

Journal of Organometallic Chemistry, 434 (1992) 57–61
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22519

Die Kristallstruktur des Tris(dimethylthiophosphinyl)phosphans

Manfred Scheer

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg,
 Weinbergweg 16, O-4050 Halle / Saale (Deutschland)*

und Peter G. Jones

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
 Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. November 1991)

Abstract

The structure of $\text{P}[\text{P}(\text{S})\text{Me}_2]_3$ (IV) was determined by X-ray crystallography at -95°C . It crystallises in the space group $P2_1/n$, with cell constants a 702.8(5), b 1708.9(10), c 1285.0(8) pm, β 101.99(6) $^\circ$ (at -95°C) and $Z = 4$. The pyramidal molecule displays a mean P–P bond length of 222.6(2) pm and a mean P–P–P bond angle of 105.7 $^\circ$. The sulfur atoms are oriented in a manner similar to that of the lone pairs in $\text{P}[\text{P}(\text{Me})\text{SiMe}_3]_3$. This contrasts with the analogous CH compounds $\text{HC}[\text{PR}_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) and $\text{HC}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_3$.

Zusammenfassung

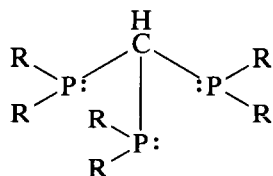
Durch Einkristallstrukturanalyse bei -95°C wurde die Struktur von $\text{P}[\text{P}(\text{S})\text{Me}_2]_3$ (IV) bestimmt. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit den Zellkonstanten a 702.8(5), b 1708.9(10), c 1285.0(8) pm, β 101.99(6) $^\circ$ (-95°C) und $Z = 4$. Das pyramidale Molekül weist mittlere P–P-Bindungslängen von 222.6(2) pm und P–P–P-Bindungswinkel von 105.7 $^\circ$ auf. Es zeigt annähernd die gleiche Orientierung der Schwefelatome wie die freien Elektronenpaare in $\text{P}[\text{P}(\text{Me})\text{SiMe}_3]_3$. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Strukturen der analogen CH-Derivate $\text{HC}[\text{PR}_2]_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph) und $\text{HC}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_3$.

Einleitung

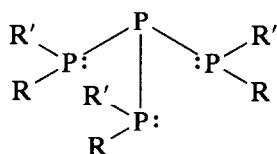
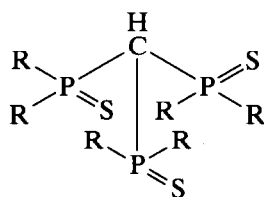
Die Tris(diorganylphosphino)methane $\text{HC}[\text{PR}_2]_3$ (I) ($\text{R} = \text{Me}$ [1], Ph [2]), sind pyramidal gebaute Verbindungen mit annähernder C_3 -Symmetrie. Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome sind "all-trans" orientiert. Sie befinden sich

Correspondence to: M. Scheer, Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle–Wittenberg, Weinbergweg 16, O-4050 Halle/Saale, Deutschland.

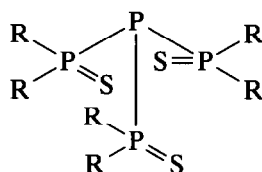
näherungsweise in der Ebene, die durch die drei terminalen Phosphoratome aufgespannt wird. Eine ganz ähnliche Konfiguration weist das Tris(diorganylphosphano)phosphan $P[P(Me)SiMe_3]_3$ (II) [3] auf, in dem das zentrale CH-Fragment durch das iso(valenz)elektronische Phosphoratom ersetzt ist. Werden die freien Elektronenpaare in I durch Schwefel ersetzt, erfolgt eine Symmetrierniedrigung infolge der *cis*-Orientierung einer (P=S)-Einheit (C_3 -Symmetrie). Im Tris(diphenylthiophosphinyl)methan $HC[P(S)Ph_2]_3$ (III) [4] stehen zwei Schwefelatome senkrecht zur P_3 -Ebene, während das dritte dazu abgewandt oberhalb der Ebene angeordnet ist. Diese Unterschiede in den Strukturen von I und II bestehen hingegen zwischen den iso-Tetraphosphanen II und IV nicht.



(I, R = Me, Ph)

(II, R = Me, R' = SiMe₃)

(III, R = Ph)



(IV, R = Me)

Ergebnisse und Diskussion

Kürzlich gelang uns die Synthese der Tris(dialkylthiophosphinyl)phosphane [5] über die Reaktion des Tris(trimethylsilyl)phosphans $P(SiMe_3)_3$ bzw. der Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)phosphide $M^1P(SiMe_3)_2$ ($M^1 = Li, Na, K$) [6] mit Dialkylthiophosphinosäurechloriden $R_2P(S)Cl$ ($R = Me, Et, ^nPr$). Die Kristallstruktur von $P[P(S)Me_2]_3$ (IV) wurde bestimmt. Die Atomkoordinaten von IV sind in Tab. 1, die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Das Molekül ist pyramidal gebaut und besitzt genähert eine C_3 -Symmetrie (Fig. 1). Das zentrale Phosphoratom P(1) befindet sich 87 pm oberhalb der durch die drei terminalen Phosphoratome aufgespannten Ebene. Die Schwefelatome der Thiophosphinylsubstituenten sind propellerartig in einer "all-trans"-Orientierung angeordnet. Sie sind mit durchschnittlich 11 pm leicht oberhalb der P_3 -Ebene lokalisiert; in grober Näherung sind sie also Bestandteil dieser Ebene. Ober- und unterhalb davon sind die Methylsubstituenten angeordnet (Fig. 2). Eine ähnliche Konfiguration besitzt $P[P(SiMe_3)Me]_3$ (II) [3]. In den iso-Tetraphosphanen nehmen somit das freie Elektronenpaar und der Schwefel eine gleiche Position ein.

Die (PS)-Bindung in IV ist mit 195.7(2) pm (Mittelwert) länger als der für eine (P=S)-Doppelbindung beobachtete Abstand ($d(P=S) = 186(2)$ pm [7]). Die mittleren (PP)-Bindungslängen in IV liegen mit 222.6(2) pm im Bereich von Einfachbindungen [8]. Im Vergleich mit $P[P(SiMe_3)Me]_3$ (II) sind sie etwas verlängert

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2) von IV

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
P(1)	5455(1)	6216.4(5)	6810.8(6)	310(4)
P(2)	7925(1)	5787.6(6)	6132.7(7)	358(4)
P(3)	5638(1)	5594.2(6)	8353.6(7)	350(4)
P(4)	6167(1)	7461.3(5)	7230.7(7)	390(4)
S(1)	8106(1)	4649.0(6)	6272.9(7)	506(4)
S(2)	4211(1)	6215.8(6)	9226.1(7)	485(4)
S(3)	6990(1)	7977.9(6)	6044.0(7)	535(4)
C(1)	7274(5)	6095(2)	4774(2)	476(15)
C(2)	10170(5)	6268(2)	6678(3)	518(16)
C(3)	8092(5)	5369(2)	9017(3)	472(15)
C(4)	4480(5)	4673(2)	7955(3)	408(14)
C(5)	3917(5)	7856(2)	7452(3)	476(15)
C(6)	7921(5)	7536(2)	8475(3)	530(16)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

($d(\text{PP}) = 220.1 \text{ pm}$ [3]). Der mittlere (PPP)-Bindungswinkel im pyramidalen IV beträgt 105.7° . Im $\text{P}[\text{P}(\text{SiMe}_3)\text{Me}]_3$ (II) ist er mit 105.1° ähnlich und auch im Triphosphangerüst von TcP_3 beträgt er 104° [9]. Eine formale, pyramidale P_4^{6-} -Einheit ist ebenfalls im $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\mu_3\text{-P}(\text{P}_4))]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) enthalten [10]. Durch die Fixierung des *iso*-Tetraphosphanliganden in einem Ni_3P_5 -Kuban sind die mittleren (PPP)-Bindungswinkel mit 83.5° verständlicherweise wesentlich kleiner als in IV. Pyramidale P_4 -Gerüste mit P_4^{6-} -Struktureinheiten befinden sich auch in den Festkörperstrukturen von $\text{Ln}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) [11], $\text{Ln}_6\text{Pd}_6\text{P}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) [12] und Ni_5P_4 [13]. $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ zeigt für die P_4^{6-} -Einheit ähnliche (PP)-Bindungslängen (222 pm) aber wesentlich kleinere (PPP)-Bindungswinkel (96.8°). Im Ni_5P_4 betragen die (PPP)-Bindungswinkel hingegen 111.5° .

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$) von IV

P(1)–P(2)	222.2(2)	P(1)–P(3)	223.0(2)
P(1)–P(4)	222.6(2)	P(2)–S(1)	195.6(2)
P(2)–C(1)	179.0(3)	P(2)–C(2)	178.7(4)
P(3)–S(2)	196.4(2)	P(3)–C(3)	180.0(3)
P(3)–C(4)	179.7(4)	P(4)–S(3)	195.0(2)
P(4)–C(5)	179.6(4)	P(4)–C(6)	181.0(3)
P(2)–P(1)–P(3)	106.6(1)	P(2)–P(1)–P(4)	104.8(1)
P(3)–P(1)–P(4)	105.8(1)	P(1)–P(2)–S(1)	109.5(1)
P(1)–P(2)–C(1)	102.9(1)	S(1)–P(2)–C(1)	112.4(1)
P(1)–P(2)–C(2)	113.1(1)	S(1)–P(2)–C(2)	112.6(1)
C(1)–P(2)–C(2)	105.9(2)	P(1)–P(3)–S(2)	107.9(1)
P(1)–P(3)–C(3)	113.3(1)	S(2)–P(3)–C(3)	113.4(1)
P(1)–P(3)–C(4)	103.0(1)	S(2)–P(3)–C(4)	112.4(1)
C(3)–P(3)–C(4)	106.3(2)	P(1)–P(4)–S(3)	109.4(1)
P(1)–P(4)–C(5)	103.7(1)	S(3)–P(4)–C(5)	111.6(1)
P(1)–P(4)–C(6)	111.1(1)	S(3)–P(4)–C(6)	113.6(1)
C(5)–P(4)–C(6)	107.1(2)		

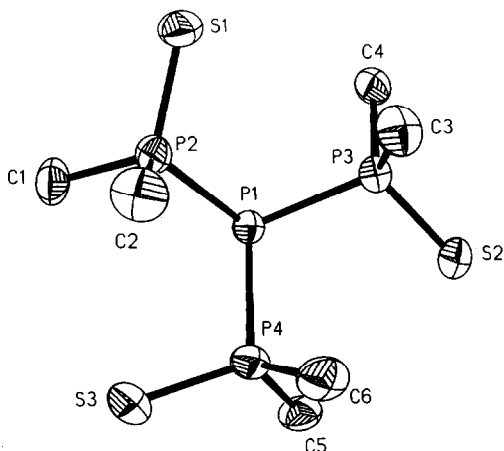


Fig. 1. Molekülstruktur von IV entlang der " C_3 -Achse". Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt.

Röntgenstrukturbestimmung von $P[P(S)Me_2]_3$ (IV)

Kristalldaten: $C_6H_{18}P_4S_3$, $M = 310.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a 702.8(5), b 1708.9(10), c 1285.0(8) pm, β 101.99(6)°, U 1.510 nm³, $Z = 4$, D_x 1.365 Mg m⁻³, $\lambda(Mo-K_\alpha)$ 71.069 pm, μ 0.86 mm⁻¹, $F(000) = 648$, $T = -95^\circ C$.

Datensammlung und -reduktion: Ein ockerfarbenes Plättchen wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{max}$ 50° wurden 6004 Reflexe gemessen, von denen 2667 unabhängig und 1877 signifikant ($F > 4\sigma(F)$) waren. Wegen der breiten und etwas unregelmäßigen Reflexprofile wurden breite ω -Scans (1.5°) verwendet. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.78–1.00). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich 2θ 20–23° verfeinert.

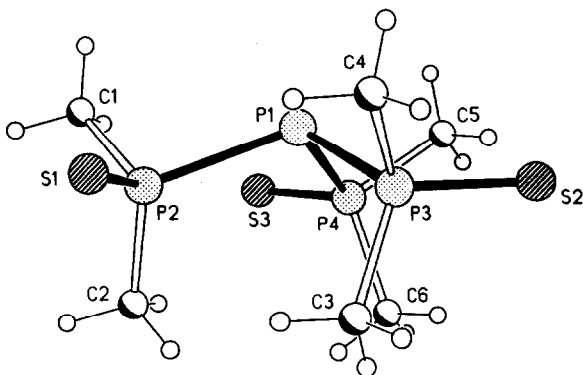


Fig. 2. Molekülstruktur von IV senkrecht zur " C_3 -Achse". Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt.

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem "Siemens SHELXTL PLUS" wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert 0.043 (wR 0.042) verfeinert. Methylgruppen wurden als idealisierte starre Gruppen berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^{-2}(F) + 0.0004F^2$. 136 Parameter; S 0.8; max. Δ/σ 0.002; max. $\Delta\rho$ 0.45×10^{-6} e pm^{-3} .

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummer CSD-55986 angefordert werden.

Dank

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 H.H. Karsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 518; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 484.
- 2 H. Schmidbauer, A. Stützer und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1095.
- 3 G. Fritz, K. Stoll, W. Höhle und H.-G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 544 (1986) 127.
- 4 I.J. Colquhoun, W. McFarlane, J.-M. Bassett und S.O. Grim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1645.
- 5 M. Scheer, F. Uhlig, T.T. Nam, M. Dargatz, H.-D. Schädler und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 585 (1990) 177.
- 6 F. Uhlig, St. Gremler, M. Dargatz, M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 606 (1991) 1.
- 7 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin-New York, 1988, S. 1072.
- 8 L.R. Maxwell, S.B. Hendrichs und V.M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 699.
- 9 R. Rühl und W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2784.
- 10 O.J. Scherer, J. Braun und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 471.
- 11 D.J. Braun und W. Jeitschko, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 2069.
- 12 W. Jeitschko und W.K. Hofmann, *J. Less-Common Met.*, 95 (1983) 317.
- 13 M. Elfström, *Acta Chem. Scand.*, 19 (1965) 1694.