

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DIE STRUKTUR VON 3-(DIETHYLAMINO)-2,4-DIPHENYL-1,2,4,3-THIADIAZA-PHOSPHETIDIN-1,1-DIOXID (1)

Ekkehard Fluck^a; Heinz Riffel^a; Horst Richter^b

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität, Stuttgart

To cite this Article Fluck, Ekkehard, Riffel, Heinz and Richter, Horst (1985) 'DIE STRUKTUR VON 3-(DIETHYLAMINO)-2,4-DIPHENYL-1,2,4,3-THIADIAZA-PHOSPHETIDIN-1,1-DIOXID (1)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 24: 3, 273 – 277

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508074238

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508074238>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DIE STRUKTUR VON 3-(DIETHYLAMINO)- 2,4-DIPHENYL-1,2,4,3-THIADIAZA- PHOSPHETIDIN-1,1-DIOXID (1)

EKKEHARD FLUCK, HEINZ RIFFEL und HORST RICHTER

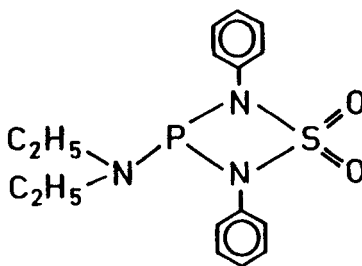
*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, 6000 Frankfurt, und Institut für Anorganische
Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80*

(Received February 12, 1985)

The molecular and crystal structure of the title compound **1** is reported.

EINLEITUNG

In einer früheren Mitteilung beschrieben wir eine allgemein anwendbare Synthesemethode für Thiadiazaphosphetidine.¹ Beim Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von *N,N'*-Diphenylsulfamid und Tris(diethylamino)phosphan entsteht die Titelverbindung **1** in guter Ausbeute. Da sie das erste Thiadiazaphosphetidin mit Phosphor der Koordinationszahl 3 ist, führten wir eine Strukturuntersuchung durch.



1

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Für die kristallographischen Messungen (s. Tabelle I) stand ein Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ mit Tieftemperatureinrichtung ($\sim -130^\circ\text{C}$) zur Verfügung. Die verwendete MoK α -Strahlung wurde durch Reflexion an einem Graphitkristall monochromatisiert. Die Gitterkonstanten wurden aus verfeinerten 2θ -Werten von 25 ausgewählten Reflexen ($21^\circ < 2\theta < 35^\circ$) errechnet. Von 3975 unabhängigen Reflexen, die mit ω -Abtastung gesammelt wurden und im Bereich von $2.5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ lagen, wurden 905 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ als nicht beobachtet gewertet. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturfaktoren erfolgte ohne

TABELLE I
Kristalldaten (bei etwa -130°C)

Summenformel Kristallsystem	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ monoklin	Formelgewicht Raumgruppe	394.42 $\text{P2}_1/\text{n}$
a [pm]	776.5(3)*		
b [pm]	1959.2(7)	β [°]	103.28(3)°
c [pm]	1188.0(4)		
V [pm ³ · 10 ⁶]	1759.0(10)	Z	4
$\rho_{\text{rönt.}}$ [g cm ⁻³]	1.319		
μ [cm ⁻¹] (für MoK α)	3.04		

*In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen, bezogen auf die letzten Dezimalen, an.

Berücksichtigung des Absorptionseinflusses auf übliche Weise. Die Kristallstruktur konnte mit Hilfe von statistischen Methoden (MULTAN²) gelöst werden. Die Bestimmung der Vorzeichen von 446 normalisierten Struktur Faktoren mit $E \geq 1.6$ ergab über eine E-Synthese die Ortsparameter nahezu aller Atome. Die restlichen Atome außer Wasserstoff wurden in Fourier- bzw. auch Differenzfouriersynthesen vorgefunden. Mit isotropen Temperaturfaktoren erzielte man in einer

TABELLE II
Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm²)

Atom	$x/a(\sigma)$	$y/b(\sigma)$	$z/c(\sigma)$	$U(\sigma)$
S	4457(1)	3764(1)	2648(1)	257(3)
P	7544(1)	3302(1)	3726(1)	252(3)
O1	3452(2)	4232(1)	3160(2)	380(12)
O2	3675(2)	3565(1)	1484(1)	398(12)
N1	6552(2)	3974(1)	2828(2)	276(12)
N2	5240(3)	3126(1)	3493(2)	307(13)
N3	8233(3)	3669(1)	4988(2)	284(12)
C1	7273(3)	4497(1)	2264(2)	233(13)
C2	9105(3)	4530(1)	2397(2)	265(14)
C3	9827(3)	5027(1)	1818(2)	329(16)
C4	8754(4)	5500(1)	1120(2)	372(17)
C5	6935(4)	5476(1)	1015(2)	329(15)
C6	6185(3)	4977(1)	1581(2)	273(14)
C7	4269(3)	2642(1)	3972(2)	246(13)
C8	5131(3)	2274(1)	4943(2)	294(14)
C9	4211(4)	1792(1)	5421(2)	340(15)
C10	2425(4)	1677(1)	4951(2)	358(16)
C11	1578(4)	2043(1)	3985(2)	365(17)
C12	2477(3)	2525(1)	3487(2)	311(15)
C13	9752(4)	3344(2)	5790(2)	420(18)
C14	1448(4)	3742(2)	5920(3)	585(24)
C15	7386(4)	4249(1)	5443(2)	347(16)
C16	6234(5)	4031(2)	6247(3)	528(24)

Verfeinerungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate einen R-Wert von $R_1 = 0.102$, mit anisotropen Temperaturfaktoren einen R-Wert von $R_1 = 0.067$.

Bei diesem Stand der Strukturaufklärung wurden die Positionen der Wasserstoffatome berechnet und nach Vergleich mit einer Differenzfouriersynthese in die Strukturfaktorenrechnung einbezogen, in der für die Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren beibehalten wurden, während die Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren erhielten. Die abschließenden R-Werte betragen: $R_1 = 0.042$ ($R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) und $R_2 = 0.039$ ($R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$). Die Berechnungen zur Strukturaufklärung wurden an den Rechenanlagen CDC 6600/CYBER 174 am Rechenzentrum der Universität Stuttgart mit dem Programmsystem X-RAY 76³ durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren wurden die Werte nach Cromer und Mann⁴ verwendet.

In Tabellen II–IV sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung festgehalten.

TABELLE III

Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °)

S–O1	142.8(2)	N2–C7	141.0(3)
S–O2	143.0(2)	C7–C8	139.4(3)
S–N1	164.3(2)	C8–C9	138.2(4)
S–N2	163.0(2)	C9–C10	138.9(4)
		C10–C11	138.5(4)
P–N1	175.7(2)	C11–C12	138.6(4)
P–N2	178.1(2)	C12–C7	139.7(3)
P–N3	163.8(2)		
		N3–C13	147.9(3)
N1–C1	140.9(3)	C13–C14	150.8(5)
C1–C2	139.6(3)	N3–C15	147.7(4)
C2–C3	138.3(4)	C15–C16	151.2(5)
C3–C4	138.8(4)		
C4–C5	139.0(4)		
C5–C6	138.8(4)		
C6–C1	139.3(3)		
O1–S–O2	115.7(1)	S–N1–P	100.0(1)
O1–S–N1	113.9(1)	S–N1–C1	127.6(2)
O1–S–N2	113.1(1)	P–N1–C1	131.8(2)
O2–S–N1	112.5(1)		
O2–S–N2	113.7(1)	S–N2–P	99.6(1)
N1–S–N2	83.9(1)	S–N2–C7	127.3(2)
		P–N2–C7	132.8(2)
N1–P–N2	76.5(1)		
N1–P–N3	103.5(1)	P–N3–C13	116.5(2)
N2–P–N3	109.4(1)	P–N3–C15	126.4(2)
		C13–N3–C15	116.9(2)
N1–C1–C2	119.0(2)	N2–C7–C8	118.8(2)
N1–C1–C6	120.9(2)	N2–C7–C12	121.2(2)
C2–C1–C6	120.1(2)	C8–C7–C12	120.0(2)
C1–C2–C3	119.7(2)	C7–C8–C9	119.9(2)
C2–C3–C4	120.7(3)	C8–C9–C10	120.6(2)
C3–C4–C5	119.3(3)	C9–C10–C11	119.2(3)
C4–C5–C6	120.7(2)	C10–C11–C12	121.2(2)
C5–C6–C1	119.4(2)	C11–C12–C7	119.1(2)
N3–C13–C14	113.1(3)		
N3–C15–C16	113.0(2)		

TABELLE IV

(a) Ausgezeichnete Ebenen und Abstände von diesen Ebenen (in pm)										
Ebene	Atome, welche die Ebene definieren						Weitere Atome			
A	N1	P	N2	S			C1	N3	C7	O1
	0.6	-0.6	0.6	-0.6			-13.1	151.2	14.8	119.1
B	S	O1	O2							
C	N3	P	C13	C15						
	3.5	-1.1	-1.1	-1.2						
D	C1	C2	C3	C4	C5	C6				
	-1.1	1.0	0	-0.8	0.7	0.3				
E	C7	C8	C9	C10	C11	C12				
	0.1	0.2	-0.5	0.4	-0.1	-0.2				
(b) Ausgewählte Winkel zwischen diesen Ebenen (in °)										
A		B		C		D		E		
		89.2		82.7		8.8		17.4		

MOLEKÜLSTRUKTUR

Die Molekülstruktur von **1** zeigt Abbildung 1. Die Atombezeichnungen in der Abbildung entsprechen denjenigen in den Tabellen. Der von den Atomen Phosphor, Schwefel und Stickstoff gebildete Vierring ist eben. Die Bindewinkel des tetrakordinierten Schwefel-Atoms liegen mit Ausnahme des Ringinnenwinkels nahe an idealen Tetraederwinkeln. Während die Ringwinkel an den Stickstoff-Atomen mit den Werten anderer Amino-azaphosphetidine⁵⁻⁷ übereinstimmen, beobachtet man am Phosphor-Atom eine deutliche Zuspitzung des endocyclischen Winkels. Sämtliche Stickstoff-Atome haben eine innerhalb der Fehlergrenzen planare Umgebung.

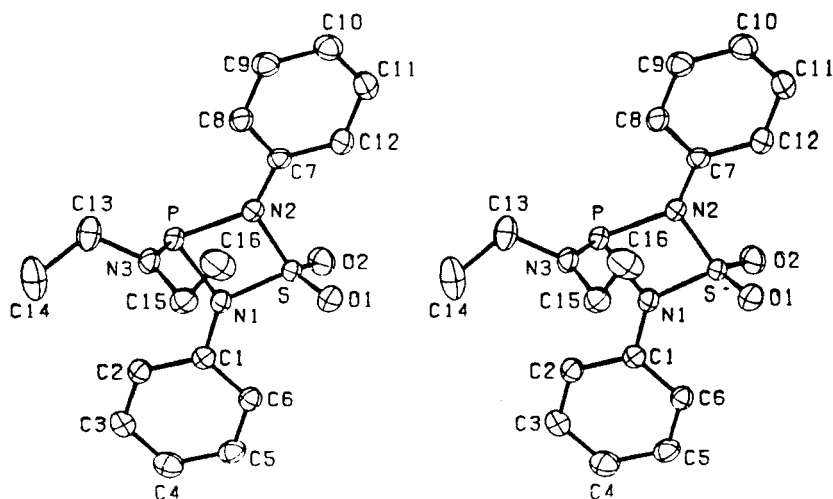


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von $C_{16}H_{20}N_3O_2PS$. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP¹¹ verwendet.

Bei den Bindungslängen ist wiederum wie schon bei den oben angeführten Amino-azaphosphetidinen⁵⁻⁷ der Unterschied zwischen endocyclischer und exocyclischer P^{III} -N-Bindung bemerkenswert. Die P^{III} -N-Ringbindung hat im Mittel dieselbe Länge, wie die üblicherweise als typische Einfachbindung angesehene P-N-Bindung im Anion $H_3N-PO_2^-$ (176.9 pm),⁸ was auf einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter der exocyclischen P^{III} -N-Bindung schließen läßt. Die vorgefundenen S-O- und S-N-Bindungslängen entsprechen völlig denjenigen, die bei ähnlich aufgebauten Ringsystemen⁹⁻¹¹ beobachtet wurden.

Zur weiteren Beschreibung der Molekülgeometrie sind in Tabelle IV durch die Ring- und durch mehrere Koordinationsebenen gelegte Ausgleichsebenen sowie ausgewählte Winkel zwischen diesen zusammengestellt. Abbildung 2 zeigt die Kristallstruktur von **1**.

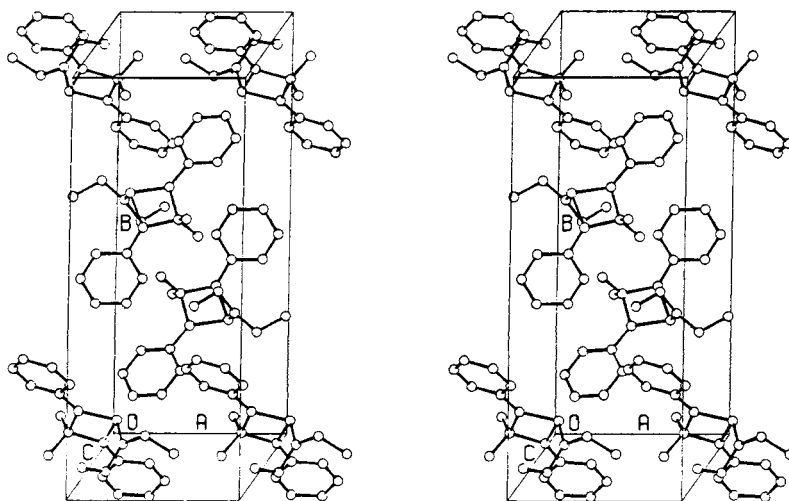


ABBILDUNG 2 Kristallstruktur von $C_{16}H_{20}N_3O_2PS$.

LITERATUR

1. E. Fluck und H. Richter, *Chem. Ber.*, **116**, 610 (1983).
2. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J. P. DeClercq, MULTAN 77, A Program for Automatic Solution of Crystal Structures, University of York, York, England, und Université Louvain-la-Neuve, Belgique (1977).
3. J. M. Stewart (Hrsg.), The X-Ray-System, Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland, USA.
4. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 321 (1968).
5. H. Richter, E. Fluck, H. Riffel und H. Hess, *Z. anorg. allg. Chem.*, **486**, 177 (1982).
6. E. Fluck, H. Richter, H. Riffel und H. Hess, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 87 (1982).
7. W. Schwarz, H. Hess und W. Zeiss, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 723 (1978).
8. D. W. J. Cruikshank, *Acta Crystallogr.*, **17**, 671 (1964).
9. S. Z. Haider, K. M. A. Malik, K. J. Ahmed, H. Hess, H. Riffel und M. B. Hursthouse, *Inorganica Chimica Acta*, **72**, 21 (1983).
10. H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel und H.-J. Korte, *Chem. Ber.*, **201**, 114 (1981).
11. C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1965).