

Die Kristall- und Molekülstruktur von 2*r*,4*c*-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4-bis(*tert*-butylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetan

Siegfried Pohl

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 6. Februar 1976

Die Struktur der Titelverbindung **1** wurde aus bei -130°C gemessenen Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und für 3368 Reflexe zu einem R -Wert von 4.2% verfeinert. Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C2/c$. **1** wurde bisher als Monomeres beschrieben, liegt im Festkörper jedoch dimer vor, wobei aus sterischen Gründen die Bildung des Dithiadiphosphetans gegenüber dem Diazadiphosphetidin bevorzugt ist. Das Molekül besitzt im Festkörper C_2 -Symmetrie mit *cis*-Stellung der exocyclischen Liganden. Im nahezu ebenen P_2S_2 -Vierring beträgt der mittlere $\text{P}-\text{S}$ -Abstand 2.144 Å, $\angle \text{S}-\text{P}-\text{S}$: 90.4° , $\angle \text{P}-\text{S}-\text{P}$: 89.2° . $\text{P}-\text{N}_{\text{Amin}}$ - und $\text{P}-\text{N}_{\text{imin}}$ -Abstand wurden zu 1.662 bzw. 1.529 Å beobachtet.

The Crystal and Molecular Structure of 2*r*,4*c*-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4-bis(*tert*-butylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetane

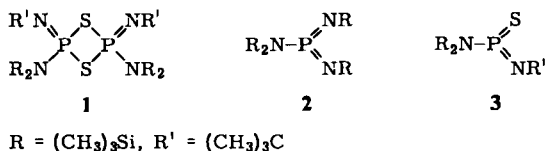
The crystal structure of the title compound **1** has been determined from single crystal X-ray data (measured at -130°C) and has been refined to $R = 0.042$ for 3368 reflections. The compound crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$. The dimeric molecules of **1** have previously been reported to be monomeric. For steric reasons the dimerisation results in the formation of a dithiadiphosphetane rather than a diazadiphosphetidine ring system. In the solid state the molecule of **1** has C_2 symmetry, the exocyclic ligands adapting a *cis*-configuration. The four-membered P_2S_2 ring is almost planar. The mean $\text{P}-\text{S}$ bond length is 2.144 Å, $\angle \text{S}-\text{P}-\text{S}$: 90.4° , $\angle \text{P}-\text{S}-\text{P}$: 89.2° . The $\text{P}-\text{N}_{\text{amine}}$ and $\text{P}-\text{N}_{\text{imine}}$ bond lengths were found to be 1.662 and 1.529 Å, respectively.

In der Reihe der acyclischen Phosphor-Stickstoff-Ylide ermöglichte die Einführung sterisch anspruchsvoller Liganden die Isolierung von Verbindungen, in denen fünf- oder dreibindiger Phosphor die Koordinationszahl drei bzw. zwei aufweist¹⁾. Die erste Röntgenstrukturanalyse an einer Verbindung dieses Typs ergab für das Aminodiimino-phosphoran **2** eine trigonal planare Koordination des zentralen Phosphoratoms²⁾. Ähnliche Koordinationsverhältnisse beim Phosphor wurden im Aminoiminothiophosphoran **3** angenommen und in Lösung auch nachgewiesen³⁾.

¹⁾ E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. **23**, 393 (1975).

²⁾ S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, Angew. Chem. **87**, 284 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 261 (1975).

³⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **82**, C 3 (1974).



Um die Struktur von **3** im Festkörper zu bestimmen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt.

Experimentelles

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung (Diskussion s. u.) zeigten, daß **3** im Festkörper dimer als 2*r*,4*c*-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4-bis(*tert*-butylimino)-1,3,2*λ*⁵,4*λ*⁵-dithiadiphosphetan (**1**) vorliegt. **1** wurde durch Umsetzung von [Bis(trimethylsilyl)amino](*tert*-butylimino)phosphin (**4**) mit Schwefel in Cyclohexan dargestellt^{3,4)}.

Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Einkristall mit den Dimensionen 0,3 × 0,2 × 0,2 mm in ein Markröhrchen eingeschlossen. Die Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer zunächst bei 22°C verfeinert. Eine weitere Verfeinerung sowie die Messung der Reflexintensitäten erfolgten bei -130°C.

Kristalldaten:

Gitterkonstanten (in Klammern: 2σ)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)
22°C	15.077 (6)	10.721 (4)	22.143 (12)	103.21 (4)	3484
-130°C	14.998 (4)	10.707 (3)	21.709 (8)	102.91 (2)	3398

Raumgruppe: *C*2/*c* (Auslöschungen: *hkl*: *h* + *k* = 2*n* + 1
h0l: *l* = 2*n* + 1)

Zahl der Formeleinheiten: 4/Elementarzelle

Dichte: $D_{\text{rönt}}$ = 1.15 g · cm⁻³ (bei -130°C); 1.12 g · cm⁻³ (bei 22°C)

D_{exp} = 1.10 ± 0.02 g · cm⁻³ (pyknometrisch bei 22°C)

Absorptionskoeffizient: μ = 4.0 cm⁻¹; μ_R < 0.06 (für Mo-*K*_α)

Zur Ermittlung der Intensitäten wurden auf einem computergesteuerten Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer bei -130 ± 2°C 3368 Reflexe im Bereich sin Θ/λ < 0.617 nach der ω-2Θ-scan-Methode mit Mo-*K*_α-Strahlung gemessen (Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, λ = 0.71069 Å). Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen sowie eine Wilson-Statistik zu Strukturfaktoren reduziert. Eine Absorptionskorrektur wurde wegen des geringen Effektes nicht durchgeführt.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese gelöst⁵⁾. Die Verfeinerung wurde zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form exp-

⁴⁾ Herrn Dr. E. Niecke danke ich für die Überlassung der Verbindung.

⁵⁾ Die Rechnungen wurden auf einer UNIVAC 1108-Anlage und einem NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Neben eigenen Programmen wurden das Programm ORTEP von C. K. Johnson, sowie Teile des Syntex-XTL-Programmsystems verwendet.

$[-1/4(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$ vorgenommen. Aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten sämtliche 27 Positionen der Wasserstoffatome bestimmt werden. Ihre Parameter wurden mit konstanten B -Werten (5.0 \AA^2 ; für die an C5 und C7 gebundenen H-Atome: 8.0 \AA^2) in die Verfeinerung einbezogen.

Die abschließenden R -Werte waren für 2521 beobachtete Reflexe mit $F > 3.92 \sigma(F)$ $R_1 = 0.042$ und $R_2 = 0.039$ (für alle Reflexe: $R_1 = 0.066$, $R_2 = 0.042$; R_1, R_2 : ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert; Definition von R_1, R_2 und σ siehe l. c.⁶⁾). Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren alle Abweichungen kleiner als 0.1σ . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal $0.35 e/\text{\AA}^3$.

Die Atomformfaktoren für S, P, Si, N, C und H wurden den International Tables⁷⁾ entnommen.

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sowie die hier nicht aufgeführten H-Parameter können beim Autor angefordert werden.

Tab. 1. Atomparameter mit Standardabweichungen^{a)} (für -130°C)

Lageparameter							
Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P	0,55618(5)	0,35301(6)	0,81680(3)	C5	0,72260(30)	0,01448(38)	0,89079(20)
S	0,41197(4)	0,36550(6)	0,77375(3)	C6	0,76572(24)	0,23861(41)	0,82294(20)
Si1	0,53586(6)	0,17266(7)	0,91325(4)	C5	0,51253(35)	0,63075(46)	0,88337(34)
Si2	0,67249(6)	0,12724(7)	0,82669(4)	C6	0,67455(35)	0,60725(50)	0,93648(22)
N1	0,59862(15)	0,44527(20)	0,86889(10)	C7	0,63851(51)	0,64276(45)	0,82289(23)
N2	0,57730(15)	0,20837(20)	0,84417(10)	C8	0,42898(25)	0,25713(38)	0,91484(17)
C1	0,60327(21)	0,58183(27)	0,87616(14)	C9	0,62088(27)	0,21646(36)	0,98591(16)
C2	0,63501(29)	0,03598(37)	0,75333(18)	C10	0,50820(30)	0,00252(36)	0,91216(19)

a) Die Ziffern in Klammern bezeichnen hier und in der folgenden Tabelle die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle. [C48/76, Tab.1]

Zu Tab. 1. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (für -130°C)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	1,46(3)	1,24(3)	1,44(3)	0,04(2)	0,44(2)	0,01(2)
S	1,49(3)	1,88(3)	1,60(3)	0,16(2)	0,50(2)	-0,07(2)
Si1	2,50(4)	1,85(3)	1,66(3)	-0,23(3)	0,64(3)	0,20(3)
Si2	2,47(4)	1,97(3)	2,06(3)	0,89(3)	0,54(3)	0,12(3)
N1	2,02(10)	1,39(10)	1,77(10)	-0,04(8)	0,32(8)	-0,14(8)
N2	1,76(10)	1,25(9)	1,72(10)	0,17(8)	0,46(8)	0,11(8)
C1	3,00(14)	1,46(12)	2,05(13)	-0,18(10)	0,03(11)	0,38(10)
C2	4,40(20)	3,22(17)	2,96(17)	1,18(15)	0,76(15)	0,87(14)
C3	4,67(22)	3,06(18)	3,44(18)	2,08(15)	0,53(16)	0,60(15)
C4	2,14(15)	4,33(21)	3,87(19)	0,73(14)	0,62(14)	0,53(15)
C5	4,49(22)	3,36(22)	3,29(23)	0,74(20)	1,34(27)	-3,63(27)
C6	5,67(23)	2,60(19)	3,08(23)	-0,34(17)	-1,61(18)	-1,27(16)
C7	16,33(54)	2,44(19)	3,96(22)	-3,60(28)	3,38(29)	-0,70(11)
C8	2,83(15)	3,92(17)	2,32(15)	-0,18(14)	1,18(12)	0,23(14)
C9	3,47(17)	3,40(17)	1,98(15)	-0,28(14)	0,52(13)	0,01(12)
C10	5,03(21)	2,53(16)	2,77(16)	-0,07(15)	0,55(16)	0,76(13)

[C48/76, Tab.1]

⁶⁾ S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. 108, 2934 (1975).

⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

In Tab. 1 sind die Atomparameter (ohne H-Atome) und in Tab. 2 die interatomaren Abstände und Bindungswinkel (ebenfalls ohne H-Atome) aufgeführt. Abb. 1 zeigt ein Molekül von 1, Abb. 2 eine Projektion der Elementarzelle.

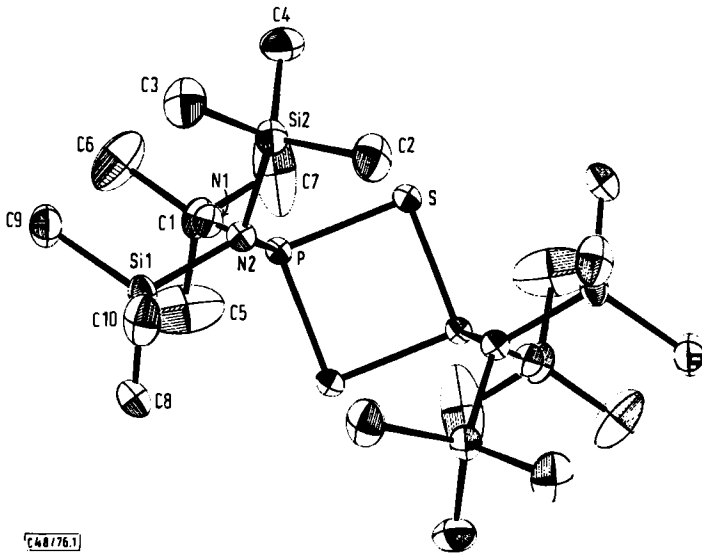


Abb. 1. Molekül von 1 im Kristall; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (ohne H-Atome)

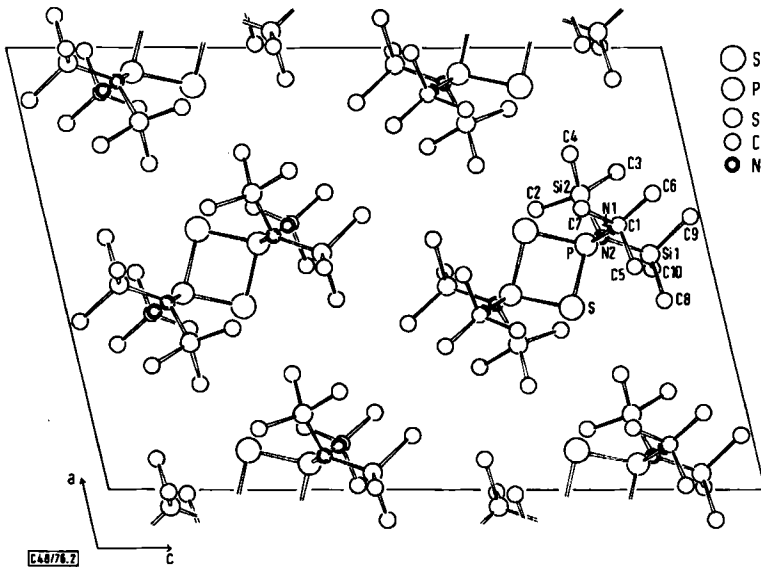


Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von 1 parallel zur *b*-Achse (ohne H-Atome)

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

1 bildet im Festkörper einen nahezu ebenen, fast quadratischen P_2S_2 -Ring mit *cis*-Stellung der exocyclischen Liganden. Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie. Bedingt durch die kleinen Bindungswinkel im Vierring ($S-P-S: 90.4^\circ$ und $P-S-P: 89.2^\circ$) liegt der mittlere $P-S$ -Abstand mit 2.144 \AA erwartungsgemäß über dem Wert für eine $P-S$ -Einfachbindungslänge (2.097 \AA)⁸⁾ beim Phosphor(V) mit tetraedrischer Umgebung. Ein nahezu gleich großer $P-S$ -Abstand wurde mit 2.141 \AA im $[H_3CP(S)S]_2$ gefunden⁹⁾. Mit 2.128 und 2.160 \AA unterscheiden sich die beiden Einzelwerte in 1 jedoch signifikant (siehe Tab. 2). Die Verzerrung des Ringes ergibt sich möglicherweise aus der gegenseitigen sterischen Hinderung der voluminösen exocyclischen Liganden.

Ein weiterer Hinweis auf die erhebliche sterische Beanspruchung des Moleküls ist die Raman-spektroskopisch beobachtete reversible Bildung von 3 aus 1 in der Schmelze¹⁰⁾ (s. u.).

Wie in vielen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen¹¹⁾ liegt der $P-N_{\text{Amin}}$ -Abstand in 1 mit 1.662 \AA erheblich unter dem für eine $P-N$ -Einfachbindung angenommenen Wert von 1.77 \AA ¹²⁾. Die $P-N_{\text{Imin}}$ -Bindungslänge ist mit 1.529 \AA etwas größer als in 2 (1.503 \AA)²⁾, bei dem die trigonal planare Koordination des Phosphors die Ausbildung von $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen ermöglicht. Die in Tab. 2 angeführten $N-Si$ - und $Si-C$ -Abstände sind mit Mittelwerten von 1.787 bzw. 1.856 \AA als Einfachbindungslängen anzusehen.

Tab. 2. Interatomare Abstände und Bindungswinkel

P - S	2,160(1)	C1 - C6	1,519(6)	S - P - S ^a	90,35(4)	C5 - C1 - C7	114,0(4)
P - S ^a	2,128(1)	C1 - C7	1,522(7)	S - P - N1	119,3(1)	C6 - C1 - C7	106,8(3)
P - N1	1,529(2)	S11 - C8	1,848(4)	S ^a - P - N1	120,0(1)	N2 - S11 - C8	112,1(1)
P - N2	1,662(2)	S11 - C9	1,853(4)	S - P - N2	107,8(1)	N2 - S11 - C9	110,9(1)
N1 - C1	1,471(4)	S11 - C10	1,867(4)	S ^a - P - N2	108,9(1)	N2 - S11 - C10	108,5(2)
N2 - S11	1,789(2)	S12 - C2	1,846(4)	N1 - P - N2	108,8(1)	C8 - S11 - C9	107,2(2)
N2 - S12	1,784(2)	S12 - C3	1,866(4)	P - S - P ^a	89,20(4)	C8 - S11 - C10	106,7(2)
C1 - C5	1,499(6)	S12 - C4	1,853(4)	P - N1 - C1	136,3(2)	C9 - S11 - C10	111,5(2)
P ... P ^a	3,011(1)	S ... S ^a	3,042(1)	P - N2 - S11	115,2(1)	N2 - S12 - C2	109,8(2)
				P - N2 - S12	118,4(1)	N2 - S12 - C3	111,4(2)
				S11 - N2 - S12	121,2(1)	N2 - S12 - C4	110,1(2)
				N1 - C1 - C5	109,7(3)	C2 - S12 - C3	107,2(2)
				N1 - C1 - C6	106,1(3)	C2 - S12 - C4	113,0(2)
				N1 - C1 - C7	111,2(3)	C3 - S12 - C4	105,4(2)
				C5 - C1 - C6	109,1(3)		

^a bezieht sich auf die Transformation $-x, y, -1/2-z$.

[48/76, Tab. 2]

Die Größe des $S-P-N_{\text{Imin}}$ -Winkels (119.4°) stimmt gut überein mit Werten entsprechender Winkel, die bei verschiedenen $P-N$ - und $P-S$ -Vierringen mit exocyclischer

⁸⁾ A. Vos, R. Olthof, F. van Bolhuis und R. Botterweg, *Acta Crystallogr.* **19**, 684 (1965).

⁹⁾ P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 300.

¹⁰⁾ E. Niecke und S. Pohl, unveröffentlicht.

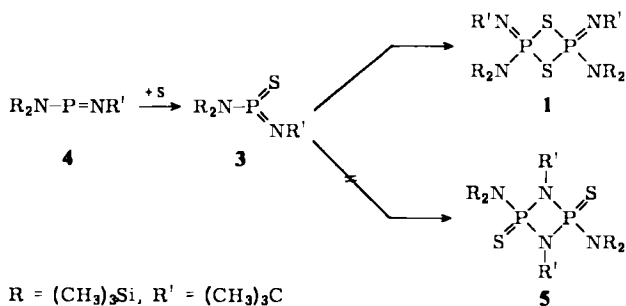
¹¹⁾ D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1974.

¹²⁾ D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **17**, 671 (1964).

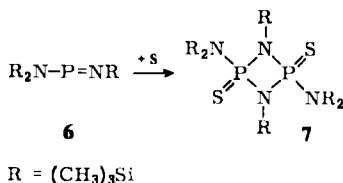
Doppelbindung des Phosphors beobachtet wurden^{9,13}). Der P–N–C-Winkel am Imin-Stickstoff beträgt 136,4°. Die N–C-Bindung verläuft axial zur Ringebene. Im Gegensatz zu **2** zeigt der Amin-Stickstoff in **1** mit einer Winkelsumme von 354,8° signifikante Abweichungen von einer planaren Koordination. Dadurch vergrößern die voluminösen Trimethylsilyl-Gruppen im Molekül ihren Abstand voneinander (s. Abb. 1).

Die sterisch normalerweise ungünstigere *cis*-Stellung der Liganden läßt sich bei annähernder Planarität des Vierringes aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig erklären.

Sterische Effekte beeinflussen auch den Reaktionsverlauf bei der (2 + 2)-Cycloaddition von **3**, der zur Bildung des Dithiadiphosphetans **1** und nicht zum Diazadiphosphetidin **5** führt:



Ersetzt man nämlich in **4** die *tert*-Butyl-Gruppe R' durch die sterisch nicht ganz so anspruchsvolle Trimethylsilyl-Gruppe R , so erhält man bei der Umsetzung des Aminoiminophosphins **6** mit Schwefel das Diazadiphosphetidin-Derivat **7**¹⁴), das die hier angeführte Struktur besitzt¹⁵).



Ein analoges Verhalten wurde bei der Bildung der (2 + 2)-Cycloadditionsprodukte von **4** und **6** beobachtet¹⁾.

Während **6** allmählich von selbst zum Diazadiphosphetidin-Derivat¹⁶⁾ cyclisiert, konnte **4** aus sterischen Gründen bisher nicht zu der entsprechenden Verbindung umgesetzt werden. Wie bei **4** entsteht aus **3** kein Diazadiphosphetidin-Derivat. Jedoch

¹³⁾ T. S. Cameron, C. K. Prout und K. D. Howlett, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 2333 (1975); L. Milanajlović-Muir und K. W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974**, 2395; M. B. Peterson und A. J. Wagner, ebenda **1973**, 106; G. J. Bullen und P. A. Tucker, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 2878 (1973).

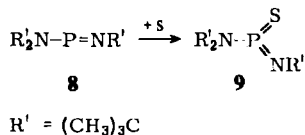
¹⁴⁾ E. Niecke, J. Organomet. Chem. **104**, C 23 (1976).

¹⁵⁾ S. Pohl, noch unveröffentlicht.

¹⁶⁾ E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. **88**, 305 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 309 (1976).

wird im Falle von **1** durch die Möglichkeit zur Bildung des Dithiadiphosphetan-Derivates mit geringerer gegenseitiger sterischer Hinderung der Liganden die Reaktion in diese Richtung gelenkt.

Aber auch **1** weist noch eine erhebliche, sterisch bedingte Labilität auf (s. o.). Nach den vorliegenden Ergebnissen sollte deshalb die Umsetzung von **8**, der sterisch anspruchsvollsten Verbindung in der Reihe der isolierten Aminoiminophosphine¹⁷⁾, mit Schwefel das bisher nicht beschriebene Aminoiminothiophosphoran **9**, ein auch im Festkörper monomeres Produkt, ergeben¹⁷⁾.



Herrn Prof. Dr. B. Krebs und Herrn Dr. E. Niecke danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

¹⁷⁾ Möglicherweise liegt das im Vergleich zu **3** sterisch etwas anspruchsvollere $\text{RR}'\text{NP}(\text{S})\text{NR}'$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$; $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) (O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974)) im festen Zustand bereits monomer vor.