

## Notiz über die Kristallstruktur von Dimethylthiophosphinsäure-azid, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$

Ulrich Müller

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg, und  
Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica

Eingegangen am 18. Mai 1976

Dimethylthiophosphinsäure-azid (Dimethylphosphorsulfidazid) ist zusammen mit der entsprechenden Diethyl- und Oxo-Verbindung kürzlich dargestellt und charakterisiert worden<sup>1)</sup>. Um die Konstitution abzusichern und die Struktur genau zu bestimmen, wurde die vorliegende Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten

$$a = 636 \pm 2 \quad b = 793 \pm 2 \quad c = 1293 \pm 3 \text{ pm}$$

(Die Werte wurden aus den am Diffraktometer ermittelten Beugungswinkeln von 15 ausgewählten Reflexen berechnet).

Aus dem abgeschätzten Molekülvolumen ergab sich, daß vier Moleküle in der Elementarzelle enthalten sind. Systematische Auslöschungen wurden für folgende Reflexe beobachtet:  $0kl$ , wenn  $k + l = 2n + 1$ , und  $hk0$ , wenn  $h = 2n + 1$ . Diese Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppen  $Pn2_1a$  (Nr. 33) und  $Pnma$  (Nr. 62). Die weitere Strukturbestimmung zeigte, daß die zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pnma$  zutrifft.

### Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

In der dreidimensionalen Patterson-Synthese finden sich fast nur Maxima in den Schichten  $y = 0$  und  $y = 0.5$ . Dies läßt sich nur mit einem Strukturmodell in Einklang bringen, bei dem in der Raumgruppe  $Pnma$  alle Atome, ausgenommen die Methylgruppen, auf der kristallographischen Spiegelebene liegen. Die Position der Moleküle auf der Spiegelebene konnte durch ein Zusammenspiel von strukturechemischen Modellbetrachtungen und Interpretation der Patterson-Synthese ermittelt werden. Das erhaltene Strukturmodell wurde dann, zunächst ohne Berücksichtigung der H-Atome, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert, indem  $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$  mit Einheitsgewichten für alle Reflexe minimalisiert wurde, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren. Zur Berechnung der Strukturformfaktoren  $F_c$  dienten dabei die Atomformfaktoren der neutralen Atome<sup>2)</sup> bei Annahme von individuellen anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome. Nachdem der Übereinstimmungsindex  $R = (\Sigma||F_o| - |F_c||)/\Sigma|F_o|$  auf 5.5% gesunken war, wurden auch die Wasserstoffatome berücksichtigt. Hierzu wurde die weitere Verfeinerung nach Annahme von H-Positionen für verschiedene denkbare Konformationen der Methylgruppe versucht. Es zeigte sich, daß zwar jede Konformation eine Modellverbesserung brachte, aber nur für die Konformation „auf Lücke“ konvergierten die Parameter auf Bestwerte, die zugleich zum niedrigsten  $R$ -Wert führten. Nach dem Hamilton-Test<sup>3)</sup> ergibt die Konformation auf Lücke mit  $R = 3.3\%$  zu 99.5% Wahrscheinlichkeit das bessere Modell als die ekliptische Konformation ( $R = 4.1\%$ ). Die Temperaturfaktoren der H-Atome ließen sich nicht verfeinern.

In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 die interatomaren Abstände und Winkel zusammengestellt.

<sup>1)</sup> H. F. Schröder und J. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 247 (1975).

<sup>2)</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

<sup>3)</sup> W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 18, 502 (1965).

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ 

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
P	0.2044(3)	0.25	0.4250(2)	2.53(8)	3.53(9)	3.31(8)	0.0	-0.19(9)	0.0
S	-0.1007(3)	0.25	0.4177(2)	2.43(9)	6.51(13)	4.51(10)	0.0	-0.44(8)	0.0
N(1)	0.3007(10)	0.25	0.5486(5)	3.2(3)	7.6(4)	3.5(3)	0.0	-0.9(3)	0.0
N(2)	0.1755(12)	0.25	0.6204(6)	4.8(4)	4.3(3)	3.6(3)	0.0	-1.4(3)	0.0
N(3)	0.0721(14)	0.25	0.6905(5)	7.1(5)	8.5(5)	3.7(3)	0.0	-0.2(4)	0.0
C	0.3302(8)	0.0685(6)	0.3700(4)	4.4(3)	3.6(2)	5.7(3)	0.7(2)	0.5(2)	-0.6(2)
H(1)	0.258(10)	-0.034(9)	0.407(5)						
H(2)	0.305(10)	0.062(8)	0.292(4)						
H(3)	0.454(10)	0.065(8)	0.382(5)						

Die  $B$ -Werte sind als  $10^{-10}$ -fache in  $\text{m}^2$  angegeben und beziehen sich auf den Temperaturfaktor  $\exp[-\frac{1}{3}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}kha^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$ . Für die H-Atome wurde ein Temperaturfaktor  $\exp(-B\sin^2\Theta/\lambda^2)$  mit  $B = 7.0 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  angenommen. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

Tab. 2. Interatomare Abstände und Winkel im  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$ -Molekül

Abstände [pm]	Winkel [Grad]
P-S	194.3 ± 0.3
P-N(1)	171.1 ± 0.6
N(1)-N(2)	122.3 ± 1.0
N(2)-N(3)	112.0 ± 1.1
P-C	179.4 ± 0.5
C-H(1)	105 ± 7
C-H(2)	102 ± 6
C-H(3)	80 ± 7
S-P-N(1)	113.8 ± 0.2
S-P-C	115.2 ± 0.2
P-N(1)-N(2)	118.4 ± 0.6
N(1)-N(2)-N(3)	175.2 ± 0.8
C-P-N(1)	102.2 ± 0.3
C-P-C	106.7 ± 0.3
P-C-H(1)	104 ± 3
P-C-H(2)	111 ± 3
P-C-H(3)	113 ± 3
H(1)-C-H(2)	110 ± 5
H(1)-C-H(3)	109 ± 5
H(2)-C-H(3)	110 ± 5

## Diskussion

Im kristallinen  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{PSN}_3$  liegen Moleküle vor, die exakt die Punktsymmetrie  $m$  erfüllen; außer den Atomen der Methylgruppen liegen alle Atome auf der kristallographischen Spiegelebene (Abb.).

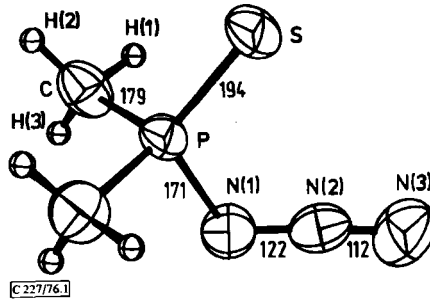


Abb.: Perspektivische Darstellung des  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{PSN}_3$ -Moleküls. Abstandsangaben in pm. Die Atome P, S und N liegen auf einer Spiegelebene. Außer für H stellen die Ellipsoide die thermische Schwingung der Atome dar, so daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Atommittelpunkt darin 50% beträgt

Die Azidogruppe nimmt relativ zur P-S-Gruppe eine cisoid (ekliptische) Konformation ein. Diese Konformation ist begünstigt, da das einsame Elektronenpaar am Atom N(1) relativ weit von der P-S-Bindung entfernt ist, während sie bei transoider Orientierung einander gegenüber stünden, und das ist wegen der gegenseitigen Elektronenpaarabstoßung<sup>4)</sup> energetisch ungünstiger. Sehr wahrscheinlich haben die Methylgruppen relativ zu den Bindungen am Phosphor die allgemein günstigere Konformation auf Lücke. Durch diese Anordnung ist außerdem die gegenseitige Störung zwischen den beiden Methylgruppen am geringsten. Andere Konformationen können aber nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen werden.

Nach Schröder und J. Müller<sup>1)</sup> soll die Bindungsordnung der P-S-Bindung nur wenig über eins liegen, weil die P-S-Schwingungsfrequenz von  $600\text{ cm}^{-1}$  ungewöhnlich niedrig ist und weil beim Übergang von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{O})\text{N}_3$  zu  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})\text{N}_3$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine Verringerung der Kernabschirmung beobachtet wird. Der gefundene P-S-Abstand von 194 pm zeigt nun, daß doch noch ein nennenswerter  $\pi$ -Bindungsanteil vorhanden sein muß, der aber geringer als in Verbindungen wie  $\text{Cl}_3\text{PS}$  und  $\text{Et}_3\text{PS}$  ist (P-S-Einfachbindungen sind etwa 210 pm lang, die P=S-Abstände von  $\text{Cl}_3\text{PS}$  und  $\text{Et}_3\text{PS}$  liegen bei 186 pm<sup>5)</sup> und entsprechen nach der Normalkoordinatenanalyse einer starken  $\pi$ -Bindung<sup>6)</sup>. Der gegenüber  $\text{Et}_3\text{PS}$  verringerte  $\pi$ -Bindungsanteil geht parallel mit einer leichten Verkürzung der P-N-Bindung auf 171 pm, verglichen mit der Summe der Kovalenzradien von 176 pm und mit Verbindungen mit als einfach angenommener P-N-Bindung<sup>5)</sup>. Offenbar stellt das einsame Elektronenpaar am Atom N(1) der Azidogruppe dem Phosphor über eine  $dp$ - $\pi$ -Bindung ein wenig Elektronendichte zur Verfügung, so daß die Elektronen des Schwefels etwas weniger beansprucht werden. Auch der Bindungswinkel am Atom N(1) kann in diesem Sinn gedeutet werden: mit  $118^\circ$  ist er etwas größer als bei anderen molekularen Aziden ( $108 - 115^\circ$ <sup>7)</sup>).

<sup>4)</sup> R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **79**, 885 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 819 (1967).

<sup>5)</sup> D. E. C. Corbridge, *Structural chemistry of phosphorus compounds in: Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3, S. 57, Interscience, New York 1966. Dort weitere Literaturangaben.

<sup>6)</sup> S. J. Cyvin, B. Vizi, A. Müller und B. Krebs, *J. Mol. Struct.* **3**, 173 (1969).

<sup>7)</sup> U. Müller, *Structure and Bonding* **14**, 141 (1973).

Die übrigen Bindungsabstände und -winkel, auch der leichte Knick der Azidogruppe ( $175^\circ$ ), passen gut in das Bild der bekannten Strukturen von Phosphorverbindungen<sup>5)</sup> und Aziden<sup>7)</sup>. Alle intermolekularen Atomabstände liegen über den Werten für die van der Waals-Abstände.

Diese Arbeit wurde vom Sonderforschungsbereich 127 der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für die Unterstützung durch Sachbeihilfen. Fräulein Kara danke ich für ihre Mitwirkung bei der Durchführung der Messungen.

### Experimenteller Teil

Geeignete Einkristalle von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{PSN}_3$  wurden erhalten, indem das Präparat in einer geschlossenen Ampulle mehrere Wochen lang bei  $5^\circ\text{C}$  aufbewahrt wurde. Dabei sublimiert die Substanz an einige Stellen der Wandung zu gut ausgebildeten, farblosen Kristallen. Einer davon, der ca.  $0.2 \times 0.3 \times 0.6$  mm maß, wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas eingeschmolzen.

Zur Ermittlung der Elementarzelle und Raumgruppe wurden einige Präzessionsaufnahmen angefertigt. Anschließend wurden die Interferenzintensitäten von 366 kristallographisch unabhängigen Reflexen bei Raumtemperatur an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius gemessen (monochromatische Mo- $K_\alpha$ -Strahlung bei 50 kV und 20 mA,  $\omega$ - $\Theta$ -scan). Die Meßzeit wurde bei schwächeren Reflexen auf  $2\frac{1}{2}$  min beschränkt, bei allen anderen so bemessen, daß jeweils etwa 10000 Impulse registriert wurden, entsprechend einem statistischen Meßfehler von ca. 1%. Bis zu einem Beugungswinkel von  $\Theta = 16^\circ$  wurden alle theoretisch möglichen Reflexe gemessen, im Bereich von  $\Theta = 16$  bis  $27^\circ$  nur solche, bei denen eine schnelle Vormessung eine nennenswerte Intensität erkennen ließ. Die in regelmäßigen Zeitabständen gemessenen Kontrollreflexe 040 und 200 ließen keine (der bei Aziden oft beobachtbaren) Strahlenschädigung des Kristalls erkennen. Die Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationsfaktor Korrektur unterworfen, auf eine Absorptionskorrektur wurde wegen der geringen Absorptionseffekte verzichtet.

Die Rechnungen wurden mit eigenen Programmen und mit dem Programm ORFLS<sup>8)</sup> an der Rechenanlage IBM 360/40 des Centro de Informática der Universität von Costa Rica durchgeführt.

<sup>8)</sup> W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran crystallographic least-squares program, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.