

Die Strukturen einiger *p*-Halogenphenyl-diphenyl-phosphinchalkogen.IV. *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinsulfid

VON W. DREISSIG UND K. PLIETH

Freie Universität Berlin, Institut für Kristallographie, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland

(Eingegangen am 3. September 1971 und wiedereingereicht am 31. Mai 1972)

*p*-Chlorphenyldiphenylphosphine sulphide is monoclinic, space group  $P2_1/a$ , with lattice constants  $a = 17.295$ ,  $b = 10.738$ ,  $c = 9.320$  Å and  $\beta = 108.80^\circ$ . Three-dimensional intensity data were collected on an automatic four-circle diffractometer. Because of isomorphism, parameters could be refined from the values of the bromo-compound. Refinement of the H atoms isotropically and all other atoms anisotropically gives a final  $R$  value of 5.2%. A comparison of the investigated triphenylphosphin derivatives so far shows that the bond lengths and angles between phosphorus and the ligands depend on the relevant ligands, while various *para* substituents in benzene do not show significant differences.

## Experimente

*p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinsulfid,  
 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Goetz, Nerdel & Wiechel, 1963)

||  
S

bildet aus einer 10:1 Alkohol-Benzol-Lösung farblose Kristalle mit linealförmigem Habitus. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/a$ , und die mit einem Diffraktometer bestimmten Gitterkonstanten lassen eine Isotypie zu dem in Teil III (Dreissig, Plieth & Zäske, 1972) behandelten *p*-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfid erkennen, analog zu den schon vorher untersuchten *p*-Halogen-phenyl-diphenyl-phosphin-oxiden (Dreissig & Plieth, 1971).

Kristallographische Daten:

$a = 17,295 \pm 0,008$ Å	$\alpha = 90^\circ$
$b = 10,738 \pm 0,008$	$\beta = 108,80 \pm 0,03$
$c = 9,320 \pm 0,006$	$\gamma = 90$
$V = 1638,5$ Å <sup>3</sup>	$D_{\text{exp}} = 1,35$ g.cm <sup>-3</sup>
$Z = 4$	$D_{\text{ro}} = 1,34$ g.cm <sup>-3</sup>

Mit einem automatischen Einkristall-Diffraktometer wurden die Intensitäten von 3094 unabhängigen Reflexen in einem  $\theta$ -Bereich zwischen 4,5 und 71° mit nickelgefilterter Cu  $K\alpha$ -Strahlung vermessen, von denen 723 unter der Beobachtungsgrenze lagen.

## Strukturbestimmung

Wegen der Isomorphie mit der Bromverbindung konnten deren Parameter als Ausgangsdaten herangezogen werden. Isotrope und anisotrope Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate erbrachten nur einen  $R$ -Wert von 12,5%. Es wurde daher nachträglich eine Absorptionskorrektur vorgenommen, die auch trotz des kleinen Absorptionskoeffizienten  $\mu = 30,8$  cm<sup>-1</sup> wegen der starken Gestaltsanisotropie des verwendeten Kristalls Transmissionskoeffizienten zwischen 0,22 und 0,74 erbrachte. Nach dieser Korrektur

konnte ein Zuverlässigkeitsindex von 6,9% ohne Wasserstoffatome erreicht werden. In einer Differenzsynthese wurden sämtliche 14 Wasserstoffatome gefunden und isotrop verfeinert (Gewicht = 1). Ein Reflex (002) wurde als extinktionsverdächtig nicht zur Verfeinerung herangezogen. Der endgültige Zuverlässigkeitsindex für die in Tabelle 2 dargestellten  $F_o$ ,  $F_c$ -Werte beträgt  $R = 5,2\%$  für die beobachteten,  $R = 5,9\%$  unter Berücksichtigung des extinktionsverdächtigen Reflexes und der unbeobachteten Reflexe mit  $|F_o| < |F_c|$ . Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 1 angegeben. Fig. 1 zeigt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls.

## Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich der Schwingungsellipsoide zeigt, dass bei beiden Verbindungen das Halogenatom die höchste Temperaturbewegung aufweist, wobei die Schwingungsbewegung vornehmlich in der Ebene des zugehörigen Benzolrings, und zwar um das Atom C(4), auftritt. Die geringsten Temperaturfaktoren weisen die 'zentralen' Atome P(1), C(1), C(7) und C(13) auf, während das Schwefelatom, da es nur an P(1) gebunden ist, eine grössere Beweglichkeit besitzt.

Bei beiden Strukturen treten keine bemerkenswerten intermolekularen Abstände auf; die kürzesten C-H-Abstände liegen bei 2,6 Å in der Bromverbindung bzw. 2,7 Å in der Chlorverbindung.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aus ihnen ergibt sich ein Mittelwert der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den Benzolringen von 1,383 Å und der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen von 1,02 Å, was in guter Übereinstimmung mit den am *p*-Chlorphenyl-diphenyl-phosphinoxid (II) erhaltenen Werten steht. Warum die Bindungslängen des *p*-Bromphenyl-diphenyl-phosphinsulfids (III) so stark von denen der anderen untersuchten Triphenylphosphine abweichen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden; möglicherweise steht diese Tatsache in Zusammenhang mit der ausserge-

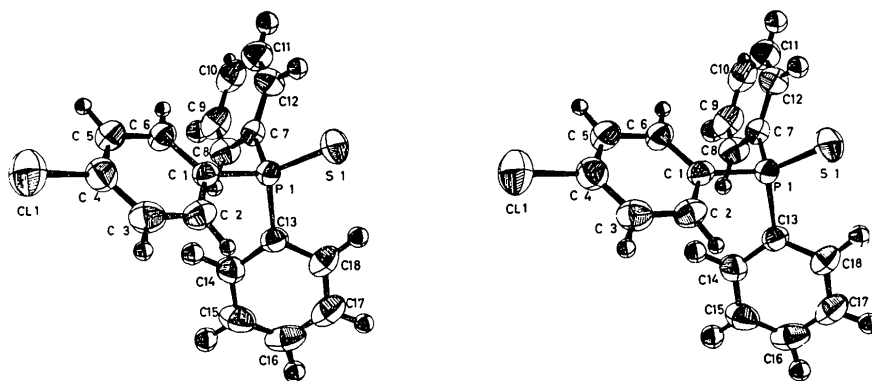


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls.

Tabelle 1. Atomparameter

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzten Stellen des Parameterwertes.  
 Temperaturfaktor  $T = \exp \{-[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2(\beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)] \times 10^{-4}\}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cl(1)	0,61599 (9)	0,7068 (1)	0,8175 (2)	710 (0,7)	104 (1)	291 (3)	178 (0,8)	32 (1)	-52 (2)
P(1)	0,69519 (6)	0,16937 (9)	0,6350 (1)	291 (0,3)	716 (0,9)	111 (1)	-1 (0,5)	150 (0,5)	147 (0,9)
S(1)	0,64687 (7)	0,0456 (1)	0,7334 (1)	495 (0,5)	113 (1)	189 (2)	-141 (0,7)	323 (0,8)	48 (1)
C(1)	0,6752 (2)	0,3270 (4)	0,6801 (4)	25 (1)	81 (4)	111 (5)	1 (2)	16 (2)	13 (3)
C(2)	0,7096 (2)	0,3687 (4)	0,8287 (4)	35 (1)	111 (5)	104 (5)	5 (2)	13 (2)	13 (4)
C(3)	0,6924 (2)	0,4858 (4)	0,8723 (4)	40 (2)	115 (5)	113 (5)	-1 (2)	14 (2)	-11 (4)
C(4)	0,6398 (2)	0,5613 (4)	0,7644 (5)	38 (2)	87 (4)	176 (7)	1 (2)	33 (3)	-5 (4)
C(5)	0,6059 (2)	0,5247 (4)	0,6169 (4)	36 (2)	91 (4)	149 (6)	8 (3)	14 (2)	21 (4)
C(6)	0,6230 (2)	0,4061 (4)	0,5746 (4)	36 (1)	85 (4)	114 (5)	7 (2)	14 (2)	10 (4)
C(7)	0,6571 (2)	0,1582 (4)	0,4308 (4)	35 (1)	72 (4)	135 (5)	6 (2)	20 (2)	5 (4)
C(8)	0,7002 (2)	0,2074 (5)	0,3398 (5)	42 (2)	135 (6)	147 (6)	5 (3)	26 (3)	15 (5)
C(9)	0,6681 (3)	0,1996 (5)	0,1847 (5)	66 (2)	154 (7)	136 (6)	21 (3)	38 (3)	19 (5)
C(10)	0,5923 (3)	0,1452 (5)	0,1153 (5)	70 (3)	122 (6)	140 (6)	25 (3)	9 (3)	-14 (5)
C(11)	0,5499 (3)	0,0980 (5)	0,2050 (5)	56 (2)	126 (6)	178 (7)	-2 (3)	2 (3)	-29 (6)
C(12)	0,5811 (3)	0,1041 (4)	0,3613 (5)	44 (2)	108 (5)	160 (7)	-10 (2)	15 (3)	-17 (5)
C(13)	0,8056 (2)	0,1607 (4)	0,6931 (4)	30 (1)	85 (4)	122 (5)	4 (2)	13 (2)	-3 (4)
C(14)	0,8523 (2)	0,2632 (4)	0,6799 (5)	34 (2)	90 (5)	199 (7)	-1 (2)	21 (3)	-9 (5)
C(15)	0,9376 (3)	0,2527 (5)	0,7259 (6)	34 (2)	140 (6)	232 (9)	-12 (3)	25 (3)	-50 (6)
C(16)	0,9742 (3)	0,1434 (5)	0,7878 (5)	36 (2)	187 (7)	173 (7)	23 (3)	6 (3)	-59 (6)
C(17)	0,9285 (3)	0,0417 (5)	0,8007 (5)	53 (2)	130 (6)	141 (6)	33 (3)	8 (3)	-7 (5)
C(18)	0,8438 (2)	0,0500 (4)	0,7546 (4)	44 (2)	105 (5)	120 (5)	20 (2)	19 (3)	3 (4)

Tabelle 1 (Fort.)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
H(2)	0,749 (2)	0,326 (4)	0,915 (4)	2,3 (8)
H(3)	0,718 (2)	0,511 (4)	0,980 (4)	2,6 (9)
H(5)	0,566 (2)	0,572 (4)	0,543 (4)	2,4 (9)
H(6)	0,594 (2)	0,385 (3)	0,466 (4)	1,5 (8)
H(8)	0,754 (2)	0,246 (4)	0,398 (5)	3,7 (1,0)
H(9)	0,693 (3)	0,236 (5)	0,114 (6)	7,0 (1,5)
H(10)	0,573 (2)	0,124 (3)	-0,006 (4)	1,7 (8)
H(11)	0,499 (3)	0,061 (5)	0,155 (6)	6,2 (1,4)
H(12)	0,552 (3)	0,061 (4)	0,447 (5)	4,7 (1,2)
H(14)	0,824 (3)	0,347 (5)	0,627 (5)	5,1 (1,2)
H(15)	0,973 (3)	0,328 (5)	0,713 (6)	6,3 (1,4)
H(16)	1,034 (3)	0,128 (5)	0,830 (5)	5,1 (1,2)
H(17)	0,952 (3)	-0,041 (5)	0,850 (5)	4,9 (1,2)
H(18)	0,806 (3)	-0,029 (4)	0,760 (5)	4,6 (1,2)

wöhnlich grossen Temperaturbewegung des Bromatoms, die eine Registrierung von Reflexen mit  $\theta > 60^\circ$  unmöglich machte.

Die Abstände Halogen - C(4) liegen mit 1,901 bzw. 1,728 Å etwa bei den entsprechenden Werten der Oxide (I und II). Von grösstem Interesse sind bei den untersuchten Verbindungen zweifellos die Bindungslängen und Bindungswinkel am Phosphoratom, da sie Aufschluss geben über mögliche Änderungen der Bindungszustände des Phosphors unter dem Einfluss der verschiedenen Substituenten. Hierbei sollen zum Vergleich auch die Strukturbestimmungen des Methylen-triphenylphosphins (Bart, 1969) sowie des unsubstituierten Triphenylphosphins (Daly, 1964) und des Di-

methyl-amino-phenyl-diphenyl-phosphins (Dreissig & Plieth, 1972) herangezogen werden, die im folgenden mit V, VI und VII bezeichnet sind. Die interessierenden Grössen sind in Tabelle 4 für sämtliche betrachteten Triphenylphosphinderivate zusammengestellt. Verbindungen V kristallisiert mit zwei Molekülen in der asym-

metrischen Einheit, daher sind alle Werte zweimal vorhanden.

Bei den Bindungslängen fällt zunächst die Verkürzung der Bindungen P-C in den Verbindungen mit Chalkogen-Ligand (I, II, III, IV) um 0,02 Å gegenüber den Verbindungen ohne Ligand (VI, VII) auf, während

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Es sind jeweils I, 10|F<sub>o</sub>| und 10F<sub>c</sub> angegeben. Unbeobachtete Reflexe sind mit einem \* der extinktionsverdächtige Reflex mit einem E gekennzeichnet. Es wurden die Struktur Faktoren aus International Tables for X-ray Crystallography (1962) verwendet.

Table with multiple columns containing numerical data for observed and calculated structure factors, including indices like h, k, l and values for I, 10|F<sub>o</sub>|, and 10F<sub>c</sub>.

die Methylen-Gruppe offensichtlich keinen grossen Einfluss auf die übrigen Bindungslängen am Phosphor ausübt. Auch der Unterschied zwischen Sauerstoff- und Schwefel-Ligand scheint gering zu sein; zwar weisen beide Sauerstoffverbindungen im Mittel geringere Bindungslängen auf, der Unterschied liegt aber deutlich unter der Signifikanzgrenze. Grössere Unterschiede treten bei den Bindungswinkeln am Phosphor

auf: Die beiden Verbindungen ohne Ligand VI und VII weisen mit 103,0 bzw. 102,1° die kleinsten Werte auf; die Methylengruppe hat den geringsten Einfluss auf die Bindungswinkel (105,0°); die Schwefel-Verbindungen III und IV zeigen schon eine etwas stärkere Aufweitung auf 105,7 bzw. 105,9°, und I und II kommen der Tetraederkonfiguration am nächsten (106,9 bzw. 107,0°). Umgekehrt verhalten sich natürlich die

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, organized into groups by chemical species (e.g., 11a-6aL, 11b-6aL, etc.). Each group contains several rows of values, likely representing different parameters or measurements for that species.

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, likely representing bond lengths and angles for various crystallographic sites. The data is organized in rows and columns, with some rows starting with site identifiers like '0-1' and '1-1'.

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichungen an, bezogen auf die letzte Stelle des Parameterwertes.

Table listing bond lengths and bond angles. The left column lists pairs of atoms (e.g., Cl(1)-C(4), P(1)-S(1)), and the right column provides the bond length in Angstroms (Å) and the angle in degrees (°) in parentheses, such as 1,728 (5) Å and 1,07 (5) °.

Tabelle 4. Bindungslängen und Bindungswinkel am Phosphor bei den Verbindungen  $X-(C_6H_4)-P(C_6H_5)_2$  (Å)

	$X=Br, Y=O$ I	$X=Cl, Y=O$ II	$X=Br, Y=S$ III	$X=Cl, Y=S$ IV	$X=H, Y=CH_2$ V	$X=H, Y=-$ VI	$X=(CH_3)_2N,$ $Y=-$ VII
P(1)-C(1)	1,798 (7)	1,806 (3)	1,806 (5)	1,804 (4)	1,821 (5); 1,833 (5)	1,822 (5)	1,821 (2)
P(1)-C(7)	1,806 (7)	1,804 (3)	1,818 (5)	1,807 (4)	1,839 (5); 1,824 (5)	1,831 (5)	1,835 (3)
P(1)-C(13)	1,821 (7)	1,806 (3)	1,823 (5)	1,812 (4)	1,811 (5); 1,812 (5)	1,831 (5)	1,824 (3)
$\overline{P-C}$	1,808 (4)	1,805 (2)	1,816 (3)	1,807 (2)	1,823 (2)	1,828 (3)	1,827 (2)
P(1)-Y	1,497 (5)	1,485 (2)	1,950 (2)	1,949 (2)	1,662 (8); 1,659 (8)		
C(1)-P(1)-C(7)	106,3 (3)	106,4 (1)	105,5 (2)	106,0 (2)	105,2 (2); 105,8 (2)	103,6 (2)	103,0 (1)
C(1)-P(1)-C(13)	107,6 (3)	107,8 (1)	104,2 (2)	104,0 (2)	107,4 (2); 105,6 (2)	102,1 (2)	101,3 (1)
C(7)-P(1)-C(13)	106,7 (3)	106,8 (1)	107,3 (2)	107,6 (2)	102,8 (2); 103,3 (2)	103,3 (2)	101,9 (1)
$\overline{C-P-C}$	106,9 (2)	107,0 (1)	105,7 (1)	105,9 (1)	105,0 (1)	103,0 (1)	102,1 (1)
C(1)-P(1)-Y	112,7 (3)	112,4 (1)	112,6 (2)	112,7 (1)	114,3 (3); 113,7 (3)		
C(7)-P(1)-Y	111,3 (3)	111,5 (1)	113,3 (2)	112,6 (1)	115,0 (3); 114,9 (3)		
C(13)-P(1)-Y	111,9 (3)	111,7 (1)	113,3 (2)	113,3 (1)	111,4 (3); 112,5 (3)		
$\overline{C-P-Y}$	112,0 (2)	111,9 (1)	113,1 (1)	112,9 (1)	115,1 (1)		
R-Wert (%)	6,4	4,7	5,1	5,2	6,4	10,1	4,6

Größen der Bindungswinkel C-P-Ligand bei den Verbindungen mit einem Liganden.

Der Einfluss der Halogen-Substituenten auf die Bindungen des Phosphors scheint nach den vorliegenden Informationen sehr gering zu sein. Zwar sind die Bindungslängen des Phosphors zum substituierten Ring bei den beiden Brom-Verbindungen I, III geringer als zu den unsubstituierten Ringen, aber der Unterschied liegt nur bei III dicht an der Signifikanzgrenze. Die Betrachtung der Bindungslängen bei den unsubstituierten Verbindungen, besonders V, zeigt jedoch, dass die auftretenden Unterschiede durchaus im Rahmen der durch die Packung in der Elementarzelle und die Messfehler bedingten Differenzen liegen. Bei den Bindungswinkeln ist nur bei der Verbindung II eine signifikante Vergrößerung des Winkels C(1)-P(1)-O(1) gegenüber den beiden anderen Winkeln C-P-O festzustellen; da jedoch bei den anderen untersuchten Verbindungen teilweise umgekehrte Verhältnisse auftreten, dürfte diese Abweichung wohl nicht auf den Einfluss des Halogens, sondern ebenfalls auf Packungsgründe zurückzuführen sein.

Insgesamt kann gesagt werden, dass die verschiedenen Substituenten und Liganden auf die Gestalt des Triphenylphosphins keinen sehr grossen Einfluss aus-

üben; ob die festgestellten Unterschiede zu einem besseren Verständnis der Hybridisierungszustände des Phosphoratoms führen können, müssen erst genaue quantenchemische Berechnungen zeigen.

Herrn Professor Goetz, Technische Universität Berlin, danken wir für die Bereitstellung der Substanz. Ferner sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Diffraktometers, dem FB Informatik der Technischen Universität Berlin für die Durchführung der Rechnungen sowie dem Fond der Chemie für Geldmittel gedankt.

#### Literatur

- BART, J. C. J. (1969). *J. Chem. Soc. (B)*, p. 350.  
 DALY, J. J. (1964). *J. Chem. Soc.* p. 3799.  
 DREISSIG, W. & PLIETH, K. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1140, 1146.  
 DREISSIG, W. & PLIETH, K. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 294.  
 DREISSIG, W., PLIETH, K. & ZÄSKE, P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3473.  
 GOETZ, H., NERDEL, F. & WIECHEL, K.-H. (1963). *Ann. Chem.* **665**, 1.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1972). Vol. III, S. 202. Birmingham: Kynoch Press.