

1979) but are a little shorter than the typical value of 1.22 Å in *N*-chlorosuccinimide (Brown, 1961) and 1.23 Å in succinimide (Mason, 1961). C(2)–C(3) (1.492, 1.486 Å) and C(4)–C(5) (1.492, 1.483 Å) compare well, and the values are between those for trigonally and tetrahedrally hybridized C atoms. They are in good agreement with 1.492 and 1.493 Å, 1.500 and 1.492 Å found in *N,N'*-dithiosuccinimide, and 1.479 and 1.476 Å in *N*-(*tert*-butyldithio)phthalimide (Mazhar-ul-Haque & Behforouz, 1974, 1979). Such short C–C lengths adjacent to carbonyl groups are quite common (Brown, 1961; Mason, 1961).

The chemically equivalent bond lengths and angles in these three compounds are almost identical as are the torsion angles.

There are no short intermolecular distances (Table 5) and normal van der Waals contacts are observed.

I thank Professor M. Behforouz for providing the crystals, UPM for a research grant, CY/CRSTR/16, and the staff of the Computer Center for their cooperation.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R. & PIPPY, M. E. (1966). NRC crystallographic programs for the IBM 360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BROWN, R. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 711–715.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HORDVIK, A. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1885–1891.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEP II. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MASON, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 720–724.
- MAZHAR-UL-HAQUE & BEHFOROZ, M. (1974). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1459–1462.
- MAZHAR-UL-HAQUE & BEHFOROZ, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 845–848.
- MELLOR, I. P. & NYBURG, S. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1954–1958.
- Molecular Structures and Dimensions* (1972). Vol. A1, p. s2. Utrecht: Oosthoek.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., pp. 224, 228, 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2086–2091

Struktur von 1,1',2''-Tris(trimethylsilyl)thiophosphoryltrihydrazid

VON UDO ENGELHARDT UND HANS-PETER METTER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 21. Dezember 1979; angenommen am 28. Februar 1980)

Abstract

$C_9H_{33}N_6PSSi_3$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.867$ (7), $b = 11.456$ (8), $c = 12.486$ (8) Å, $\alpha = 92.51$ (8), $\beta = 109.55$ (9), $\gamma = 112.48$ (9)°, $Z = 2$, $D_c = 1.143$ Mg m^{-3} ; $R = 0.061$, $R_w = 0.034$. The title compound is a reaction product of thiophosphoryl trichloride with 1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazine. It crystallized from an *n*-pentane solution containing a mixture of isomers. The molecular structure determined shows that two of the three trimethylsilyl groups have migrated to α N atoms. One is found in the original β position. The two trimethylsilyl-substituted α N atoms have a planar configuration, whereas the third α N atom is pyramidal. The angle Si(3)–N(32)–N(31) of 119.4 (5)° indicates an almost planar configuration at the trimethylsilyl-substituted β N atom. The N–N distances in the

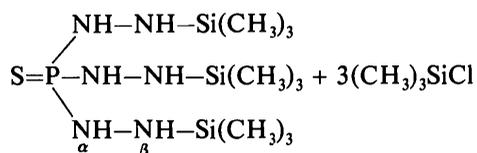
hydrazido groups vary from 1.399 (12) to 1.475 (10) Å. The molecule reveals strong intramolecular steric interactions.

Einleitung

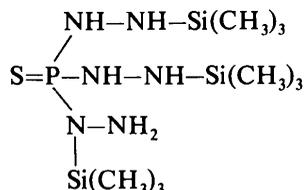
Präparative und NMR-spektroskopische Untersuchungen (Engelhardt, Metter & Steger, 1977) hatten vor einiger Zeit ergeben, dass bei der Umsetzung zwischen Thiophosphoryltrichlorid und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin das erwartete Endprodukt mit drei endständigen Trimethylsilylgruppen nicht in reiner Form entsteht, sondern dass durch Silylgruppenwanderung bei Raumtemperatur in Lösung Isomere gebildet werden, in denen auch α -Stickstoffatome durch Trimethylsilylgruppen substituiert sind.

0567-7408/80/092086-06\$01.00

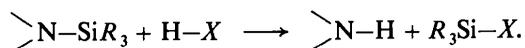
© 1980 International Union of Crystallography



Silylgruppenwanderung



Diese Tendenz der Trimethylsilylgruppen zur Wanderung in die α -Position kann durch die grössere Azidität der Protonen an den α -Stickstoffatomen erklärt werden, da Si-N-Bindungen im allgemeinen bereits durch sehr schwache Säuren gespalten werden:



Eine starke gegenseitige sterische Behinderung mehrerer Trimethylsilylgruppen in α -Stellungen sollte dagegen einer Wanderung in diese Position entgegenwirken. Da aus einer Lösung verschiedener Isomere in *n*-Pentan eine Verbindung bei 253 K in Form geeigneter Kristalle erhalten werden konnte, sollte eine Röntgen-Strukturaufklärung zeigen, welches der vier denkbaren Isomere vorliegt und wie sich die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen auf die Strukturparameter des Moleküls auswirken.

Experimentelles

Einzelne Exemplare der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas in Markröhrchen aus Lindemann-Glas abgefüllt, ein weiteres Röhrchen ebenfalls unter Schutzgas darüberschoben und gemeinsam abgeschmolzen. Gitterkonstanten und Kristallsystem wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelt. Die weiteren röntgenographischen Messungen wurden auf einem DEC PDP 15/40 gesteuerten Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) vorgenommen. Genaue Gitterkonstanten wurden durch die Vermessung hochindizierter Achsenreflexe bestimmt. Im Bereich $5,14 < 2\theta < 44,02^\circ$ wurden die integralen Reflexintensitäten von 2361 kristallographisch un-

abhängigen Reflexen vermessen [θ - 2θ -Abtastung, Abtastbereich $\Delta 2\theta = (1,79 + 0,877 \text{ tg } \theta)^\circ$, Messzeit 30 s pro Grad, Schwächungsfilter bei hohen Intensitäten, Untergrundmessung mit je der halben Messzeit der Intensitätsmessung auf beiden Seiten des Abtastbereichs]. Der für die Messungen verwendete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen $0,31 \times 0,48 \times 0,86 \text{ mm}$ (Kristallvolumen $0,0965 \text{ mm}^3$). Zur Absorptionskorrektur wurde die Kristallgestalt durch zehn Begrenzungsflächen beschrieben (acht Integrationspunkte in jeder Richtung; Programm *ABSCOR*, Burnham, 1966). Die Transmissionsfaktoren lagen bei $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0,385 \text{ mm}^{-1}$ im Bereich $0,855 < A < 0,895$. Eine Absorptionskorrektur für die doppelten Markröhrchen (Wandstärke $0,01 \text{ mm}$) wurde nicht vorgenommen. 822 Reflexe mit $I < 2\sigma_I$ wurden als unbeobachtet eingestuft. Ihnen wurde die Intensität des Messfehlers σ_I zugewiesen ($\sigma_I = \text{statistischer Fehler der Gesamtzählrate} + 0,03I$).

Strukturermittlung

Die statistische Analyse der Verteilung der normalisierten Strukturparameter wies auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe hin ($|E| > 1,0 = 29,4\%$, $|E| > 2,0 = 3,9\%$, $|E| > 2,5 = 0,9\%$). Für die weitere Strukturauflösung wurde deshalb die zentrosymmetrische Raumgruppe *P1* mit zwei Molekülen in der Elementarzelle zugrunde gelegt. Das Phasenproblem liess sich mit Hilfe direkter Methoden lösen (Programm *MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). 248 Reflexe mit $|E| > 1,61$ und insgesamt sechs Reflexe im Startvorzeichensatz lieferten die Positionen aller Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme von vier Methyl-C-Atomen, die durch sukzessive isotrope Verfeinerung der Atomparameter und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden konnten. Das gleiche Verfahren führte in mehreren Stufen auch zur Festlegung der Positionen von 24 der insgesamt 33 Wasserstoffatome. Die restlichen Wasserstofflagen wurden geometrisch ermittelt. Die endgültige Verfeinerung aller Parameter unter Minimalisierung von $\sum_i w_i (|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w_i = \sigma_{F_o}^{-1}$ {Berechnung: $\sigma_{F_o} = K\sigma_I/[2\sqrt{(\text{Lp } I)}K = \text{Skalierungsfaktor}$, $\text{Lp} = \text{Lorentz- und Polarisationskorrekturfaktor}$, $\sigma_I = \text{Fehler der Intensitätsmessung}$ } mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und einem isotropen Temperaturfaktor von $0,0385 \text{ \AA}^2$ für die Wasserstoffatome (mittlerer isotroper Temperaturfaktor aller Atome) führte nach Einführung einer isotropen Extinktionskorrektur ($g = 1,99 \times 10^{-4}$, Larson, 1967) zu einem endgültigen *R*-Wert von $0,061$ ($R_w = 0,034$). Es wurden die Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer & Waber (1965) verwendet. Bei Schwefel, Phosphor und Silizium wurden Real- und Imaginärteil der anomalen Disper-

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und Mittelwert der thermischen Parameter U_{11} , U_{22} und U_{33} mit mittlerer Standardabweichung

\bar{U} (\AA^2) ist mit 10^3 multipliziert.				
	x	y	z	\bar{U}
Nichtwasserstoffatome; Koordinaten $\times 10^4$				
S	1848 (2)	9484 (2)	8739 (2)	55 (2)
P	3464 (2)	9675 (2)	7974 (2)	40 (1)
Si(1)	6832 (3)	12081 (2)	7971 (2)	51 (2)
Si(2)	49 (2)	7867 (2)	5932 (2)	46 (2)
Si(3)	4867 (3)	6672 (2)	8229 (2)	59 (2)
N(11)	4800 (6)	11192 (4)	8077 (4)	49 (4)
N(12)	4022 (8)	12125 (6)	8058 (7)	87 (6)
N(21)	2304 (6)	8931 (4)	6596 (4)	38 (4)
N(22)	3301 (10)	9148 (10)	5902 (8)	70 (6)
N(31)	4955 (6)	9075 (5)	8507 (4)	41 (4)
N(32)	4130 (7)	7742 (5)	8601 (5)	55 (5)
C(11)	7999 (12)	11048 (10)	7948 (10)	96 (11)
C(12)	8227 (17)	13382 (10)	9267 (10)	89 (10)
C(13)	6408 (13)	12771 (9)	6636 (10)	102 (9)
C(21)	-311 (11)	7243 (12)	4465 (10)	85 (9)
C(22)	-554 (13)	6494 (10)	6639 (10)	76 (8)
C(23)	-1406 (11)	8706 (9)	5773 (8)	72 (7)
C(31)	3501 (12)	5156 (8)	8555 (9)	71 (6)
C(32)	4514 (13)	6472 (8)	6665 (8)	83 (7)
C(33)	7262 (12)	7130 (8)	9087 (10)	89 (8)
Wasserstoffatome an Stickstoff gebunden; Koordinaten $\times 10^3$				
H(712)	348 (8)	1212 (6)	862 (5)	
H(812)	293 (7)	1188 (5)	724 (5)	
H(722)	394 (9)	870 (6)	599 (6)	
H(822)	384 (12)	949 (9)	576 (9)	
H(731)	598 (7)	968 (5)	916 (5)	
H(732)	371 (8)	774 (5)	921 (6)	

sion berücksichtigt [f' und f'' aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)]. Alle mit der Strukturermittlung und Verfeinerung zusammenhängenden Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 76 (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976) an den Rechenanlagen CDC Cyber 175 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft Berlin (WRB) und CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin (ZEDAT) durchgeführt. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome der asymmetrischen Einheit* [shift/error im letzten Verfeinerungszyklus: Mittelwert = 0,033; Maximalwert (für den Extinktionskoeffizienten) = 0,42].

* Eine Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturparameter, eine Tabelle der Atomkoordinaten der Wasserstoffatome, eine Tabelle der NH- und CH-Bindungsabstände und der Si-C-H- und H-C-H-Bindungswinkel und eine Tabelle intermolekularer Kontaktabstände sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35243: 18 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Diskussion

Fig. 1 zeigt ein Molekül (asymmetrische Einheit) mit Numerierungsschema. Das Phosphoratom ist tetraedrisch vom Schwefel und den drei α -N-Atomen der Hydrazidogruppen umgeben. Zwei Trimethylsilylgruppen sind an α -N-Atomen, die dritte am β -N-Atom dreier verschiedener Hydrazidogruppen gebunden. Von den vier im Gemisch vorliegenden Isomeren: α, α, α , α, α, β , α, β, β - und β, β, β -, ist bei der Kristallisation demnach eines der beiden in höherer Konzentration vorliegenden mit gemischter Substitution isoliert worden. Die Molekülgestalt wird offensichtlich stark durch die sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen bestimmt. Aufgrund der ebenen Ligandenanordnung um die Atome N(11) und N(21) [Winkelsumme $359,0$ (7) bzw. $359,9$ (7) $^\circ$] kann jeweils entweder die N-Si-Bindung oder die N-N-Bindung einer Hydrazidogruppe in *syn*-Position zur P-S-Bindung stehen. Andere Anordnungen sind wegen der Raumerfüllung der Trimethylsilylgruppen nicht möglich. Beide Möglichkeiten sind im Molekül verwirklicht, wodurch die α -Trimethylsilylgruppen auf entgegengesetzte Seiten des Moleküls ausweichen können. Auch die β -ständige Trimethylsilylgruppe befindet sich so weit wie möglich an der Peripherie des Moleküls. Hier ist das nicht silylierte α -N-Atom pyramidal koordiniert [Winkelsumme 343 (6) $^\circ$, Winkel P-N(31)-N(32) $111,8$ (4) $^\circ$], während das silylierte β -N-Atom wiederum eine nahezu ebene Ligandenanordnung besitzt [Winkelsumme 352 (6) $^\circ$, Winkel N(31)-N(32)-Si(3) $119,4$ (5) $^\circ$] (Tabelle 2). Die Bindungswinkel um das P-Atom

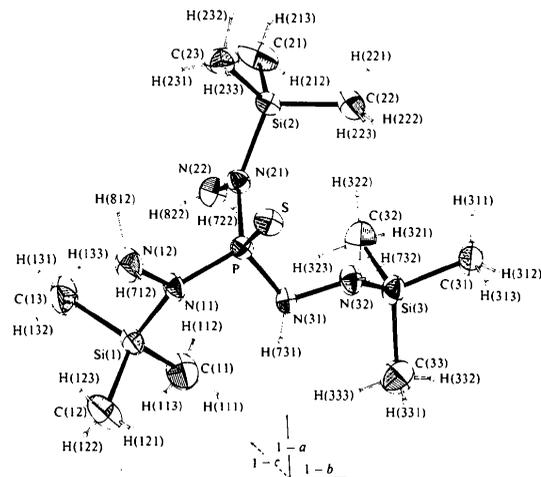


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierung der Atome. Bei H-Atomen gebunden an C-Atome entsprechen die ersten beiden Ziffern der Numerierung des betreffenden C-Atoms. Bei H-Atomen gebunden an N-Atome entsprechen die letzten beiden Ziffern der Numerierung des betreffenden N-Atoms. Die vorgestellten Ziffern 7 bzw. 8 dienen zur Unterscheidung von H-Atomen am gleichen N-Atom. Die Ellipsoide geben die Hauptschwingungsrichtungen der Atome an. Ihre Oberflächen umschließen 30% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind in einer willkürlichen Skala gezeichnet.

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen

P-S	1,925 (4)	Si(1)-C(11)	1,850 (14)
P-N(11)	1,656 (5)	Si(1)-C(12)	1,847 (10)
P-N(21)	1,662 (5)	Si(1)-C(13)	1,862 (12)
P-N(31)	1,676 (6)	Si(2)-C(21)	1,814 (12)
N(11)-N(12)	1,475 (10)	Si(2)-C(22)	1,826 (12)
N(21)-N(22)	1,399 (12)	Si(2)-C(23)	1,850 (13)
N(31)-N(32)	1,450 (8)	Si(3)-C(31)	1,852 (9)
Si(1)-N(11)	1,753 (6)	Si(3)-C(32)	1,861 (10)
Si(2)-N(21)	1,764 (5)	Si(3)-C(33)	1,873 (10)
Si(3)-N(32)	1,706 (8)	Mittelwert (Si-C)	1,848 (17)
S-P-N(11)	113,9 (3)	N(11)-P-N(21)	111,0 (3)
S-P-N(21)	108,5 (2)	N(21)-P-N(31)	106,6 (3)
S-P-N(31)	116,5 (3)	N(31)-P-N(11)	99,9 (3)
P-N(11)-N(12)	115,3 (4)	P-N(21)-N(22)	114,2 (4)
P-N(11)-Si(1)	139,6 (4)	P-N(21)-Si(2)	128,7 (4)
Si(1)-N(11)-N(12)	104,1 (4)	Si(2)-N(21)-N(22)	117,0 (4)
N(11)-N(12)-H(712)	116 (4)	N(21)-N(22)-H(722)	114 (5)
N(11)-N(12)-H(812)	109 (4)	N(21)-N(22)-H(822)	151 (11)
H(712)-N(12)-H(812)	103 (5)	H(722)-N(22)-H(822)	82 (13)
P-N(31)-N(32)	111,8 (4)	Si(3)-N(32)-N(31)	119,4 (5)
P-N(31)-H(731)	112 (4)	N(31)-N(32)-H(732)	107 (4)
N(32)-N(31)-H(731)	119 (4)	Si(3)-N(32)-H(732)	126 (4)
N(11)-Si(1)-C(11)	110,4 (4)	N(21)-Si(2)-C(21)	106,2 (4)
N(11)-Si(1)-C(12)	108,7 (5)	N(21)-Si(2)-C(22)	112,5 (4)
N(11)-Si(1)-C(13)	108,2 (4)	N(21)-Si(2)-C(23)	112,3 (3)
C(11)-Si(1)-C(12)	107,4 (6)	C(21)-Si(2)-C(22)	107,4 (6)
C(12)-Si(1)-C(13)	110,4 (5)	C(22)-Si(2)-C(23)	112,3 (6)
C(13)-Si(1)-C(11)	111,7 (6)	C(23)-Si(2)-C(21)	105,4 (5)
N(32)-Si(3)-C(31)	103,2 (4)	C(31)-Si(3)-C(32)	110,8 (4)
N(32)-Si(3)-C(32)	111,5 (4)	C(32)-Si(3)-C(33)	107,9 (5)
N(32)-Si(3)-C(33)	113,5 (4)	C(33)-Si(3)-C(31)	109,9 (4)

belegen eine deutliche Verzerrung der tetraedrischen Ligandenanordnung. Wie in kürzlich untersuchten Trisamino-phosphinseleniden (Rømming & Songstad, 1979) unterscheiden sich die N-P-N-Winkel sehr stark, wobei der grösste Winkel zwischen Bindungen zu den sp^2 -hybridisierten Atomen N(11) und N(21) liegt. Einer der drei S-P-N-Winkel ist mit $116,5(3)^\circ$ besonders gross. Ähnlich grosse Unterschiede in den Bindungswinkeln um das P-Atom waren auch bei anderen Hyrazinderivaten der Thiophosphorsäure gefunden worden (Engelhardt & Hartl, 1975, 1976; Engelhardt, 1979).

Der P-S-Bindungsabstand liegt mit $1,925(4)$ Å innerhalb des bisher für verwandte Verbindungen beobachteten Bereichs: $1,905(2)$ Å bzw. $1,916(2)$ Å für *trans*- bzw. *cis*-Dithiodihyrazidodimetaphosphorsäurediphenylester (Engelhardt & Hartl, 1975, 1976), $1,939(3)$ Å für Phenoxythiophosphoryldihyrazid (Engelhardt, 1979). Während die beiden P-N-Bindungsabstände zu den silylsubstituierten N-Atomen N(11) und N(21) mit $1,656(5)$ und $1,662(5)$ Å in der Nähe der Werte liegen, wie sie von uns für ringförmige Thiophosphorsäure-Hyrazin-Derivate gefunden wurden: Mittelwert für *cis*- und *trans*-Isomeres $1,656(3)$ Å, ist der Abstand zu N(31) mit $1,676(6)$ Å deutlich grösser. Ähnlich Verhältnisse – zwei kurze und ein langer P-N-Bindungsabstand – wurden bei Amino-phosphinseleniden beobachtet: Tris(morpholino)-phosphinselenid $1,659(2)$, $1,668(2)$ und $1,681(2)$ Å;

Tris(piperidino)phosphinselenid $1,651(1)$, $1,658(1)$ und $1,677(1)$ Å; Tris(dimethylamino)phosphinselenid $1,649(3)$, $1,650(3)$ und $1,678(3)$ Å (Rømming & Songstad, 1979). Für das offenkettige Phenoxythiophosphoryldihyrazid hatten wir dagegen mit $1,636(3)$ und $1,624(3)$ Å kürzere P-N-Bindungsabstände gefunden (Engelhardt, 1979).

Die auffällig grossen Winkel P-N(11)-Si(1) mit $139,6(4)^\circ$ und P-N(21)-Si(2) mit $128,7(4)^\circ$ sind offensichtlich auf sterische Spannungen im Molekül zurückzuführen. Einige Nahkontaktabstände und intramolekulare van-der-Waals-Kontakte sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Trotz dieser grossen Winkel liegen die Nahkontaktabstände $P \cdots Si(1)$ und $P \cdots Si(2)$ nur wenig oberhalb des entsprechenden Mindestnahkontaktabstandes nach Glidewell (1979). Ursache für die grossen Winkel dürften die sehr engen van-der-Waals-Kontakte $Si(1) \cdots N(31)$ bzw. $C(11) \cdots N(31)$ und $S \cdots Si(2)$ sein. Der mit $111,8(4)^\circ$ normale Winkel P-N(31)-N(32) scheint dagegen hauptsächlich durch den Nahkontaktabstand $P \cdots N(32)$ bestimmt zu sein.

Deutliche Unterschiede in den drei N-N-Bindungsabständen sind sicherlich zumindest teilweise ebenfalls auf sterische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zurückzuführen. Der mit $1,475(10)$ Å vergleichsweise grosse Abstand N(11)-N(12) kann durch starke Abstossungskräfte erklärt werden, die ihre Ursache in einem besonders kurzen Nahkontaktabstand $Si(1) \cdots N(12)$ und einem sehr engen van-der-Waals-Kontaktabstand $S \cdots N(12)$ haben (Tabelle 3). In der Umgebung von N(22), wo der Abstand N(21)-N(22) im Erwartungsbereich liegt (man vergleiche z. B. die Zusammenstellungen bei: Veith, 1975; Nöth & Ullmann, 1976a; Engelhardt, 1979), finden sich mit Ausnahme des engen van-der-Waals-Kontakts $C(21) \cdots N(22)$ keine sterischen Hinderungen. Ähnliches gilt für die Umgebung der Stickstoffatome N(31) und N(32) in der β -silylierten Hyrazidogruppe. Neuere Vergleichswerte für N-N-Einfachbindungsabstände: $1,410(1)$ Å für Kohlensäuredihyrazid (Ottersen & Hope, 1979), $1,414(2)$ Å im 3-*tert*-Butyl-5-methyl-2,3-diphenyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (Clegg, Noltemeyer & Sheldrick, 1979), $1,426(4)$ Å im *trans*-3,4-Dihydro-2,3,4-triphenyl-5-(phenyl)methyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-3-oxid (Baccolini, Foresti & Krajewski, 1979), $1,442(2)$ Å im 6,8-Dimethyl-7-phenoxy-3-oxa-1,5,6,8-tetraaza-7-phospha-bicyclo[3.3.1]nonan-7-sulfid (Jaud, Galy, Kraemer, Majoral & Navech, 1979), und sicherlich als Ausnahme in einem gespannten Fünfring $1,495(7)$ Å im 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (Nöth & Ullmann, 1976b).

In der von sterischen Hinderungen weitgehend freien β -silylierten Hyrazidogruppe findet sich der kürzeste Si-N-Bindungsabstand. Er ist mit $1,706(8)$ Å noch deutlich kürzer als der kürzeste Si-N-Abstand im [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan

Tabelle 3. Kurze intramolekulare Kontaktabstände (Å)

NKA: Nahkontaktabstände von Atomen, die an ein gemeinsames drittes Atom gebunden sind; die Vergleichswerte in Klammern sind Mindest-Nahkontaktabstände nach Glidewell (1979); VWA: van-der-Waals-Kontakte; Vergleichswerte in Klammern nach Pauling (1973) bzw. Bondi (1964) (*P* bzw. *B*).

P—N(12)	NKA	2,647 (8) (2,58)	C(13)—N(12)	VWA	3,100 (17) (3,25 <i>B</i>)
Si(1)—N(12)	NKA	2,550 (9) (2,68)	C(11)—N(31)	VWA	3,101 (13) (3,45)*
S—N(12)	VWA	3,233 (8) (3,35 <i>B</i> , <i>P</i>)	Si(1)—N(31)	VWA	3,412 (7) (3,45)*
C(12)—N(12)	VWA	3,193 (15) (3,25 <i>B</i>)	P—Si(1)	NKA	3,199 (5) (3,01)
P—N(22)	NKA	2,575 (11) (2,58)	N(31)—N(22)	VWA	3,109 (11) (3,10 <i>B</i>)
Si(2)—N(22)	NKA	2,704 (10) (2,68)	S—Si(2)	VWA	3,419 (6) (3,70)*
C(21)—N(22)	VWA	2,951 (12) (3,25 <i>B</i>)	S—C(22)	VWA	3,611 (11) (3,50 <i>B</i>)
N(11)—N(22)	VWA	3,045 (12) (3,10 <i>B</i>)	P—Si(2)	NKA	3,088 (7) (3,01)
P—N(32)	NKA	2,591 (7) (2,58)	Si(3)—N(31)	NKA	2,728 (7) (2,68)
S—N(32)	VWA	3,376 (8) (3,35 <i>B</i> , <i>P</i>)	N(21)—N(32)	VWA	3,166 (9) (3,10 <i>B</i>)

* Mit geschätztem van-der-Waals-Radius von 1,90 Å für Si; der von Bondi (1964) für einfach gebundenes Si von 2,10 Å scheint zu hoch.

mit 1,721 (1) Å (Pohl, 1979) oder im Disilazan mit 1,725 (3) Å (Rankin, Robiette, Sheldrick, Sheldrick, Aylett, Ellis & Monaghan, 1969) und im Tetrasilylhydrazin mit 1,731 (4) Å (Glidewell, Rankin, Robiette & Sheldrick, 1970). Vergleichbar kurze oder noch kürzere Si—N-Bindungsabstände wurden bisher nur in silylierten Metallamiden [man vergleiche die bei Veith & Bärnighausen (1974) gegebene Zusammenstellung] und neuerdings in einer Verbindung gefunden, die fluorsubstituierte Silylgruppen enthält: 1,712 (4) und 1,732 (4) Å im *N*-(*tert*-Butylfluorphenylsilyl)-*N*-(difluorphenylsilyl)-2,4,6-trimethylanilin (Jones, 1979). Die beiden Si—N-Bindungsabstände in den α -silylierten Hydrazidogruppen unterscheiden sich untereinander um weniger als die doppelten Standardabweichungen. Sie liegen mit 1,753 (6) und 1,764 (5) Å am unteren Ende des Bereichs, der für andere trimethylsilylsubstituierte Stickstoffverbindungen mit Ausnahme der entsprechenden Metallamide angegeben wird (Veith & Bärnighausen, 1974; Veith, 1975). Neuere Vergleichswerte: 1,820 (2) und 1,823 (2) Å im 2-Trimethylsilyl-1,3,5 λ^4 ,2,4,6-trithiatriazin-1,1-dioxid (Bats & Fuess, 1979), 1,800 (4) Å im (*tert*-Butylimino)[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]phosphan, 1,790 (2), 1,776 (2) und 1,721 (1) Å im [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan und 1,758 (6) Å im 4,4-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphonia-4-aluminatacyclobutan (Pohl, 1979), 1,762 (2) Å im 3-*tert*-Butyl-5-methyl-2,3-diphenyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (Clegg, Noltemeyer & Sheldrick, 1979).

Die Tetraeder um die Siliziumatome sind leicht verzerrt mit einem mittleren Winkel N—Si—C von 109,6 (3,2)° und einem mittleren Winkel C—Si—C von 109,2 (2,2)°. Der Si—C-Bindungsabstand variiert relativ stark und beträgt im Mittel 1,848 (17) Å.

Fig. 2 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Je zwei Moleküle, die über Symmetrie-

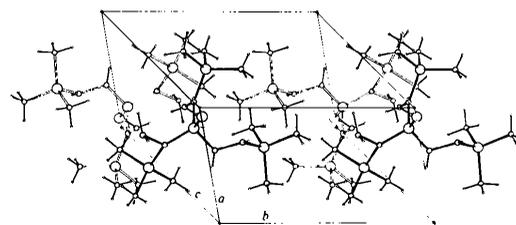


Fig 2. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind nur die nächsten Nachbarn mit den Koordinaten (x, y, z) , $(1-x, 1-y, 1-z)$, $(x, y-1, z)$ und $(1-x, 2-y, 1-z)$ gezeichnet. Die Ebene (001) ist aus der Zeichenebene gedreht und zwar um die *b*-Achse um +47° und um die Achse in der Zeichenebene senkrecht auf *b* (positiv in *a*-Richtung) um +27°.

zentren in $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ verknüpft sind, sind über schwache Wasserstoffbrücken zwischen S und H(731) $(1-x, 2-y, 2-z)$ verbunden, Abstände: S...H(731) 2,54 (5) und S...N(31) 3,462 (8) Å. Im Übrigen ergeben sich Kontakte nur zwischen Methylgruppen untereinander und zwischen Methylgruppen und Schwefel oder β -ständigen NH₂-Gruppen.

Wir danken den Herren Kollegen des Instituts für Kristallographie der Freien Universität Berlin für Unterstützung bei den Messungen und für die Bereitstellung einiger Rechenprogramme. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BACCOLINI, G., FORESTI, E. & KRAJEWSKI, A. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, S. 893–895.
 BATS, J. W. & FUESS, H. (1979). *Acta Cryst.* B35, 692–694.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* 68, 441–451.
 BURNHAM, C. W. (1966). *Am. Mineral.* 51, 159–164.

- CLEGG, W., NOLTEMAYER, M. & SHELDRIK, G. M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2243–2244.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.
- ENGELHARDT, U. (1979). *Acta Cryst.* B35, 3116–3119.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2098–2105.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1133–1138.
- ENGELHARDT, U., METTER, H.-P. & STEGER, L. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 434, 263–270.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GLIDEWELL, C. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, 36, 135–138.
- GLIDEWELL, C., RANKIN, D. W. A., ROBIETTE, A. G. & SHELDRIK, G. M. (1970). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 318–325.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- JAUD, J., GALY, J., KRAEMER, R., MAJORAL, J.-P. & NAVECH, J. (1979). Privatmitteilung.
- JONES, P. G. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1737–1739.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* 23, 664–669.
- NÖTH, H. & ULLMANN, R. (1976a). *Chem. Ber.* 109, 1089–1094.
- NÖTH, H. & ULLMANN, R. (1976b). *Chem. Ber.* 109, 2581–2587.
- OTTERSEN, T. & HOPE, H. (1979). *Acta Cryst.* B35, 373–378.
- PAULING, L. (1973). *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.
- POHL, S. (1979). *Chem. Ber.* 112, 3159–3165.
- RANKIN, D. W. H., ROBIETTE, A. G., SHELDRIK, G. M., SHELDRIK, W. S., AYLETT, B. J., ELLIS, J. A. & MONAGHAN, J. J. (1969). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 1224–1227.
- RØMMING, C. & SONGSTAD, J. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 33, 187–197.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY system – version of March 1976. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- VEITH, M. (1975). *Acta Cryst.* B31, 678–684.
- VEITH, M. & BÄRNIGHAUSEN, H. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1806–1813.

Acta Cryst. (1980). B36, 2091–2094

The Structure of 5 α ,8 α -Dimethyl-4 $\alpha\beta$,5,8,8 $\alpha\beta$ -tetrahydro-1-naphthoquin-4 α -ol*

BY TREVOR J. GREENHOUGH AND JAMES TROTTER

Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1W5

(Received 5 October 1979; accepted 3 March 1980)

Abstract

C₁₂H₁₆O₂, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 17.2650$ (15), $b = 7.1007$ (7), $c = 17.9363$ (22) Å, $\beta = 103.775$ (8)°, $Z = 8$ (two molecules per asymmetric unit), $D_x = 1.20$ Mg m⁻³; $R = 0.034$ for 2024 observed reflections. The conformation of the molecule is twisted with the bridgehead H atoms staggered with a torsion angle of 62 (2)°, and the hydroxyl group pseudo-equatorial to the cyclohexenone moiety. Molecules in the crystal are linked by hydrogen bonds between symmetry-related molecules with O(1)⋯O(4) = 2.809 (2) and 2.815 (3) Å.

Experimental

Recrystallization from petroleum ether afforded large colourless rods from which a fragment of dimensions ca 0.4 × 0.3 × 0.4 mm was cut. A series of precession

photographs provided an initial unit cell, the Laue symmetry $2/m$ and the space group $P2_1/n$. Accurate unit-cell parameters were determined by a least-squares analysis of the setting angles of 25 reflections automatically located and centred on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer ($13^\circ < \theta < 18^\circ$, graphite-monochromated Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å). The intensities were collected with an ω - 2θ scan, $\Delta\omega = (0.7 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, an aperture 4 mm high and $(1.75 + 1.0 \tan \theta)$ mm wide, a prescan acceptance limit of 30σ at $10.06^\circ \text{ min}^{-1}$ and a maximum recording time of 45 s; two backgrounds were counted for a total of half the scan time. Of 3762 recorded intensities out to $\theta = 25^\circ$, 2025 (54%) had $I/\sigma(I) \geq 3$ with $\sigma^2(I) = S + B + (0.04S)^2$ (S being the scan and B the background count; the factor 0.04 was estimated from previous experience). During the data collection three standard reflections were checked periodically and their intensities remained constant to $\pm 1\%$. Lorentz and polarization corrections were applied.

* IUPAC name: 4 α -hydroxy-5 α ,8 α -dimethyl-4 $\alpha\beta$,5,8,8 $\alpha\beta$ -tetrahydro-1(4H)-naphthalenone.

All non-hydrogen atoms were located by direct methods using *MULTAN* (Main, Hull, Lessinger, © 1980 International Union of Crystallography