

and Mr Hilding Karlsson for valuable technical assistance. One of us (J-PL) was the recipient of a travel grant from the Swedish National Research Council and the Centre National de la Recherche Scientifique.

### References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- ALMLÖF, J., KVICK, Å. & THOMAS, J. O. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 3901–3906.
- BATS, J. W., COPPENS, P. & KOETZLE, T. F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 37–45.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- GRIFFIN, J. F. & COPPENS, P. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3496–3505.
- HAREL, M. & HIRSHFELD, F. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 162–172.
- HIRSHFELD, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769–781.
- HIRSHFELD, F. L. (1977). *Isr. J. Chem.* **16**, 226–229.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JÖNSSON, P.-G. & KVICK, Å. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1827–1833.
- KVICK, Å., CANNING, W. M., KOETZLE, T. F. & WILLIAMS, G. J. B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 115–120.
- KVICK, Å. & KOETZLE, T. F. (1980). To be published.
- KVICK, Å., KOETZLE, T. F. & STEVENS, E. D. (1979). *J. Chem. Phys.* **71**, 173–179.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LUNDGREN, J. O. (1979a). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-4-04. Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala, Sweden.
- LUNDGREN, J. O. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 1027–1033.
- LUNDGREN, J. O. & LIMINGA, R. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1023–1027.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 3059–3063

## Struktur von *trans*-3,6-Dimethoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid

VON UDO ENGELHARDT UND GERD DIETER JÜRGENS

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

(Eingegangen am 18. April 1980; angenommen am 21. Juli 1980)

### Abstract

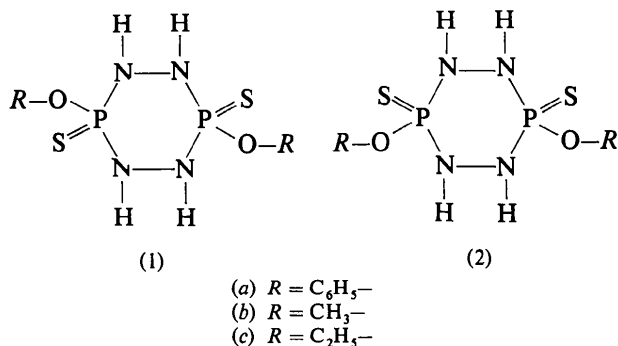
$C_2H_{10}N_4O_2P_2S_2$  is triclinic,  $P\bar{1}$ , with  $a = 6.396$  (2),  $b = 7.987$  (2),  $c = 9.652$  (3) Å,  $\alpha = 89.23$  (10),  $\beta = 86.24$  (10),  $\gamma = 87.92$  (10)°,  $V = 491.7$  (9) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.676$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was solved by direct methods and refined to  $R = 0.068$  ( $R_w = 0.048$ ). The two symmetry-independent centrosymmetric molecules show a flattened chair conformation for the saturated six-membered rings [mean torsional angle of ring bonds 44.2 (1.9)°]. The S atoms are in equatorial, the methoxy groups in axial positions. Mean bond distances: N–N 1.435 (7), P–N 1.663 (8), P–S 1.897 (3), P–O 1.551 (7) and O–C 1.484 (11) Å.

### Einleitung

Bei Strukturuntersuchungen an dem Isomerenpaar *trans*- und *cis*-3,6-Diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid (*trans*- und *cis*-Dithio-

dihydrazidodimetaphosphorsäurediphenylester) (1a) und (2a) hatten wir gefunden, dass das *trans*-Isomere die erwartete Sesselkonformation des gesättigten Phosphor-Stickstoff-Ringsystems besitzt, während das *cis*-Isomere im Kristall in der ungewöhnlichen Twistkonformation vorliegt (Engelhardt & Hartl, 1975a,b, 1976). Inzwischen haben wir auch die entsprechenden Dimethoxy- und Diethoxy-Verbindungen (1b), (2b), (1c) und (2c) und einige N-methylierte Derivate von (1a) und (2a) dargestellt und in fast allen Fällen in die reinen Isomere aufgetrennt (Engelhardt & Jürgens, 1977; Engelhardt & Merrem, 1977; Engelhardt, Merrem & Bauer, 1979; Merrem, Ehehalt & Engelhardt, 1979; Jürgens, 1979). Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen machen sehr wahrscheinlich, dass in Lösung in vielen Fällen jeweils das *cis*-Isomere (2) die Twistkonformation bevorzugt, das *trans*-Isomere (1) dagegen die Sesselkonformation. Diese Ergebnisse sollten sich durch Röntgenstrukturuntersuchungen an einem weiteren Isomerenpaar bestätigen und absichern lassen. Da es erst vor ganz kurzer Zeit gelang, auch

vom *cis*-Isomeren (2*b*) geeignete Einkristalle zu erhalten, kann hier vorerst über die Struktur des *trans*-Isomeren (1*b*) berichtet werden.



### Experimentelles

Ein Isomerengemisch (1*b*)/(2*b*) wurde durch Umsetzung von Methoxythiophosphoryldichlorid mit Hydrazinhydrat in Dioxan als Lösungsmittel dargestellt. Die Abtrennung des *trans*-Isomeren vom leichter löslichen *cis*-Isomeren gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Dioxan und anschließende Umkristallisation aus Chloroform. Geeignete Kristalle wurden durch sehr langsames Eindunsten von Chloroformlösungen erhalten (Engelhardt & Jürgens, 1977). Gitterkonstanten und Kristallsystem wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelt. Da sich die Kristalle im Röntgenstrahl zersetzten, wurden für die Intensitätsmessungen auf einem DEC PDP 15/40 gesteuerten Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Ni-gefilterter  $Cu\ K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54179\text{ \AA}$ ) zwei verschiedene Kristalle verwendet; ungefähre Abmessungen: Kristall 1,  $0,43 \times 0,35 \times 0,098\text{ mm}$ , Kristallvolumen  $0,0128\text{ mm}^3$ ; Kristall 2,  $0,24 \times 0,36 \times 0,049\text{ mm}$ , Kristallvolumen  $0,0039\text{ mm}^3$ . Genaue Gitterkonstanten wurden durch Vermessung hoch indizierter Achsenreflexe bestimmt (Raumtemperatur  $293 \pm 1\text{ K}$ ). In einem Bereich  $9,1 < 2\theta < 129,9^\circ$  wurden die integralen Intensitäten von 1672 kristallographisch unabhängigen Reflexen vermessen [ $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung, Abtastbereich  $\Delta 2\theta = (1,98 + 0,859 \text{ tg } \theta)^\circ$ , Messzeiten zwischen 10 und 30s  $\text{Grad}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Intensität, Schwächungsfilter bei hohen Intensitäten, Untergundmessung mit je der halben Messzeit der Intensitätsmessung auf beiden Seiten des Reflexes]. Zur Kontrolle wurden zwei Standardreferenzreflexe nach je 30 Reflexen vermessen. Nachdem deren Intensität um ca 15% abgenommen hatte, wurde der zweite Kristall verwendet. Eine lineare Korrektur auf der Grundlage der abnehmenden Intensitäten der Referenzreflexe wurde bei allen Reflexintensitäten angebracht. Beide Datensätze wurden getrennt auf Absorption korrigiert (Program *ABSCOR* im Programmsystem *XRAY 76*, Stewart, Machin, Dick-

inson, Ammon, Heck & Flack, 1976); Kristall 1 (Kristall 2): Beschreibung der Kristallgestalt durch 8 (6) Begrenzungsflächen, Transmissionsfaktoren für  $\mu(Cu\ K\alpha) = 7,571\text{ mm}^{-1}$ ,  $0,501\text{ (0,698)} > A > 0,161\text{ (0,272)}$ . Die Angleichung der beiden Datensätze erfolgte durch Skalierung des zweiten Datensatzes anhand doppelt vermessener Reflexintensitäten. 153 Reflexe mit  $I < 2\sigma_I$  wurden als unbeobachtet eingestuft. Ihnen wurde die Intensität des Messfehlers  $\sigma_I$  zugewiesen ( $\sigma_I =$  statistischer Fehler der Gesamtzählrate plus  $0,03I$ ).

### Strukturermittlung

Die statistische Analyse der Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren wies auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe hin ( $|E| > 1,0 = 32,8\%$ ,  $|E| > 2,0 = 4,1\%$ ,  $|E| > 2,5 = 0,8\%$ ). Für die weitere Strukturauflösung wurde deshalb die Raumgruppe  $P\bar{1}$  zugrunde gelegt. Das Phasenproblem liess sich mit Hilfe direkter Methoden lösen (Programm *MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). 280 Reflexe mit  $E > 1,389$  und insgesamt 6 Reflexe im Startvorzeichenansatz lieferten die Positionen aller Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme von N(3) und den beiden Methyl-C-Atomen. Die Verfeinerung der Lageparameter zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren und eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der fehlenden Nichtwasserstoffatome. Nach Verfeinerung der Lageparameter mit anisotropen Temperaturfaktoren konnten die fehlenden Wasserstoffatome zunächst nicht eindeutig lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden deshalb geometrisch ermittelt und zunächst die Lagen der Methylgruppen (mit konstanter  $CH_3$ -Geometrie) verfeinert. In weiteren Verfeinerungszyklen wurden schliesslich die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der C-Atome und zuletzt auch die Parameter der Wasserstoffatome zur Verfeinerung freigegeben. Die abschliessende Verfeinerung aller Parameter unter Minimalisierung von  $\sum_i w_i (|F_{oi}| - |F_{ci}|)^2$  mit  $w = \sigma_{F_{oi}}^{-1}$  (Berechnung:  $\sigma_{F_{oi}} = k\sigma_I / [2(LpI)^{1/2}]$ ; mit  $k =$  Skalierungsfaktor,  $\sigma_I =$  Fehler der Intensitätsmessung,  $Lp =$  Lorentz- und Polarisationskorrekturfaktor) mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome führte zu einem endgültigen  $R$  Wert von  $0,068$  ( $R_w = 0,046$ ); Shift/Error im letzten Verfeinerungszyklus: Mittelwert  $0,054$ ; Maximalwert  $0,56$  für  $x$  von H(13); ohne Wasserstoffatome: Mittelwert  $0,0003$ ; Maximalwert  $0,002$ . Der Versuch zur Einführung einer isotropen Extinktionskorrektur brachte keine Konvergenz des  $g$ -Faktors. Es wurden die Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer & Waber (1965) verwendet. Bei Schwefel und Phosphor wurden Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion berück-

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und Mittelwerte der thermischen Parameter  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{33}$  für Nichtwasserstoffatome bzw. isotrope Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome mit mittleren Standardabweichungen*

Koordinaten der Nichtwasserstoffatome sind  $\times 10^4$ , der Wasserstoffatome  $\times 10^3$ , thermische Parameter ( $\text{Å}^2$ )  $\times 10^3$ .

	x	y	z	$\bar{U}, U$
<b>Molekül I</b>				
P(1)	6385 (3)	8462 (1)	5561 (1)	38 (1)
S(1)	8874 (3)	7105 (1)	5303 (1)	55 (1)
O(1)	4850 (6)	8115 (3)	6845 (3)	49 (2)
C(1)	3991 (11)	6438 (5)	7052 (5)	61 (4)
N(1)	6820 (7)	10458 (4)	5864 (4)	40 (3)
N(2)	4908 (8)	8359 (4)	4221 (4)	43 (3)
H(11)	302 (12)	640 (7)	795 (7)	65 (26)
H(12)	505 (14)	560 (8)	676 (7)	96 (33)
H(13)	519 (17)	631 (10)	788 (10)	180 (49)
H(1)	825 (11)	1093 (6)	550 (6)	54 (23)
H(2)	595 (11)	805 (7)	363 (6)	53 (24)
<b>Molekül II</b>				
P(2)	8592 (3)	8438 (2)	383 (1)	42 (1)
S(2)	5869 (3)	7592 (2)	710 (1)	56 (1)
O(2)	10495 (7)	7192 (4)	369 (3)	65 (3)
C(2)	10940 (11)	6134 (6)	1612 (5)	62 (5)
N(3)	8982 (9)	9238 (4)	-1223 (4)	57 (4)
N(4)	9144 (8)	9856 (5)	1533 (4)	52 (3)
H(21)	898 (16)	751 (9)	211 (9)	166 (37)
H(22)	976 (10)	544 (6)	186 (5)	32 (19)
H(23)	1093 (15)	657 (8)	263 (8)	112 (31)
H(3)	903 (15)	835 (7)	-121 (7)	76 (33)
H(4)	794 (9)	1066 (5)	114 (4)	15 (15)

Tabelle 2. *Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)*

Molekül I		Molekül II	
P(1)–S(1)	1,898 (3)	P(2)–S(2)	1,896 (3)
P(1)–O(1)	1,558 (4)	P(2)–O(2)	1,544 (5)
P(1)–N(1)	1,661 (4)	P(2)–N(3)	1,676 (4)
P(1)–N(2)	1,656 (5)	P(2)–N(4)	1,660 (4)
N(1)–N(2)	1,434 (6)	N(3)–N(4)	1,435 (7)
C(1)–O(1)	1,473 (6)	C(2)–O(2)	1,494 (6)
N(1)–H(1)	1,037 (5)	N(3)–H(3)	0,705 (4)
N(2)–H(2)	0,880 (4)	N(4)–H(4)	1,069 (5)
S(1)–P(1)–O(1)	118,7 (2)	S(2)–P(2)–O(2)	118,5 (2)
S(1)–P(1)–N(1)	113,6 (2)	S(2)–P(2)–N(4)	113,1 (2)
S(1)–P(1)–N(2)	111,7 (2)	S(2)–P(2)–N(3)	112,2 (2)
N(1)–P(1)–N(2)	109,0 (2)	N(3)–P(2)–N(4)	109,4 (2)
N(1)–P(1)–O(1)	98,5 (2)	N(3)–P(2)–O(2)	98,8 (2)
N(2)–P(1)–O(1)	104,1 (2)	N(4)–P(2)–O(2)	103,6 (2)
P(1)–N(1)–N(2) <sup>(i)</sup>	117,5 (3)	P(2)–N(4)–N(3) <sup>(ii)</sup>	116,3 (3)
P(1)–N(2)–N(1) <sup>(i)</sup>	118,3 (3)	P(2)–N(3)–N(4) <sup>(ii)</sup>	117,6 (3)
P(1)–O(1)–C(1)	119,6 (3)	P(2)–O(2)–C(2)	121,4 (3)
P(1)–N(1)–H(1)	118,1 (3)	P(2)–N(3)–H(3)	67,1 (3)
N(2)–N(1)–H(1)	113,5 (3)	N(4) <sup>(ii)</sup> –N(3)–H(3)	120,1 (6)
P(1)–N(2)–H(2)	94,4 (4)	P(2)–N(4)–H(4)	88,2 (3)
N(1)–N(2)–H(2)	133,4 (4)	N(3) <sup>(ii)</sup> –N(4)–H(4)	103,7 (3)

(i)  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ; (ii)  $2 - x, 2 - y, -z$ .

sichtigt [ $f'$  und  $f''$  aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)]. Alle mit der Strukturermittlung und Verfeinerung zusammenhängenden Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY76 (Stewart *et al.*, 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 in den asymmetrischen Hälften der Moleküle I und II. Relevante Bindungsparameter sind in Tabelle 2 angegeben.\*

## Diskussion

Fig. 1 zeigt die Elementarzelle mit den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen I und II. Beide besitzen die Molekülsymmetrie  $\bar{1}$ . Die Ringe liegen in der Sesselkonformation vor. Die Methoxy-Gruppen befinden sich in axialen, die Schwefel-Atome in äquatorialen Positionen. Die geringen Abweichungen der Ringatome von der konstitutionell möglichen Molekülsymmetrie  $2/m$  ( $C_{2h}$ ) sind bei Molekül II etwas grösser. Die Torsionswinkel um die Bindungen in den Ringen sind in beiden Molekülen ähnlich: Molekül I  $P(1)–N(1)–N(2)^i–P(1)^i$   $-45,7$  (4),  $N(2)–P(1)–N(1)–N(2)^i$   $+41,8$  (4) und  $N(1)^i–N(2)–P(1)–N(1)$   $-42,2$  (4)°; Molekül II  $P(2)–N(3)–N(4)^{ii}–P(2)^{ii}$   $-47,4$  (4),  $N(4)–P(2)–N(3)–N(4)^{ii}$   $+44,4$  (5) und  $N(3)^{ii}–N(4)–P(2)–N(3)$   $-43,8$  (5)°. Der Ring in

\* Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome, der C–H-Bindungsabstände, der O–C–H- und H–C–H-Bindungswinkel sowie der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35555: 14 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

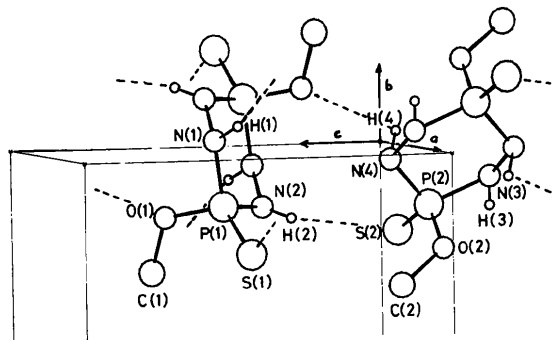


Fig. 1. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle und Nummerierungsschema für die asymmetrischen Einheiten (Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind weggelassen). Die Zeichenebene liegt nahezu parallel zu (100); Verdrehung um  $b$ :  $+20^\circ$ , und um eine Achse in der Zeichenebene senkrecht auf  $b$  (positiv in  $c$ -Richtung):  $-5^\circ$ .

Tabelle 3. Vergleich einiger Strukturparameter von Dihydrasidothiophosphorsäureestern; Abstände (Å), Winkel (°)

	<i>trans</i> -Methoxy (1b)		<i>trans</i> -Phenoxy (1a)	<i>cis</i> -Phenoxy (2a)	Phenoxythiophosphoryldihydrazid
	Molekül I	Molekül II			
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c	C2/c	P $\bar{1}$
Molekülsymmetrie	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	1
Ringkonformation	Sessel	Sessel	Sessel	Twistform	kein Ring
r(N–N)	1,434 (6)	1,435 (7)	1,422 (4)	1,400 (4)	1,428 (2)*
Winkel an N Atomen	117,5 (3)	116,3 (3)	115,6 (2)	116,5 (3)	108 (1)*
r(P–N)	1,661 (4)	1,676 (4)	1,661 (3)	1,662 (4)	1,636 (3)
r(P–N)	1,656 (5)	1,660 (4)	1,656 (3)	1,645 (3)	1,624 (4)
r(P–O)	1,558 (4)	1,544 (5)	1,595 (3)	1,602 (3)	1,609 (3)
r(P–S)	1,898 (3)	1,896 (3)	1,905 (2)	1,916 (2)	1,939 (3)
Summe r(P–X)	6,773 (8)	6,776 (8)	6,817 (6)	6,825 (6)	6,808 (7)

Literatur: (1b) diese Arbeit; (1a) Engelhardt & Hartl (1975b); (2a) Engelhardt & Hartl (1976); Phenoxythiophosphoryldihydrazid, Engelhardt (1979).

\* Mittelwerte aus zwei symmetrieunabhängigen Hydrazidogruppen.

Molekül II ist demnach etwas stärker gewellt. Beide Ringe sind jedoch deutlich weniger gewellt als die Sesselkonformation des Cyclohexans mit Torsionswinkeln im Ring von  $\pm 54,5^\circ$  (Bucourt, 1974). In der Struktur des *trans*-Phenoxy-Derivats (1a) hatten wir seinerzeit eine sehr ähnliche Sesselkonformation gefunden mit den entsprechenden Torsionswinkeln: P–N–N–P  $-47,9$  (5), N–P–N–N  $+41,9$  (5) und N–N–P–N  $-44,5$  (5)° (Engelhardt & Hartl, 1975a, b). Die Tetraeder um die Phosphoratome sind sowohl bei Molekül I als auch bei Molekül II deutlich verzerrt. Auffällig ist, dass trotz der unterschiedlichen Lage der beiden Moleküle in der Elementarzelle die Verzerrung in beiden Molekülen zu nahezu identischen sich entsprechenden Winkeln führt (Tabelle 2). So ist z.B. der Winkel S–P–O jeweils am grössten, einer der Winkel N–P–O am kleinsten, während der Winkel N–P–N im Ring am wenigsten vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Die Bindungswinkel an den im Ring benachbarten Stickstoffatomen unterscheiden sich nicht so stark wie in den früher untersuchten analogen Verbindungen (Tabelle 3).

Die N–N-Bindungsabstände sind in beiden Molekülen innerhalb der Standardabweichungen gleich und um rund 0,01 Å grösser als in der *trans*-Diphenoxy-Verbindung (1a) oder im nicht ringförmigen Phenoxythiophosphoryldihydrazid bzw. um rund 0,03 Å grösser als in der Twistkonformation der *cis*-Diphenoxy-Verbindung (2a) (Tabelle 3). Ein ausführlicher Vergleich mit N–N-Bindungsabständen in anderen Verbindungen ist an anderer Stelle gegeben worden (Engelhardt, 1979; Engelhardt & Metter, 1980). Die übrigen Bindungsabstände entsprechen weitgehend den Erwartungen. Bemerkenswert ist, dass

die P–N-Bindungsabstände innerhalb der konstitutionell und konformativ gleichen Moleküle I und II stärker variieren als zwischen Sessel- und Twistkonformation der Verbindungen (1a) und (2a). Das offenkettige Phenoxythiophosphoryldihydrazid unterscheidet sich mit seinen etwas kürzeren P–N-Abständen deutlich von den Ringverbindungen. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch bei den P–S-Abständen, die von 1,896 (3) bis 1,939 (3) Å variieren. Grosse P–S-Abstände werden offensichtlich durch etwas kürzere Abstände bei den übrigen vom Phosphor ausgehenden Bindungen kompensiert. Die Summe aller Bindungsabstände um die Phosphoratome zeigt trotz der Abweichungen einzelner Bindungsabstände bei den Methoxy-Verbindungen bzw. den Phenoxy-Verbindungen untereinander eine bemerkenswerte Konstanz (Tabelle 3). Zum Vergleich von Bindungsabständen seien noch zwei neuere Untersuchungen an verwandten Verbindungen angeführt: Diethoxythiophosphorylhydrazid als Komplexligand in  $[(C_2H_5O)_2P(S)-NH-NH_2]_4Ni^{II}Br_2$ , Mittelwerte: P–S 1,917 (19), P–N 1,655 (32), P–O 1,570 (19) Å (Casteran-Baumassy, Dagnac & Gleizes, 1979); Tris(trimethylsilyl)thiophosphoryltrihydrazid: P–S 1,925 (4) Å, Mittelwerte: P–N 1,664 (8), N–N 1,441 (32) Å (Engelhardt & Metter, 1980).

Die Moleküle sind in der Elementarzelle in Schichten parallel (010) über schwache Wasserstoffbrücken verknüpft (in Fig. 1 gestrichelt): H(1)···S(1<sup>l</sup>) 2,541 (3) Å mit N(1)···S(1<sup>l</sup>) 3,545 (6) Å; H(2)···S(2) 2,854 (2) Å mit N(2)···S(2) 3,463 (4) Å; H(4)···O(1<sup>ll</sup>) 2,720 (4) Å mit N(4)···O(1<sup>ll</sup>) 3,294 (7) Å [(i) 2 – x, 2 – y, 1 – z; (ii) 1 – x, 2 – y, 1 – z]. Zwischen den Schichten existieren Kontakte im

Wesentlichen über Methylgruppen und Schwefelatome. Der kürzeste S...S-Kontakt ist nur wenig kürzer als die Summe der Van der Waals-Radien nach Pauling (1973) von 3,70 Å: S(1)...S(1<sup>III</sup>) 3,648 (3) Å [(iii) 2 - x, 1 - y, 1 - z].

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

#### Literatur

- BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Bd. 8, S. 159–224. New York: Wiley-Interscience.
- CASTERAN-BAUMASSY, J., DAGNAC, P. & GLEIZES, A. (1979). *J. Chem. Res. (S)*, S. 164–165.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- ENGELHARDT, U. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 3116–3119.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975a). *Angew. Chem.* **87**, 541–542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 554–555.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
- ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. D. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 1259–1262.
- ENGELHARDT, U. & MERREM, H. J. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 1435–1438.
- ENGELHARDT, U., MERREM, H. J. & BAUER, H. (1979). *Chem. Ber.* **112**, 1482–1484.
- ENGELHARDT, U. & METTER, H.-P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2086–2091.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- JÜRGENS, G. D. (1979). *Darstellung von Derivaten des Cyclodi(phosphadiazans) und Konfigurationsuntersuchungen an ihren trans- und cis-Isomeren*, Dissertation Freie Universität Berlin, Berlin.
- MERREM, H. J., EHEHALT, R. & ENGELHARDT, U. (1979). *Chem. Ber.* **112**, 3589–3597.
- PAULING, L. (1973). *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.
- 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.

*Acta Cryst.* (1980), **B36**, 3063–3067

## The Disordered Structure of Cortisol (11 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,21-Trihydroxy-4-pregnene-3,20-dione) and Iodocortisol (11 $\beta$ ,17 $\alpha$ -Dihydroxy-21-iodo-4-pregnene-3,20-dione)

BY E. E. CASTELLANO

*Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, 'Campus' de São Carlos, Caixa Postal 369, CEP 13560, São Carlos (SP), Brazil*

PETER MAIN

*Department of Physics, University of York, York YO1 5DD, England*

AND EDWIN WESTBROOK

*Department of Biophysics and Theoretical Biology, University of Chicago, 920 E 58th Street, Chicago, Illinois 60637, USA*

(Received 4 February 1980; accepted 22 July 1980)

#### Abstract

Cortisol, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, and iodocortisol, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>IO<sub>4</sub>, crystallize in the space group *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> as a disordered system, with an occupation number for iodocortisol of 0.18. Unit-cell parameters are *a* = 6.435 (3), *b* = 15.626 (6), *c* = 18.912 (8) Å, *Z* = 4. The structure was solved from diffractometric data by direct methods and refined isotropically to *R* = 0.125 for 1317 reflections.

0567-7408/80/123063-05\$01.00

The C–I bond distance is 1.97 (1) Å with a C–C–I angle of 126.9 (6)°. The extended structure shows an unusual packing scheme in which all O atoms of iodocortisol are involved in hydrogen bonds.

#### Introduction

During the course of a structural study of the enzyme  $\Delta^5$ -3-ketosteroid isomerase from *P. testosterone*

© 1980 International Union of Crystallography