

References

- BAUER, M. E., KNOBLER, C. M., HORSMA, D. A. & PEREZ, P. (1970). *J. Phys. Chem.* **74**, 4594–4596.
- BEAUMONT, T. G. & DAVID, K. M. C. (1967). *J. Chem. Soc. B*, pp. 1131–1133.
- BODEN, N., DAVIS, P. P., STAM, C. H. & WESSELINK, G. A. (1973). *Mol. Phys.* **25**, 81–86.
- BRENNAN, J. S., BROWN, N. M. D. & SWINTON, F. L. (1974). *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **70**, 1965–1970.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. R. Soc. London*, **247**, 1–21.
- DAHL, T. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 1031–1039.
- DAHL, T. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1569–1575.
- DAHL, T. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 995–1003.
- DUNCAN, W. A., SHERIDAN, J. P. & SWINTON, F. L. (1966). *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1090–1096.
- DUNCAN, W. A. & SWINTON, F. L. (1966). *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1082–1089.
- GILSON, D. F. R. & McDOWELL, C. A. (1966). *Can. J. Chem.* **44**, 945–952.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I, p. 272. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 323, 327–328. Birmingham: Kynoch Press.
- MACKENZIE, G. A., OVERELL, J. S. W. & PAWLEY, G. S. (1979). *Solid State Commun.* **31**, 431–435.
- PATRICK, C. R. & PROSSER, G. S. (1960). *Nature (London)*, **187**, 1021.
- PAWLEY, G. S. (1972). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, edited by W. HOPPE & R. MASON, pp. 1–64. London: Pergamon.
- POTENZA, J. & MASTROPAOLO, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2527–2529.
- RIPMEESTER, J. A., WRIGHT, D. A., FYFE, C. A. & BOYD, R. K. (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1164–1178.
- SMALL, R. W. H. (1979). Private communication.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1972–1975

Struktur von *cis*-1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid

VON UDO ENGELHARDT UND HEINZ VIERTTEL

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

(Eingegangen am 16. November 1981; angenommen am 22. Januar 1982)

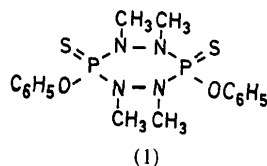
Abstract

C₁₆H₂₂N₄O₂P₂S₂ is orthorhombic, *Pbca*, with $a = 15.655$ (2), $b = 30.984$ (2), $c = 8.780$ (2) Å, $V = 4253.8$ (5) Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.338$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.047$ ($R_w = 0.045$) for 2484 contributing reflections. The heterocycle has a twist conformation; the PNN angles range from 113.7 (3) to 115.1 (4)°, and the NPN angles are 99.6 (2) and 100.7 (2)°. Mean bond distances: P–N 1.655 (6), N–N 1.413 (2), P–S 1.910 (3), P–O 1.595 (1), O–C 1.410 (3) Å.

Einleitung

Bei der Fortsetzung der Arbeiten über anorganische Phosphor-Stickstoff-Ringverbindungen (z.B.: Engelhardt & Jürgens, 1980) ist es jetzt erstmals

gelungen, 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid (1) in grösseren Ausbeuten herzustellen (Bünger, Merrem & Engelhardt, 1982).



Dabei kristallisierte (1) in zwei verschiedenen Kristallformen, bei denen die aufgenommenen NMR-Daten die Vermutung nahelegen, dass es sich um das *cis*- bzw. *trans*-Isomere von (1) handelt. Da sich bei Untersuchung des nichtmethylierten Analogens von (1) (Engelhardt & Hartl, 1975*a,b*, 1976) gezeigt hatte, dass das *cis*-Isomere in der für gesättigte Sechsringe un-

gewöhnlichen Twistform kristallisierte, lag es nahe, auch die Konfigurationsisomeren von (1) röntgenographisch zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird über die Struktur des *cis*-Isomeren von (1) berichtet.

Experimentelles

Geeignete Kristalle liessen sich durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan gewinnen. Die Raumgruppe wurde aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Die Intensitätsmessungen und genaue Gitterkonstantenmessungen wurden auf einem DEC PDP 15/40 gesteuerten Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung vorgenommen ($\lambda = 1,54179 \text{ \AA}$), 2θ von 2,5 bis 60°, 3133 kristallographisch unabhängige Reflexe, θ - 2θ -Abtastung, Abtastbereich $\Delta 2\theta = (1,58 + 0,853 \text{ tg } \theta)^\circ$ Messzeit: 10 bis 30 s Grad $^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität, Schwächungsfilter bei hohen Intensitäten, Untergrundmesszeit = $\frac{1}{2}$ Intensitätsmesszeit, zwei Standardreferenzreflexe wurden nach je 30 Reflexen vermessen. Kristallform: nadelförmig $0,45 \times 0,12 \times 0,09 \text{ mm}$, Kristallvolumen $0,0046 \text{ mm}^3$. Absorptionskorrektur mit neun Begrenzungsflächen. Transmissionsfaktoren A [für $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 3,74 \text{ mm}^{-1}$]: $0,77 > A > 0,56$. Absorptionskorrektur mit dem Programm *ABSCOR* (XRAY 76; Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976). 1274 unbeobachtete Reflexe mit $I < 2\sigma_I$ (σ_I = statistischer Fehler der Gesamtzählrate + 0,03I) wurden bei der Verfeinerung nur berücksichtigt, wenn die berechnete Intensität grösser war als die beobachtete.

Strukturermittlung

Die Struktur wurde mit dem Programm *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) gelöst. Die Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren bestätigte die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pbca*. 18 Atome konnten mit dem Startvorzeichensatz bestimmt werden. Nach Verfeinerung der Atomparameter konnten einer Differenz-Fourier-Synthese die Positionen der restlichen Atome entnommen werden. Eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren und eine anschliessende Differenz-Fourier-Synthese erbrachte die Positionen aller Wasserstoffatome ausser H(241) und H(251). Diese Wasserstoffatome wurden, ausgehend von einer trigonal ebenen Konfiguration am C-Atom im Benzolring, geometrisch positioniert. Die abschliessende Verfeinerung aller Parameter mit anisotropen Temperaturfaktoren bzw. isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome führte nach Einführung einer Gewichtung [$W = A/(4,11 + 7,9 \times 10^{-3}F_o + 8 \times 10^{-5}F_o^2 + \sin \theta)$] mit $A = 1,91$ für

beobachtete und $A = 0,65$ für unbeobachtete Reflexe] zum endgültigen *R*-Wert: 0,047 ($R_w = 0,045$). Ein versuchsweise eingeführter Extinktionskoeffizient konvergierte gegen Null. Bei Schwefel und Phosphor wurde der Realteil der anomalen Dispersion berücksichtigt (f' aus *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Es wurden die Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) bzw. für die Wasserstoffatome nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Die Rechnungen wurden mit dem Programm XRAY 76 (Stewart *et al.*, 1976) an den Rechenanlagen CDC Cyber 175 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft Berlin (WRB) und CDC Cyber 72 der Zentral-einrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin (ZEDAT) durchgeführt. Tabelle 1 enthält die Lageparameter aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die Bindungsabstände und -Winkel sind in Tabelle 2 enthalten.*

* Tabellen der Lageparameter der Wasserstoffatome, der anisotropen Temperaturfaktoren, der Bindungsabstände und Winkel unter Beteiligung der Wasserstoffatome sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36756: 24 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten mit Standardabweichungen und Mittelwerte der thermischen Parameter ($U_{\text{äq}}$ nach Hamilton, 1959)*

Koordinaten sind $\times 10^4$, thermische Parameter $\times 10^3$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äq}}$ (\AA^2)
P(1)	415 (1)	1648 (1)	9774 (2)	58 (1)
P(2)	-387 (1)	871 (1)	7615 (2)	63 (1)
S(1)	192 (1)	2254 (1)	9806 (2)	83 (1)
S(2)	-914 (1)	883 (1)	5649 (2)	90 (1)
N(1)	744 (3)	1468 (1)	8088 (5)	65 (3)
N(2)	623 (3)	1020 (1)	7839 (6)	69 (3)
N(3)	-862 (3)	1191 (1)	8851 (6)	64 (3)
N(4)	-351 (3)	1295 (1)	10121 (5)	68 (3)
O(1)	1071 (2)	1485 (1)	11037 (5)	69 (3)
O(2)	-306 (2)	401 (1)	8345 (4)	75 (3)
C(1)	885 (5)	1732 (2)	6745 (8)	92 (5)
C(2)	1362 (5)	752 (2)	7758 (12)	124 (9)
C(3)	-1589 (4)	1477 (2)	8575 (10)	106 (7)
C(4)	-647 (5)	1144 (2)	11587 (8)	99 (5)
C(11)	1761 (4)	1743 (2)	11511 (7)	62 (4)
C(12)	1669 (4)	1995 (2)	12770 (8)	82 (5)
C(13)	2341 (6)	2239 (2)	13257 (10)	106 (6)
C(14)	3101 (6)	2222 (2)	12520 (13)	110 (8)
C(15)	3189 (4)	1961 (3)	11280 (11)	99 (7)
C(16)	2517 (4)	1717 (2)	10767 (7)	79 (5)
C(21)	-956 (4)	90 (2)	8126 (8)	76 (5)
C(22)	-816 (5)	-234 (2)	7115 (10)	103 (7)
C(23)	-1428 (8)	-548 (3)	6948 (14)	143 (10)
C(24)	-2142 (8)	-540 (3)	7813 (17)	164 (11)
C(25)	-2265 (5)	-207 (3)	8782 (14)	134 (8)
C(26)	-1669 (5)	116 (2)	9001 (11)	105 (7)

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

P(1)—S(1)	1,907 (2)	P(2)—S(2)	1,913 (3)
P(1)—N(1)	1,664 (5)	P(2)—N(2)	1,657 (5)
P(1)—N(4)	1,652 (5)	P(2)—N(3)	1,647 (5)
P(1)—O(1)	1,594 (4)	P(2)—O(2)	1,596 (4)
N(1)—N(2)	1,415 (6)	N(3)—N(4)	1,410 (7)
N(1)—C(1)	1,452 (8)	N(2)—C(2)	1,426 (9)
N(4)—C(4)	1,445 (9)	N(3)—C(3)	1,461 (8)
O(1)—C(11)	1,407 (7)	O(2)—C(21)	1,413 (8)
C(11)—C(12)	1,36 (1)	C(21)—C(22)	1,36 (1)
C(12)—C(13)	1,36 (1)	C(22)—C(23)	1,37 (2)
C(13)—C(14)	1,35 (2)	C(23)—C(24)	1,35 (2)
C(14)—C(15)	1,36 (2)	C(24)—C(25)	1,35 (2)
C(15)—C(16)	1,37 (1)	C(25)—C(26)	1,38 (1)
C(16)—C(11)	1,354 (9)	C(26)—C(21)	1,36 (1)
S(1)—P(1)—O(1)	114,8 (2)	S(2)—P(2)—O(2)	114,5 (2)
S(1)—P(1)—N(1)	113,6 (2)	S(2)—P(2)—N(2)	120,9 (2)
S(1)—P(1)—N(4)	121,0 (2)	S(2)—P(2)—N(3)	112,8 (2)
N(1)—P(1)—N(4)	99,6 (2)	N(2)—P(2)—N(3)	100,7 (2)
N(1)—P(1)—O(1)	108,3 (2)	N(2)—P(2)—O(2)	97,5 (2)
N(4)—P(1)—O(1)	97,4 (2)	N(3)—P(2)—O(2)	108,6 (2)
P(1)—N(1)—C(1)	125,5 (4)	P(2)—N(2)—C(2)	127,3 (4)
P(1)—N(4)—C(4)	127,6 (4)	P(2)—N(3)—C(3)	127,3 (5)
P(1)—N(1)—N(2)	115,1 (4)	P(2)—N(2)—N(1)	114,7 (3)
P(1)—N(4)—N(3)	114,6 (4)	P(2)—N(3)—N(4)	113,7 (3)
N(1)—N(2)—C(2)	117,9 (5)	N(2)—N(1)—C(1)	116,6 (5)
N(4)—N(3)—C(3)	115,8 (5)	N(3)—N(4)—C(4)	116,7 (5)
P(1)—O(1)—C(11)	121,4 (4)	P(2)—O(2)—C(21)	120,6 (4)
O(1)—C(11)—C(12)	119,0 (5)	O(2)—C(21)—C(22)	118,4 (6)
O(1)—C(11)—C(16)	119,6 (5)	O(2)—C(21)—C(26)	118,3 (6)
C(11)—C(12)—C(13)	119,4 (7)	C(21)—C(22)—C(23)	118,7 (8)
C(11)—C(16)—C(14)	118,7 (7)	C(21)—C(26)—C(25)	115,7 (8)
C(12)—C(13)—C(15)	120,4 (8)	C(22)—C(23)—C(24)	120 (1)
C(13)—C(14)—C(15)	119,5 (8)	C(23)—C(24)—C(25)	119 (1)
C(14)—C(15)—C(16)	120,7 (7)	C(24)—C(25)—C(26)	122 (1)
C(16)—C(11)—C(12)	121,2 (6)	C(26)—C(21)—C(22)	123,1 (7)

Diskussion

Fig. 1 zeigt die Gestalt des Moleküls ohne H-Atome mit Nummerierungsschema. Der Ring besitzt Twist-Konformation, die Torsionswinkel um die Bindungen im Ring haben folgende Werte: $P(1)-N(1)-N(2)-P(2) = 70,6 (5)$; $N(1)-N(2)-P(2)-N(3) = -37,6 (5)$; $N(2)-P(2)-N(3)-N(4) = -30,8 (4)$; $P(2)-N(3)-N(4)-P(1) = 74,7 (4)$; $N(3)-N(4)-P(1)-N(1) = -41,2 (4)$; $N(4)-P(1)-N(1)-N(2) = -28,1 (4)^\circ$. Zum Vergleich die Torsionswinkel im Twist-Cyclohexan (Hendrickson, 1967): $62,8$; $-30,1$; $-30,1$; $62,8$; $-30,1$; $-30,1^\circ$. Das Auftreten der Twist-Konformation wurde am Beispiel des nicht-methylierten Analogens von (1) bereits ausführlich diskutiert (Engelhardt & Hartl, 1976); die dort angeführten Gründe lassen sich zwanglos auch auf dieses Ringsystem übertragen. Die Konfiguration um die N-Atome ist nahezu eben, der Abstand der N-Atome von der Ebene der sie umgebenden Nachbarn beträgt für N(1) 0,158 (1), N(2) 0,018 (1), N(3) 0,156 (1) und N(4) 0,088 (1) Å. Die ungewöhnlich grossen P—N—C-Winkel lassen sich durch

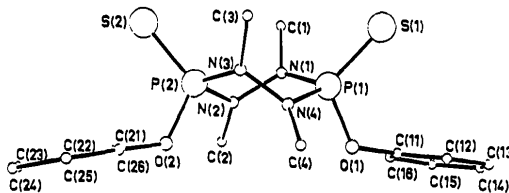


Fig. 1. Gestalt des Moleküls ohne H-Atome mit Nummerierungsschema.

Abstossungskräfte erklären. So betragen z.B. die intramolekularen Van der Waals-Kontakte $C(3)\cdots S(2)$ 3,330 (8) [Van der Waals-Abstand nach Bondi (1964) 3,50 Å]. $C(3)\cdots P(1)$ 3,352 (7) Å [3,50 Å] und $C(3)\cdots C(4)$ 3,199 (11) Å [3,40 Å]. Entsprechend ist die Situation um C(1). Bei C(2) betragen die kurzen Kontaktabstände $C(2)\cdots O(2)$ 2,875 (8) Å [3,22 Å] und $C(2)\cdots C(1)$ 3,248 (10) Å [3,40 Å]. Eben solche Werte findet man für C(4). Die Mittelwerte der N—N-Abstände [1,413 (2) Å] und der P—N-Abstände [1,655 (6) Å] im Ring entsprechen fast genau den bei Twist- und Sesselform der nicht N-methylierten Verbindung gefundenen Werten. Ähnlich gute Übereinstimmungen ergeben sich bei den übrigen Bindungslängen und -winkeln (Engelhardt & Hartl, 1975a,b, 1976). Auch die Summen der Bindungsabstände um die Phosphoratome sind mit 6,817 (8) bzw. 6,814 (8) Å nahezu gleich und passen sehr gut zu den entsprechenden Werten vergleichbarer Verbindungen (Engelhardt & Jürgens, 1980).

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

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BÜNGER, T., MERREM, H. J. & ENGELHARDT, U. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Im Druck.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975b). *Angew. Chem.* **87**, 541–542.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
 ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HENDRICKSON, J. B. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036–7043.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S 213. Birmingham: Kynoch Press.
- 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1975–1980

Neutron Diffraction at 9 K and *ab-initio* Molecular-Orbital Studies of the Molecular Structure of Glyoxime

BY G. A. JEFFREY AND J. R. RUBLE

Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260, USA

AND J. A. POPLÉ

Department of Chemistry, Carnegie–Mellon University, Pittsburgh, PA 15213, USA

(Received 12 November 1981; accepted 2 February 1982)

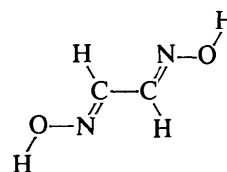
Abstract

The crystal structure of glyoxime, ethanedial dioxime, $C_2H_4N_2O_2$, has been refined using single-crystal neutron diffraction data [$\lambda = 1.0470$ (3) Å] measured at 9 K. The crystal data at 9 K are: $P2_1/c$, $a = 3.745$ (1), $b = 4.398$ (2), $c = 10.852$ (5) Å, $\beta = 92.41$ (3)°, $D_x = 1.638$ Mg m⁻³, $Z = 2$. The final agreement factors for 772 observations were $R(F) = 0.029$, $R(F^2) = 0.027$, $wR(F) = 0.026$, $wR(F^2) = 0.044$, $S = 2.269$. The molecule has crystallographic $\bar{1}$ symmetry and is planar with the exception of the oxime hydrogen atom which is 0.263 (1) Å out of the molecular plane. A rigid-body thermal motion analysis gave a good fit for the non-hydrogen atoms with r.m.s. $\Delta U_{ij} = 0.0004$ Å² and $\sigma(U_{ij}) = 0.0005$ Å². The observed and [corrected] bond lengths (Å) are: C–C 1.4528 (10) [1.455]; C=N 1.2849 (8) [1.288]; N–O 1.3854 (8) [1.388]; C–H 1.0926 (12) [1.107]; O–H 0.9947 (12) [1.010]. *Ab-initio* molecular-orbital calculations were carried out at the Hartree–Fock (HF) STO-3G level on the three most likely minimum-energy conformations of the molecule, two with $\bar{1}$ (C_i) symmetry and one with $2m$ (C_{2v}) symmetry. The conformation observed in the crystal is that of minimum energy calculated for the isolated molecule at rest. The optimized bond lengths, calculated at the HF/3-21G level for the isolated molecule at rest, are: C–C 1.463; C=N 1.258; N–O 1.439; C–H 1.072; O–H 0.967 Å. The larger discrepancies between the

theoretical and experimental values of the bond lengths of -0.030 Å for C=N and $+0.051$ Å for N–O were reduced to -0.012 and $+0.014$ Å when corrections were applied for approximations in the theory, extrapolated from calculations on simple related molecules, and for hydrogen bonding.

Introduction

The crystal structure of glyoxime, $H_2C_2(NO)_2$, was determined by Calleri, Ferraris & Viterbo (1966) by X-rays at room temperature. The molecules have crystallographic $\bar{1}$ symmetry in the *anti-anti-anti* conformation (I). No subsequent experimental or theoretical calculations have been published on this relatively simple molecule. In the present work, a neutron diffraction crystal structure refinement at 9 K is reported. These results are compared with those from *ab-initio* molecular-orbital-geometry optimization for the isolated molecules at rest. This is a continuation of similar comparisons of the experimental and theoretical



(I)