 (8)	C(12)—O(6)	1,32 (1)
O(4)—C(10)	1,49 (1)	O(6)—C(13)	1,47 (1)
Phenylring: C—C (Mittelwert)	1,37 (2)		
P—N(1)—N(2)	117,1 (4)	P—N(3)—N(4)	113,6 (4)
P—N(1)—C(7)	126,4 (6)	P—N(3)—C(8)	123,3 (4)
C(7)—N(1)—N(2)	116,6 (7)	C(8)—N(3)—N(4)	117,0 (6)
Winkelsumme um N(1)	360 (1)	Winkelsumme um N(3)	353,9 (8)
S(2)—N(2)—N(1)	116,6 (4)	S(2)—N(4)—N(3)	123,1 (4)
S(2)—N(2)—C(9)	116,0 (5)	S(2)—N(4)—C(12)	112,4 (5)
C(9)—N(2)—N(1)	123,8 (5)	C(12)—N(4)—N(3)	121,6 (6)
Winkelsumme um N(2)	356,4 (8)	Winkelsumme um N(4)	357,1 (9)
S(1)—P—O(1)	116,0 (2)	P—O(1)—C(1)	119,2 (3)
N(1)—P—O(1)	97,9 (3)	N(3)—P—O(1)	106,4 (2)
N(1)—P—S(1)	120,2 (2)	N(3)—P—S(1)	114,3 (2)
N(1)—P—N(3)	99,5 (3)	N(2)—S(2)—N(4)	90,9 (3)
N(2)—S(2)—O(2)	104,1 (3)	N(4)—S(2)—O(2)	105,9 (3)

Exocyclische Torsionswinkel um die N—N-Bindungen:

C(7)—N(1)—N(2)—C(9) 98,3 (7) C(8)—N(3)—N(4)—C(12) 71,9 (9)

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (MUL-TAN; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Alle anderen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Xtal2.6 (Hall & Stewart, 1989) durchgeführt. Die gegen Ende versuchte Verfeinerung der H-Atomlagen mit isotropen Verschiebungsparameter führte nicht in allen Fällen zu sinnvollen Atomlagen. Diese H-Atome [H(2), H(101), H(102), H(111), H(122), H(113), H(141) und H(142)] wurden geometrisch gesetzt. Ihnen wurden

die isotropen Verschiebungsparameter der an sie gebundenen C-Atome zugewiesen.

Wir danken Herrn Kollegen D. Lentz für die Hilfe bei den Intensitätsmessungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Die Liste der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem IUCr (Aktenzeichen: SH1089) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- Bondi, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 Cahn, P. S., Ingold, C. & Prelog, V. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 413–447.
 Cremer, D. & Pople, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354–1358.
 Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 Engelhardt, U. & Simon, A. (1992). *Phosphorus Sulfur Silicon*, **65**, 65–67.
 Engelhardt, U. & Simon, A. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1177–1182.
 Engelhardt, U. & Viertel, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
 Engelhardt, U. & Viertel, H. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 125–127.
 Hamilton, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 Hall, S. R. & Stewart, J. M. (1989). Herausgeber. *Xtal2.6 Users Manual*. Univ. Western Australia, Australien, und Maryland, VStA.
 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.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1106–1108

4,4'-Isopropylidenediphenyl Bis(chloroformate)

GAROLD L. BRYANT JR† AND JOSEPH A. KING JR*

General Electric Company, Corporate Research and Development, Schenectady, NY 12301, USA

(Received 1 June 1993; accepted 11 October 1993)

Abstract

In the structure of C₁₇H₁₄Cl₂O₄, (1), each Cl—CO—O moiety is perfectly planar. The C=O carbonyl bonds appear normal with lengths of 1.177 (5) [C(1)—O(1)] and 1.162 (7) Å [C(17)—O(4)], as do the carbonyl-chlorine bonds at 1.762 (5) [C(1)—Cl(1)] and 1.742 (5) Å

† Present address: The Upjohn Company, Physical and Analytical Chemistry Research, Kalamazoo, MI 49001, USA.