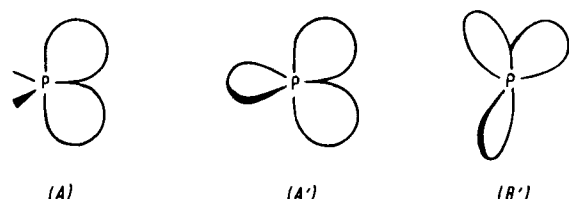


der sonst vermiedenen diäquatorialen Lage eingefügt werden kann (*A'*), oder nimmt ein hinzukommender kleiner Ring auch hier (wie sonst stets) die axial-äquatoriale Stellung ein und erzwingt somit die an sich weniger günstige faciale Anordnung (*B'*) des Bicyclus?



Wir fanden, daß sich Verbindungen, in denen pentakovalenter Phosphor als Brückenkopf und als Spirozentrum drei fünfgliedrige Ringe verknüpft, ohne Schwierigkeit auf dem von uns für die Synthese von (1) beschriebenen Weg^[5] darstellen lassen. Eines der so erhaltenen Produkte, nämlich die Verbindung (2), haben wir strukturell untersucht^[6].

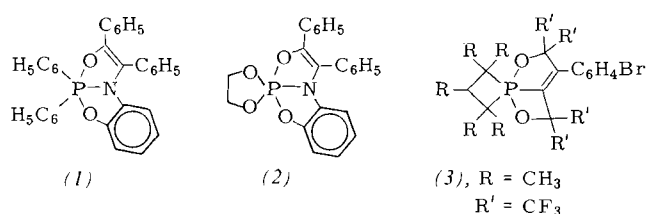


Abbildung 1 zeigt, daß für (2) die axiale Anellierung (*B'*) verwirklicht ist, besonders gut erkennbar am drastischen Unterschied der beiden vom Molekülgerüst her eigentlich äquivalenten Winkel N—P—O³ und N—P—O⁴ (Tabelle 1). Alle Winkel am Phosphoratom lassen sich in guter Näherung mit einem 85prozentigen Übergang von der meridionalen Anordnung (*A'*) des Bicyclus zur faciale (*B'*) beschreiben, so wie die Winkel in (1) mit einem 15prozentigen Übergang^[2]. Da die Ringe in faciale Stellung gegeneinander gewinkelt sind, ist der Brückenkopfstickstoff nicht mehr wie sonst^[2-4] planar, sondern leicht pyramidal (Winkelsumme 353°).

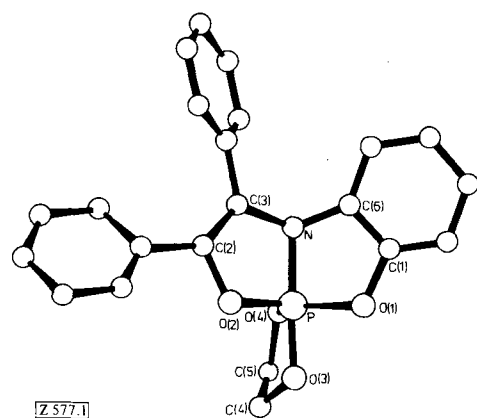


Abb. 1. Molekülstruktur des 8,8-(1,2-Ethandiolato)-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholino[2,3-b]benzo[4,1,3,2λ⁵]oxazaphospholins (2).

Der Unterschied zwischen den Strukturen (*A*) und (*B'*) macht sich in den Bindungslängen im Bicyclengerüst von (1) und (2) bemerkbar: Die in (1) axialen, in (2) äquatorialen PO¹- und PO²-Abstände gehen um 8 bzw. 4 % zurück, der in (1) äquatoriale, in (2) axiale PN-Abstand wächst um 3 %. Im Zusammenhang damit werden die anschließenden OC-Bindungen um 3 % länger, die NC-Bindungen um 2 %

Tabelle 1. Bindungswinkel [°] am Phosphoratom und Längen [Å] der vom Phosphor ausgehenden und der sich daran anschließenden Bindungen in (2) im Vergleich mit äquivalenten Bindungen in (1).

	(2)	(1)		(2)	(1)
O ¹ —P—O ²	134.0(1)	171.6(3)	P—O ¹	1.637(2)	1.763(5)
O ¹ —P—O ³	86.9(1)	—	P—O ²	1.635(2)	1.700(5)
O ² —P—O ³	89.6(1)	—	P—N	1.755(2)	1.703(6)
O ¹ —P—O ⁴	115.6(1)	—	P—O ³	1.654(2)	—
O ² —P—O ⁴	110.4(1)	—	P—O ⁴	1.595(2)	—
O ¹ —P—N	89.3(1)	87.6(3)	O ¹ —C ¹	1.395(4)	1.347(8)
O ² —P—N	88.4(1)	86.6(3)	O ² —C ²	1.413(3)	1.376(5)
N—P—O ³	172.4(1)	—	N—C ⁶	1.400(3)	1.421(8)
N—P—O ⁴	93.5(1)	—	N—C ³	1.406(3)	1.427(5)
O ³ —P—O ⁴	94.1(1)	—	O ³ —C ⁴	1.421(4)	—
			O ⁴ —C ⁵	1.446(5)	—

kürzer. Die PO-Bindungen des Dioxaphospholanringes unterscheiden sich, da axial und äquatorial stehend, um 4 %, die anschließenden CO-Bindungen im umgekehrten Sinn um 2 %.

Nach Struktur (*B'*) sind die vier Protonen des Dioxaphospholanrings in (2) verschieden, in Lösung erweisen sie sich NMR-spektroskopisch aber als äquivalent. (*B'*) muß sich demnach in Lösung in einem mobilen Gleichgewicht mit anderen Strukturen [einschließlich (*A'*)] befinden.

In einer soeben erschienenen Arbeit^[7] beschreiben Trippett et al. das Phosphoran (3) mit der gleichen Struktur-Alternative (*A'*)/(*B'*), die aber zugunsten der C_s-Struktur (*A'*) ausgeht, vermutlich wegen des größeren Elektronegativitätsunterschieds der die Position wechselnden Atome: Für den Wechsel von (*A'*) nach (*B'*) muß ein O,O-Paar seine Apex-Position bei (2) einem O,N-Paar, bei (3) aber einem C,C-Paar überlassen.

Eingegangen am 6. September 1976 [Z 577]

- [1] 20. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: J. Luber u. A. Schmidpeter, Chem.-Ztg. 100, 392 (1976).
- [2] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 519 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 490 (1975); W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr. B 32, 925 (1976).
- [3] A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg u. W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 109, 3581 (1976).
- [4] M. I. Kubachnik, V. A. Gilyarov, N. A. Tikhonina, A. E. Kalinin, V. G. Adrianov, Yu. T. Struchkov u. G. I. Timofeeva, Phosphorus 5, 65 (1974).
- [5] A. Schmidpeter u. J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [6] (2), Fp = 140°C; δ³¹P = 16.4 ppm rel. H₃PO₄ (in CH₂Cl₂); δ¹H(C₂H₄) = 4.17 ppm, d, J_{POCH} = 14.1 Hz; kristallisiert monoklin, P2₁/n, mit a = 10.173(2), b = 8.988(2), c = 21.053(4) Å, β = 101.69(2)°, Z = 4, d_{ber} = 1.38 g cm⁻³. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu R = 0.053, R_w = 0.047 verfeinert für 2602 unabhängige Reflexe [I ≥ 2.0σ(I)].
- [7] H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles u. S. Trippett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 449.

Röntgenstrukturanalyse eines 4,5-Dihydro-3H-1λ⁴,2,6-thiadiazins

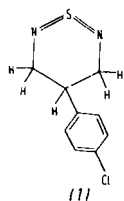
Von Alfred Gieren und Franz Pertlik^[*]

Röntgenstrukturanalysen von nichtcyclischen Schwefeldiimiden^[1] legten den Schluß nahe, daß die S^{IV}=N-Bindungs-

[*] Dr. habil. A. Gieren
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried
Dr. F. Pertlik
Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität
Dr.-Karl-Lueger-Ring 1, A-1010 Wien (Österreich)

längen (ca. 1.53 Å) unabhängig von den Substituenten an der SN_2 -Gruppe und von der Konfiguration an den $\text{S}=\text{N}$ -Bindungen sind.

Wir haben jetzt das cyclische Schwefeldiimid 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin (I) röntgenographisch untersucht^[2].



Die Verbindung kristallisiert aus Ethanol in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$; Gitterkonstanten: $a = 12.58_1$, $b = 10.95_6$, $c = 7.27_7$ Å, $\beta = 103.0_9^\circ$; $D_{\text{exp}} = 1.44_1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_{\text{R0}} = 1.45_7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $Z = 4$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung 1876 unabhängige Reflexe bis zu einem maximalen θ -Wert von 70° vermessen (5-Wert-Messung, $\theta/2\theta$ -Abtastung); 183 Reflexe waren unbeobachtet ($I \leq 2\sigma$). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Durch eine E-Fourier-Synthese mit den 300 größten E-Werten konnten alle Atome (außer H) lokalisiert werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) zunächst unter Verwendung isotroper, dann anisotroper Temperaturparameter lieferte zunächst einen R-Wert von 8.2%. In diesem Verfeinerungsstadium konnten mit einer Differenz-Fourier-Synthese alle Wasserstoffatome aufgefunden werden. Unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern konvergierte die Verfeinerung bei einem R-Wert von 4.1%.

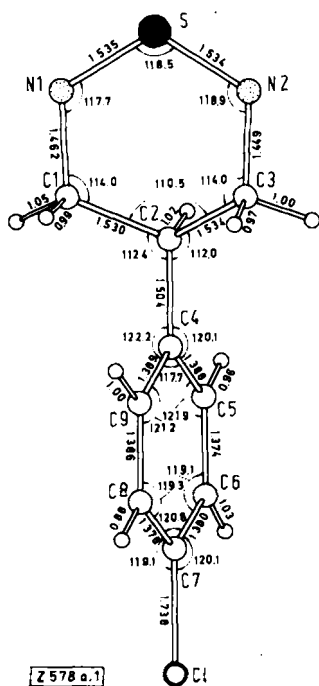


Abb. 1. Molekülstruktur von 4-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-3H-1 λ^4 ,2,6-thiadiazin (I). Die Standardabweichungen variieren bei den Abständen zwischen 0.003 und 0.005 Å (außer C—H: 0.03 bis 0.04 Å), bei den Winkeln zwischen 0.2 und 0.3°.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur. Der die SN_2 -Gruppe enthaltende Ring liegt in einer Halbwannekonformation mit der Spitze an C-2 vor. Der *p*-Chlorphenylrest besetzt an C-2 eine äquatoriale Position und steht fast senkrecht zur besten Ebene durch den heterocyclischen Ring. Die besten Ebenen

durch die koplanaren Atome der beiden Sechsringe bilden einen Winkel von 84° . Das Molekül enthält in guter Näherung eine Spiegelebene senkrecht zum heterocyclischen Ring in der Ebene des *p*-Chlorphenylrings. Ursache der Halbwannekonformation ist die Koplanarität der Schwefeldiimidgruppe mit den Substituenten an den Stickstoffatomen. Die gleiche Konformation wurde inzwischen beim $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4$ -Anion^[3] und bei einem schwefeldiimido-überbrückten Cyclotetraphosphazenen^[4] gefunden, bei denen die SN_2 -Gruppe gleichfalls Teil eines Sechsrings ist.

Die Länge der $\text{S}=\text{N}$ -Doppelbindung beträgt 1.534 Å und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den $\text{S}=\text{N}$ -Abständen in den Vergleichsverbindungen überein. Da die Substituenten an den N-Atomen in (I) keine π -Wechselwirkung mit dem SN_2 -System erlauben, kann man aus der Übereinstimmung folgern, daß die Länge der $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ -Bindung in organischen Schwefeldiimiden von der Natur der Substituenten unabhängig ist, obwohl das reaktive Verhalten der SN_2 -Gruppe einem deutlichen Substituenteneinfluß unterliegt. Auch die Konfiguration an der $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ -Doppelbindung hat keinen Einfluß auf die Bindungslänge.

Der Winkel am Schwefel beträgt 118.5° und kann offenbar nur in engen Grenzen variieren. Bei den offenkettigen Vergleichsverbindungen beträgt er 117° ^[1a] und 115° ^[1b], bei den cyclischen 119° ^[3,4]. Die Stickstoffatome der SN_2 -Gruppe sind sp^2 -hybridisiert, was nicht nur aus den Bindungswinkeln an den N-Atomen (118.3°), sondern auch aus den N—C-Abständen (1.455 Å) hervorgeht. Diese Abstände entsprechen den Werten für N—C-Einfachbindungen des Typs sp^2 - sp^3 . Die Winkel an C-1 und C-3 sind gegenüber einem idealen Tetraederwinkel um 4.5° aufgeweitet.

Die Struktur von (I) spricht gegen eine „Doppel-Ylid“-Struktur^[5] von Schwefeldiimiden.

Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 578a]

CAS-Registry-Nummern:

(I): 60840-53-1.

- [1] a) G. Leandri, V. Busetti, G. Valle u. M. Mummi, Chem. Commun. 1970, 413; b) A. Gieren u. F. Pertlik, Abstracts of the Second European Crystallographic Meeting, Keszthely (Ungarn) 1974, 303.
- [2] Erste Ergebnisse: G. Kresze in C. J. M. Sterling: Organic Sulphur Chemistry. Butterworths, London 1975, S. 65. – Wir danken Professor Kresze und Dr. Wucherpennig für die Substanz. – N. Schönberger, Diplomarbeit, Technische Universität München, März 1970.
- [3] I. Rayment u. H. M. M. Shearer, Acta Crystallogr. Sect. A 31, S 62 (1975); H. M. M. Shearer, persönliche Mitteilung.
- [4] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky u. E. Janßen, Angew. Chem. 88, 853 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).
- [5] A. F. Cameron, I. R. Cameron, M. M. Campbell u. G. Johnson, Acta Crystallogr. Sect. B 32, 1377 (1976).

Die Struktur eines schwefeldiimido-überbrückten Cyclotetraphosphazens

Von Alfred Gieren, Bernhard Dederer, Herbert W. Roesky und Enno Janßen^[*]

Kürzlich wurde über die Synthese eines neuartigen schwefeldiimido-überbrückten Cyclotetraphosphazens berichtet^[1]. Die Verbindung sollte die Konstitution (Ia) besitzen. Eine solche Konstitution bedingte eine nichtebene Anordnung des $\text{P}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{P}$ -Systems und stände im Widerspruch zu

[*] Dr. habil. A. Gieren, Dipl.-Chem. B. Dederer
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried
Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. E. Janßen
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50