

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON 1,5-DIPHOSPHABICYCLO[3.3.0]OCTAN-1,5-DISULFID

J. KAISER und R. RICHTER
 Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, DDR

und

H. HARTUNG*
 Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 402 Halle, DDR

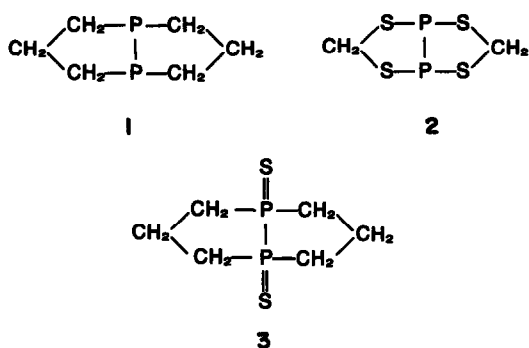
(Received in Germany 9 September 1977; Received in the UK for publication 13 February 1978)

Zusammenfassung—1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan-1,5-disulfid (3) kristallisiert in zwei Modifikationen. Die Struktur der monoklinen Form wurde mit Hilfe einer Röntgenkristallstrukturanalyse auf der Grundlage dreidimensionaler Filmdata bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis zu einem R-Wert von 0.090 verfeinert. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle und hat die Abmessungen $a = 12.84(1) \text{ \AA}$, $b = 6.48(1) \text{ \AA}$, $c = 13.41(1) \text{ \AA}$, $\beta = 116.6(2)^\circ$, die Raumgruppe ist $C2/c$. 3 besitzt die Molekülsymmetrie C_2 (kristallographisch gefordert) bzw. C_{2v} (im Rahmen des experimentellen Fehlers). Die beiden Diphospholanringe in 3 liegen in der "envelope"-Konformation und das gesamte Molekül in einer ekliptischen endo-endo-Konformation vor. Die P-Atome weisen eine gestörte Tetraederkoordination auf, die wichtigsten Bindungsabstände sind P-P = 2.204(3) Å und P-S = 1.923(4) Å.

Abstract—Crystalline 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octane-1,5-disulfide (3) is dimorphic. The structure of the monoclinic form has been determined by X-ray analysis from the three-dimensional film data and refined by least squares techniques to $R = 0.090$. The dimensions of the unit cell containing 4 molecules are $a = 12.84(1) \text{ \AA}$, $b = 6.48(1) \text{ \AA}$, $c = 13.41(1) \text{ \AA}$, $\beta = 116.6(2)^\circ$, the space group is $C2/c$. The molecular symmetry is required crystallographically to be C_2 , but actually it is (within the experimental error) C_{2v} . The diphospholane ring system in 3 has an envelope conformation, the molecules as a whole adopts an eclipsed endo-endo-conformation. The environment of each phosphorus atom is that of a distorted tetrahedron, the P-P and P-S distances are 2.204(3) Å and 1.923(4) Å, respectively.

1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan (1) wurde erstmals von Issleib und Thorausch¹ durch Cyclisierungsreaktionen von 1-Lithium-1,2-diphospholan mit 1-Chlor-3-brompropan und Butyl-Lithium sowie von 1,2-Dilithium-1,2-diphospholan mit 1,3-Dichlorpropan synthetisiert.

Zur Klärung dieses Problems wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan-1,5-disulfids (3), das aus 1 durch Umsetzung mit Schwefel in DMF leicht erhältlich ist,¹ durchgeführt.



BESCHREIBUNG UND DISKUSSION DER STRUKTUR

Die Molekülstruktur von 3 ist in Abb. 2 mit Angabe der im folgenden verwendeten Atombezeichnung und in Abb. 3 stereoskopisch dargestellt. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Aus der Lagebesetzung in der Raumgruppe $C2/c$ folgt für 3 zunächst nur die Molekülsymmetrie C_2 . Sie schließt das Vorliegen einer *cis-exo-endo*-Konformation aus. Im Rahmen der für die Atomparameter erzielten Genauigkeit liegen die P- und S-Atome in einer Ebene, an der sich die Atompaaire C(1) und C(3) bzw. C(2) und C(2') spiegeln. Dadurch besitzt das Molekül als weiteres Symmetrieelement parallel zur kristallographisch geforderten zweizähligen Drehachse eine Spiegelebene und somit die höhere Symmetrie C_{2v} .

Die Diphospholan-Ringe liegen in der Briefumschlag-Form ("envelope") vor. Während P(1), P(1'), C(1) und C(3') streng koplanar sind, ist C(2) um 0.52 Å von der durch die vier erstgenannten Atome festgelegten Ebene I (vgl. Tabelle 3) entfernt und bestimmt die endo-endo-Konformation des Moleküls. Der Winkel zwischen den Ebenen IV und V beträgt 108.5° . Das 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan-1,5-disulfid steht in enger chemischer und struktureller Beziehung zu den Tetraorgano- und Bis(Cycloalkylen)-biphosphindisulfiden, $R_2P(S)P(S)R_2$ bzw. $(CH_2)_nP(S)P(S)(CH_2)_n$. Während jedoch für alle

Das ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigen die bicyclische Struktur von 1. Die Verbindung stellt einen neuen Grundkörper dar, bicyclische Phosphine mit einer P-P-Brücke waren bisher nur in Gestalt des 2,4,6,8-Tetrathia-1,5-diphosphabicyclo[3.3.0]octans (2) bekannt.²

Aus der Betrachtung von Dreiding-Modellen geht hervor, dass ein Ringschluss nur für die *cis*-Form der substituierten 1,2-Diphospholane möglich ist und 1 in einer ekliptischen Konformation vorliegen muss. Offen bleibt dabei die Frage, welches der sterisch möglichen und nach den Modellbetrachtungen zunächst gleichwertigen *cis*-Konformeren der Abb. 1 verwirklicht ist.

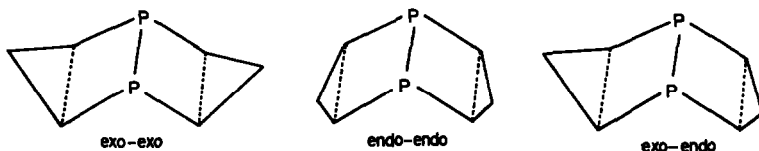


Abb. 1. Sterisch mögliche Konformationen für 1.

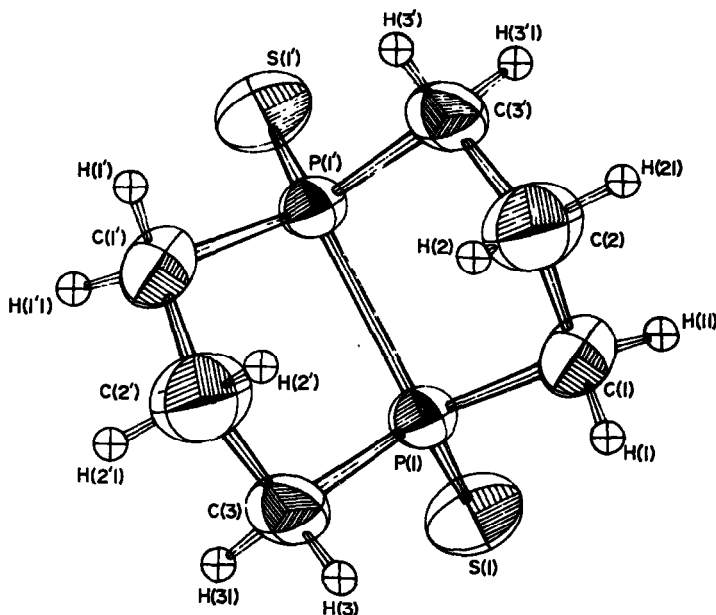


Abb. 2. Molekülstruktur von 3.

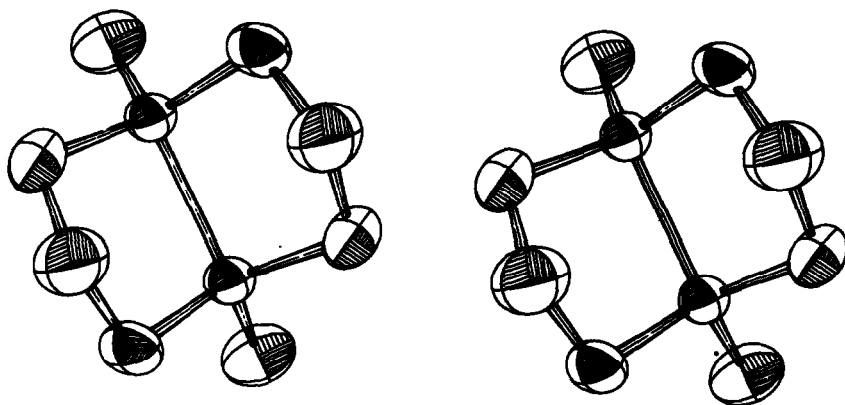


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von 3 (Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

bisher untersuchten Vertreter dieser beiden Verbindungstypen eine exakte *trans*-Konformation (gestaffelte Substituentenanordnung an den P-Atomen) nachgewiesen werden konnte,³⁻⁷ führt bei 3 die zusätzlich zur direkten Bindung erfolgende Verknüpfung der beiden P-Atome über die Propylenbrücken zur beschriebenen *cis*-Konformation (ekliptische Substituentenanordnung).

Auf die Bindungslängen und -winkel hat die durch die Bildung der beiden Diphospholan-Ringe erzwungene *cis*-Konformation keinen entscheidenden Einfluss, wie ein Vergleich mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Literaturwerten zeigt.

Eine herausragende Eigenschaft der P-P-Bindung ist die auffallende Konstanz ihrer Länge, unabhängig von der Koordinations- und Oxydationszahl des Phosphors und der Art der Substituenten am P-Atom in der jeweiligen Verbindung. Der P-P-Abstand von 2.204 Å in 3 kommt der "normalen" Bindungslänge von 2.22 Å⁸ sehr nahe und liefert ein weiteres Beispiel für diese Feststellung. Auch der für 3 ermittelte P-S-Abstand von 1.923 Å entspricht dem Erfahrungswert von 1.93 Å für eine terminale P-S-Bindung,⁹ die Summe der Paulingschen Doppelbindungsradien beträgt (nach Korrektur für die Elektronegativitätsdifferenz) 1.92 Å. Schliesslich

Tabelle 1. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von 3 (Standardabweichungen in Klammern)

P(1) - P(1')	2,204(3)	S(1) - P(1) - C(1)	117,1(3)
P(1) - S(1)	1,923(4)	S(1) - P(1) - C(3)	116,3(3)
P(1) - C(1)	1,83(1)	S(1) - P(1) - P(1')	121,5(1)
P(1) - C(3)	1,81(1)	C(1) - P(1) - P(1')	94,4(3)
C(1) - C(2)	1,50(2)	C(1) - P(1) - C(3)	107,8(5)
C(2) - C(3')	1,53(2)	C(3) - P(1) - P(1')	95,8(3)
C(1) - H(1)	0,9(1)	P(1) - C(1) - C(2)	111,3(8)
C(1) - H(11)	1,0(1)	P(1) - C(3) - C(2')	110,5(8)
C(2) - H(2)	1,1(1)	C(1) - C(2) - C(3')	113(1)
C(2) - H(21)	1,0(1)		
C(3) - H(3)	1,0(1)		
C(3) - H(31)	1,1(1)		

Tabelle 2. Bindungsabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in Tetraorganobiphosphindisulfiden R₂P(S)P(S)R₂ und ähnlichen Verbindungen

R ₂	P-P	P-S	S-P-P	C-P-C	Lit.
(CH ₃) ₂	2,245	1,951	111,2	103,5	3
	2,161	1,970	112,1	106,6	
		1,965	111,9	103,9	
(C ₂ H ₅) ₂	2,22	1,94	112,8	107,3	4
(CH ₃)(C ₆ H ₅)	2,21	1,98	111,8	107,4	5
(CH ₂) ₄	2,21	1,95	111,1	96,6	6
(CH ₂) ₅	2,21	1,95	112,7	101,8	7
(CH ₂) _{6/2}	2,204	1,923	121,5	107,8	diese Arbeit

Tabelle 3. Gleichungen der besten Ebenen durch ausgewählte Sätze von Atomen (X, Y, Z = Koordinaten in Richtung der orthogonalen Achsen a, b und c*)

Ebene I	Atome P(1), P(1'), C(1), C(3)	0,5150 X - 0,8115 Y - 0,2763 Z + 2,4820 = 0
II	Atome P(1), P(1'), S(1')	0,8835 X + 0,0026 Y - 0,4684 Z + 2,7274 = 0
III	Atome P(1'), P(1), S(1)	0,8835 X - 0,0026 Y - 0,4684 Z + 2,7331 = 0
IV	Atome P(1'), P(1), C(3)	0,5189 X + 0,8094 Y - 0,2751 Z + 0,7250 = 0
V	Atome P(1'), P(1), C(1)	0,5138 X - 0,8135 Y - 0,2724 Z + 2,4709 = 0

stehen auch die nicht signifikant verschiedenen P-C-Abstände von 1,81 Å und 1,83 Å in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1,83 Å.

Die Abweichungen von der regulären Tetraederkoordination um das P-Atom sind vor allem auf das grosse und fest gebundene S-Atom zurückzuführen. Auf Grund der Abstossung zwischen ihm und den anderen P-Nach-

baratomen sind die drei Bindungswinkel S(1)-P(1)-C(1), S(1)-P(1)-C(3) und S(1)-P(1)-P(1') ausnahmslos grösser als 109,5°, die restlichen Winkel am P-Atom C(1)-P(1)-C(3), C(1)-P(1)-P(1') und C(3)-P(1)-P(1') dagegen alle kleiner. Der auffallend grosse S-P-P-Winkel entspricht einem vergleichsweise recht kurzen P-S-Bindungsabstand (vgl. Tabelle 2). Die endocyclischen Winkel an den

C-Atomen im Diphospholan-Ring weichen nur geringfügig vom Tetraederwert ab.

Abb. 4 zeigt die Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Da alle intermolekularen S-H-Abstände deutlich über der Summe der van der Waals-Radien von Schwefel und Wasserstoff liegen, können zwischenmolekulare Wechselwirkungen weitgehend ausgeschlossen werden.

EXPERIMENTELLES

Durch Umkristallisation aus Chloroform oder 1,2-Dichloräthan konnten für röntgenographische Untersuchungen geeignete

Einkristalle von 3 gewonnen werden. Die Substanz erwies sich als dimorph, die beiden Modifikationen lagen in Form gut ausgebildeter, farbloser und äusserlich kaum unterscheidbarer Stäbchen nebeneinander im Kristallisat vor. Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen (Eichung mit Si-Pulver) sowie Dichtemessungen nach der Flotationsmethode (Cyclohexan/CCl₄-Gemisch) lieferten die in Tabelle 4 zusammengestellten Kristalldaten.

Die Strukturanalyse wurde an der monoklinen Modifikation durchgeführt. Die Reflexintensitäten wurden durch Photometrieren von integrierten Equi-Inclination-Weissenberg-Aufnahmen der Schichten h01 bis h41 sowie der Schicht hk0 des

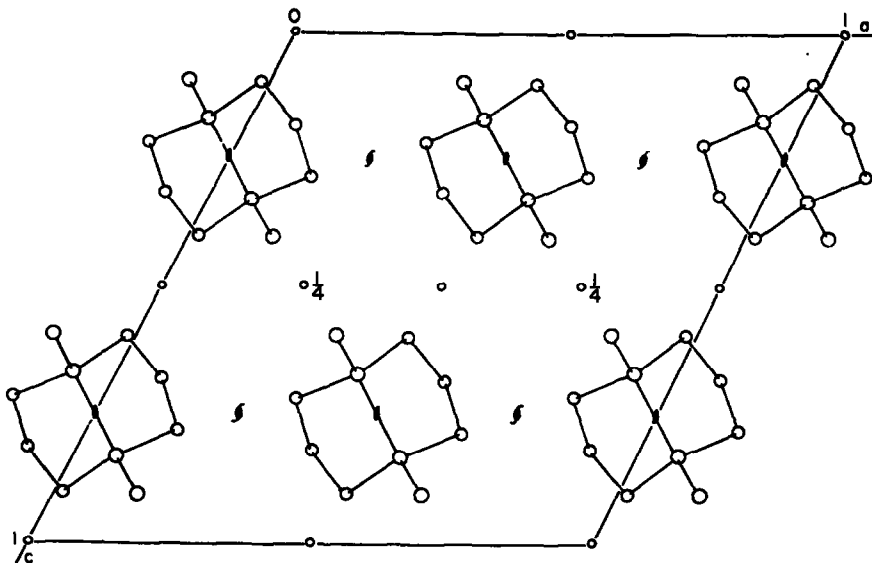


Abb. 4. Kristallstruktur von 3.

Tabelle 4. Kristalldaten von 3

$P_2S_2(CH_2)_6$	$M = 210 \text{ g/mol}$
monoklin	orthorhombisch
$a = 12.84(1) \text{ \AA}$	$a = 13.70(1) \text{ \AA}$
$b = 6.48(1) \text{ \AA}$	$b = 6.46(1) \text{ \AA}$
$c = 13.41(1) \text{ \AA}$	$c = 11.20(1) \text{ \AA}$
$\beta = 116.6(2)^\circ$	
$V = 998 \text{ \AA}^3$	$V = 993 \text{ \AA}^3$
$D_c = 1.40 \text{ g/cm}^3$	$D_c = 1.40 \text{ g/cm}^3$
$D_m = 1.41(1) \text{ g/cm}^3$	
$Z = 4$	$Z = 4$
$\mu(\text{CuK}\alpha) = 71.7 \text{ cm}^{-1}$	
$F(000) = 440$	
Beobachtete systematische Auslöschungen	
hkl: $h + k = 2n + 1$	Ok1: $k + l = 2n + 1$
h0l: $l = 2n + 1$	h0l: $h = 2n + 1$
Raumgruppe	
$C2/c - C_{2h}^6$	$Pna2_1 - C_{2v}^9$
	oder $Pnam - D_{2h}^{16}$

Tabelle 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für 3 (Standardabweichungen in Klammern. Die b_{ij} -Werte stellen die Koeffizienten des Ausdrucks $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$ dar, sie sind mit 10^4 multipliziert)

Atom	x/a	y/b	z/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{23}	b_{13}	b_{12}
S(1)	.1493(2)	-.0854(5)	.4055(2)	103(2)	247(11)	88(2)	74(7)	40(3)	68(7)
P(1)	.0782(2)	.1675(4)	.3312(4)	58(1)	212(9)	51(1)	15(5)	39(2)	17(5)
C(1)	.1631(7)	.331(2)	.2835(7)	64(6)	319(40)	86(7)	-8(25)	51(11)	-18(24)
C(2)	.085(1)	.455(3)	.183(1)	127(11)	724(74)	105(9)	86(43)	81(17)	-221(46)
C(3)	.017(1)	.331(2)	.402(1)	90(7)	323(40)	61(6)	-50(23)	60(11)	34(26)
B									
H(1)	.205(8)	.41(2)	.343(8)	4.05					
H(11)	.195(8)	.23(2)	.247(8)	4.05					
H(2)	.06(1)	.59(2)	.22(1)	6.59					
H(21)	.13(1)	.52(2)	.15(1)	6.59					
H(3)	.078(8)	.42(2)	.456(8)	3.91					
H(31)	-.023(8)	.24(2)	.449(7)	3.91					

reziproken Gitters erhalten (Cu-Strahlung, Ni-Filter, Mehrfachfilm-Methode). Die Datenreduktion erfolgte in der üblichen Weise, auf eine Absorptionskorrektur konnte infolge der geringen Kristallabmessungen ($0,20 \times 0,20 \times 1,00 \text{ mm}^3$ bzw. $0,20 \times 0,20 \times 0,20 \text{ mm}^3$) verzichtet werden. Nach Zusammenfassung der symmetrieäquivalenten Reflexe standen für die Rechnungen insgesamt 608 Intensitätsdaten (davon 85 nicht beobachtete) zur Verfügung. Eine Intensitätsstatistik wies deutlich auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums hin, die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ konnte im Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt werden.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur wurde mittels Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese entschied zunächst zwischen den möglichen Raumgruppen Cc und $C2/c$ zugunsten der letzteren und lieferte die Koordinaten der P- und S-Atome. Die C-Atome konnten in Fourier-Synthesen, alle H-Atome mit Hilfe einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte unter Annahme isotroper Temperaturfaktoren für die H-Atome und anisotroper Temperaturfaktoren für alle anderen Atome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Block-Diagonal-Näherung). Die bei der Verfeinerung minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, zur Wichtung wurde die Funktion $w = 1/[1 + \{(|F_o| - P_2)/P_1\}^2]$ mit den Parametern $P_1 = 27,4$ und $P_2 = 13,7$ verwendet.

Der abschliessende R-Wert, definiert durch $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, betrug $R = 0,090$.

Die Atomparameter sind in Tabelle 5 zusammengestellt, die Liste der Strukturparameter kann bei Bedarf von den Autoren angefordert werden.

Die Berechnungen wurden nach Programmen der NRC-Programmabibliothek⁹ auf einer Rechenanlage CDC 1604-A durchgeführt, die Abb. 2 und 3 mit Hilfe des Programms ORTEP¹⁰ gezeichnet. Die verwendeten Atomfaktoren entstammen den International Tables for X-Ray Crystallography.¹¹

Danksagungen—Die Autoren danken Herrn Dr. P. Thorasch, Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, für die Überlassung einer Substanzprobe des 1,5-Diphosphabicyclo[3.3.0]octan-1,5-disulfids.

LITERATUR

- ¹K. Issleib und P. Thorasch, *Phosphorus and Sulfur* in Druck.
- ²M. Baudler, K. Glinka, U. Kelsch, H. Sandmann und W. Heller, *Phosphorus* 2, 161 (1972).
- ³J. D. Lee und G. W. Goodacre, *Acta Cryst.* B27, 302 (1971).
- ⁴S. N. Dutta und M. M. Woolfson, *Ibid.* 14, 178 (1961).
- ⁵P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* 523 (1960).
- ⁶J. D. Lee und G. W. Goodacre, *Acta Cryst.* B25, 2127 (1969).
- ⁷J. D. Lee und G. W. Goodacre, *Ibid.* B26, 507 (1970).
- ⁸D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Elsevier, Amsterdam 1974.
- ⁹F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy und C. P. Saunderson, *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system*. National Research Council, Ottawa.
- ¹⁰C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- ¹¹*International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III. Kynoch Press, Birmingham (1962).