

Acta Cryst. (1975). B31, 2502

Structure Moléculaire du Phénoxy-2 Thiono-2 Diméthyl-5,5 Dioxaphosphorinane-1,3,2

PAR A. GRAND ET J. B. ROBERT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B. P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 28 avril 1975, accepté le 15 mai 1975)

Abstract. $C_{11}H_{15}O_3PS$, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 28.340$ (3), $b = 7.182$ (6), $c = 6.204$ (3) Å, $Z = 4$, F.W. 258.3, $F(000) = 544$, $D_c = 1.239$, $D_m = 1.25$ g cm $^{-3}$.

Introduction. Le phénoxy-2 thiono-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 est préparé par sulfuration directe du phénoxy-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2 (produit commercial Aldrich). Les cristaux sont obtenus par évaporation à partir d'une solution dans le tétrachlorure de carbone. Les paramètres de maille ont été déterminés et affinés en utilisant 43 réflexions obtenues sur des clichés effectués en chambre de focalisation.

L'absence systématique des réflexions $0kl$ ($k+l$ impair), $h0l$ (h impair), $h00$ (h impair), $0k0$ (k impair), $00l$ (l impair) montrent que le groupe d'espace est $Pna2_1$.

Les intensités de 772 réflexions significatives ($6^\circ < 2\theta < 60^\circ$) ont été mesurées par le rayonnement $K\alpha$ du molybdène sur un diffractomètre Hilger-Watts du CNRS de Grenoble. Les réflexions 202, 621, et 031 mesurées périodiquement toutes les 50 réflexions ne montrent aucune décroissance en intensité. Les intensités ont été corrigées par les facteurs de polarisation de Lorentz, mais aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Les phases de 247 réflexions ont été déterminées par une méthode directe de multisolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Des sections de Fourier réalisées à partir de la solution ayant la meilleure figure de mérite ont conduit à une structure raisonnable. Les paramètres ont alors été affinés par une méthode de moindres carrés à l'aide

du programme *ORFLS* (Busing & Levy, 1959). L'affinement final a été effectué dans les conditions suivantes: utilisation de 772 réflexions non nulles; pondération des intensités par la méthode des cinq points (Troughton, 1969); paramètres de position et facteurs de température anisotropes pris sous la forme $\exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})]$ variables pour tous les atomes autres que l'hydrogène. On obtient les facteurs R suivants:

$$R_{\text{pondéré}} = \left(\frac{\sum \omega(F_o - F_c)^2}{\sum \omega F_o^2} \right)^{1/2} = 0,087 \text{ et } R_{\text{non pondéré}} = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} = 0,063.*$$

Les coordonnées cristallographiques des atomes, les paramètres thermiques et les écarts standards correspondants sont donnés dans le Tableau 1. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont portés dans les Tableaux 2 et 3. La numérotation des atomes est montrée sur la Fig. 1. Une vue de la structure est donnée sur la Fig. 2.

Discussion. La détermination structurale présentée dans cette communication rentre dans le cadre d'une étude générale sur la stéréochimie des dioxaphosphorinanes, étude menée en associant des résultats de

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31131: 13 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées cristallographiques des atomes ($\times 10^4$) et paramètres de vibration thermique ($\times 10^4$)

Les écarts standard sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
P	3674 (1)	2879 (4)	7126 (1)	10 (1)	183 (5)	269 (9)	18 (1)	16 (2)	29 (7)
O(1)	3725 (2)	2861 (12)	4611 (14)	11 (1)	256 (18)	272 (26)	-12 (4)	3 (4)	44 (19)
O(3)	3216 (2)	1691 (10)	7633 (13)	12 (1)	296 (22)	239 (30)	-15 (3)	7 (4)	-40 (21)
C(4)	3134 (4)	-16 (15)	6464 (21)	15 (2)	195 (27)	313 (45)	-13 (5)	8 (7)	-23 (23)
C(5)	3151 (4)	307 (19)	4001 (22)	13 (2)	266 (30)	291 (42)	6 (6)	-8 (7)	9 (28)
C(6)	3657 (4)	1138 (18)	3463 (19)	14 (2)	272 (28)	270 (39)	0 (5)	11 (7)	-31 (30)
S	3665 (1)	5296 (4)	8351 (9)	16 (1)	185 (5)	573 (18)	10 (1)	-8 (3)	-79 (8)
C(8)	2773 (4)	1787 (20)	3209 (26)	13 (2)	390 (41)	397 (50)	19 (6)	-17 (8)	6 (41)
C(9)	3098 (5)	-1553 (18)	2811 (28)	21 (2)	296 (34)	489 (60)	4 (7)	-10 (10)	-121 (45)
O(10)	4065 (2)	1496 (10)	8044 (15)	9 (1)	186 (13)	337 (26)	1 (3)	-3 (4)	-22 (17)
C(11)	4541 (3)	2043 (12)	8224 (20)	11 (1)	110 (16)	292 (35)	-4 (4)	-8 (6)	-81 (27)
C(12)	4690 (4)	2932 (16)	9980 (22)	16 (2)	181 (22)	389 (45)	15 (5)	-21 (7)	70 (32)
C(13)	5169 (4)	3360 (17)	10189 (26)	13 (2)	227 (28)	515 (61)	-9 (5)	-12 (8)	-42 (33)
C(14)	5474 (5)	3014 (17)	8518 (26)	16 (2)	184 (25)	497 (65)	7 (5)	-5 (9)	-27 (36)
C(15)	5318 (4)	2120 (18)	6656 (26)	15 (2)	226 (27)	525 (72)	5 (6)	-11 (9)	23 (38)
C(16)	4835 (4)	1632 (15)	6464 (19)	11 (1)	186 (24)	303 (44)	3 (4)	-10 (6)	21 (23)

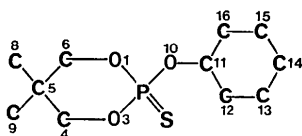


Fig. 1. Numérotation des atomes dans le phénoxy-2 thiono-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2.

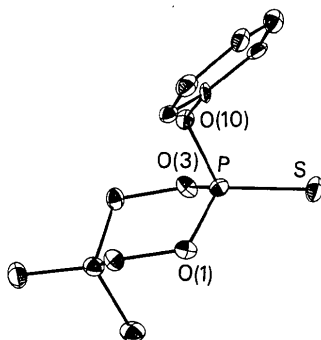


Fig. 2. Vue en perspective du phénoxy-2 diméthyl-2 thiono-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Les écarts standards sont indiqués entre parenthèses et portent sur le dernier chiffre après la virgule.

P—O(1)	1,567 (9)	P—O(3)	1,584 (8)
C(4)—O(3)	1,443 (13)	C(6)—O(1)	1,442 (14)
C(4)—C(5)	1,547 (16)	C(5)—C(6)	1,587 (16)
C(5)—C(8)	1,587 (17)	C(5)—C(9)	1,534 (18)
C(11)—C(12)	1,331 (16)	C(11)—C(16)	1,404 (15)
C(12)—C(13)	1,398 (16)	C(15)—C(16)	1,418 (14)
C(13)—C(14)	1,372 (18)	C(14)—C(15)	1,394 (18)
P—S	1,895 (4)	P—O(10)	1,594 (7)
O(10)—C(11)	1,410 (11)		

Tableau 3. Angles de liaisons (°)

Les écarts standards sont indiqués entre parenthèses et portent sur le dernier chiffre après la virgule.

P—O(1)—C(6)	119,3 (7)	P—O(3)—C(4)	119,1 (7)
O(3)—C(4)—C(5)	111,3 (9)	O(1)—C(6)—C(5)	109,9 (9)
C(4)—C(5)—C(9)	112,7 (10)	C(6)—C(5)—C(8)	108,4 (10)
C(4)—C(5)—C(6)	107,0 (10)	C(8)—C(5)—C(9)	111,6 (12)
C(6)—C(5)—C(9)	107,0 (10)	C(4)—C(5)—C(8)	110,0 (12)
O(1)—P—O(3)	105,6 (4)	S—P—O(10)	115,8 (3)
O(1)—P—O(10)	106,7 (5)	O(3)—P—O(10)	99,4 (4)
O(1)—P—S	114,0 (4)	O(3)—P—S	113,8 (3)
P—O(10)—C(11)	121,4 (7)	C(12)—C(11)—C(16)	123,3 (10)
O(10)—C(11)—C(12)	116,6 (9)	O(10)—C(11)—C(16)	120,1 (10)
C(11)—C(12)—C(13)	119,3 (12)	C(11)—C(16)—C(15)	117,1 (10)
C(12)—C(13)—C(14)	120,1 (12)	C(14)—C(15)—C(16)	119,4 (4)
C(13)—C(14)—C(15)	120,6 (12)		

résonance magnétique nucléaire (^1H , ^{13}C , ^{31}P) et de diffraction aux rayons X (Dutasta, Grand, Robert & Taieb, 1974; Dutasta, Grand & Robert, 1974; Grand, Martin, Robert & Tordjman, 1975). Le but étant d'établir des corrélations entre la stéréochimie de ces molécules (forme du cycle, orientation axiale ou équatoriale des liaisons au niveau du phosphore...) et les paramètres de r.m.n. (déplacements chimiques et constantes de couplage).

Le cycle dioxaphosphorinane adopte une forme chaise, la liaison P=S étant équatoriale. Notons que

dans le composé homologue où le groupement phénoxy a été remplacé par un groupement méthyle la liaison P=S est axiale et que ce changement d'orientation de la liaison P=S avait été prévu en milieu liquide par étude r.m.n. (Dutasta *et al.*, 1974).

La forme du cycle peut être caractérisée par l'angle dièdre des plans des atomes C(4)C(5)C(6) d'une part et O(1)PO(3) d'autre part avec le plan moyen des atomes C(6)O(1)C(4) qui valent respectivement 53,7° et 37,0°. Un tel aplatissement du cycle au niveau du phosphore apparaît comme une caractéristique générale des cycles dioxaphosphorinanes-1,3,2 portant un atome de phosphore tétracoordiné (Clardy, Mosbo & Verkade, 1974).

Un calcul de plan moyen montre que les atomes P, S, O(10), C(5), C(8) et C(9) sont pratiquement coplanaires, les écarts, par rapport au plan moyen défini par ces atomes, étant respectivement de $-0,014$; $0,009$; $0,006$; $-0,021$, $0,005$ et $0,014$ Å. Les distances des autres atomes du cycle à ce plan sont respectivement de $1,264$ (8) [O(1)]; $-1,242$ (7) [O(3)]; $-1,233$ (1) [C(4)]; $1,285$ (1) [C(6)].

Le plan du cycle phényle est incliné de 63,2° sur le plan de pseudosymétrie défini par les atomes P, S, O(10), C(5), C(8) et C(9), et de 84,2° sur le plan des atomes P, O(10) et C(11). Les substituants présentent une disposition décalée autour de la liaison P—O(10) l'angle dièdre défini par les plans des atomes P, S, O(10) et P, O(10), C(11) étant de 45,7°; le noyau phényle se trouve du côté de l'atome O(1) par rapport au plan de 'pseudosymétrie' de la molécule.

Les angles et distances du phénoxy-2 thiono-2 diméthyl-5,5 dioxaphosphorinane étudié ici sont en bon accord avec les valeurs mesurées sur d'autres dioxaphosphorinanes-1,3,2 (Corbridge, 1974) la comparaison la plus intéressante étant à faire avec le phénoxy-2 oxo-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 (Geise 1967).

Nous remercions M J. P. Dutasta qui a préparé le composé étudié ainsi que les cristaux et MM G. Bassi et J. C. Guitel par leur coopération scientifique.

Références

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 59-4-37.
- CLARDY, J. G., MOSBO, J. A. & VERKADE, J. G. (1974). *Phosphorus*, **4**, 151-156.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Chap. 14. Amsterdam: Elsevier.
- DUTASTA, J. P., GRAND, A. & ROBERT, J. B. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 2655-2658.
- DUTASTA, J. P., GRAND, A., ROBERT, J. B. & TAIEB, M. (1974). *Tetrahedron Lett.* pp. 2659-2662.
- GEISE, H. J. (1967). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, pp. 362-370.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GRAND, A., MARTIN, J., ROBERT, J. B. & TORDJMAN, I. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2523-2524.
- TROUGHTON, P. G. H. (1969). Ph. D. Thesis, Imperial College, London.