

References

- BEURSKENS, P. T., BOSMAN, W. P., DOESBURG, H. M., GOULD, R. O., VAN DEN HARK, TH. E. M., PRICK, P. A. J., NOORDIK, J. H., BEURSKENS, G. & PARTHASARATHI, V. (1981). *DIRDIF81*. Tech. Rep. 1981/2. Crystallography Laboratory, Toernooiveld, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands.
- GRUBBS, E. J., SCHMIDT, S. P., WANG, C. T., GOODROW, M. H., LEWIS, R. M., DEARDURFF, L. A. & COFFEY, D. (1983). *J. Am. Chem. Soc.* To be published.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WANG, C. T. & GRUBBS, E. J. (1977). *J. Org. Chem.* **42**, 534.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 125–127

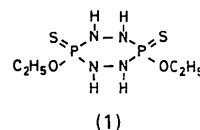
cis-3,6-Diethoxy-1,2,4,5-tetraaza-3,6-diphosphacyclohexan-3,6-disulfid, C₄H₁₄N₄O₂P₂S₂

VON HEINZ VIERTEL UND UDO ENGELHARDT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34/36, D-1000 Berlin 33, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 7. Juli 1983; angenommen am 9. September 1983)

Abstract. $M_r = 276.238$, tetragonal, $P4_2/n$, $a = 11.506$ (2), $c = 9.278$ (1) Å, $V = 1228.3$ (6) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.494$ g cm⁻³, Ni-filtered Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54179$ Å, $\mu = 61.5$ cm⁻¹, $F(000) = 576$, $T = 293$ K, $R = 0.044$ for 1014 contributing reflections. The saturated six-membered inorganic heterocycle has an almost ideal twist conformation with interplanar angles around ring bonds of +63.5 (3) (PNNP), -32.1 (3) and -28.7 (3)° (NPN). The PNN bond angles range from 116.4 (3) to 118.5 (3)°, the NPN angle is 102.6 (2)°. Mean bond distances: P–N 1.643 (4), N–N 1.409 (5), P–S 1.925 (2), P–O 1.579 (3), O–C 1.470 (6) Å.



Einleitung. Schon mehrfach wurde an dieser Stelle über Strukturuntersuchungen an Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen aus unserer Arbeitsgruppe berichtet (z.B. Engelhardt & Viertel, 1982). Sie dienen der Antwort auf die Fragestellung, welchen Einfluss unterschiedliche Substituenten auf die Ringkonformation haben.

Von Jürgens (1979) wurde erstmals ein Weg aufgezeigt, die *cis*- und *trans*-Isomeren der Titelverbindung (1) darzustellen. Es ist uns jetzt gelungen, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Ethanol zu gewinnen. Da sich bei der Untersuchung der analogen Methoxy- und Phenoxy-Verbindungen (Engelhardt & Jürgens, 1980; Engelhardt & Hartl, 1975, 1976) gezeigt hatte, dass die *trans*-Isomeren jeweils in Sesselform vorliegen, ist anzunehmen, dass auch das *trans*-Isomere von (1) Sesselform besitzt. Deshalb wurde von uns vorrangig das *cis*-Isomere untersucht, von dem eine Strukturvoraussage nicht ohne weiteres möglich war.

Experimentelles. Raumgruppe und ungefähre Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Reflexintensitäten und genaue Gitterkonstanten wurden auf einem DEC PDP 15/40 gesteuerten Stoe-Vierkreis-Diffraktometer vermessen; θ von 2,5 bis 64,5°, + h , + k , + l ; 1146 kristallographisch unabhängige Reflexe vermessen; zwei Standardreferenzreflexe nach je 80 Reflexen; Kristall: nadelförmig, *ca.* 0,07 × 0,07 × 0,45 mm, Kristallvolumen 0,0023 mm³; Absorptionskorrektur mit 6 Begrenzungsflächen (Programm *ABSCOR* im Programmsystem *XRAY 76*; Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976); Transmissionsfaktor 0,68 > A > 0,49 (Reflexe 13,0,1 bzw. 0,0,10). 225 Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ = statistischer Fehler der Gesamtzählrate + 0,03I] wurden als unbeobachtet eingestuft und bei der Verfeinerung [Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$] nur berücksichtigt, wenn die berechnete Intensität grösser war als die beobachtete. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm *MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). Nach zuerst isotroper, dann anisotroper Verfeinerung und anschließender Differenz-Fourier-Synthese ergaben sich die Positionen aller Atome. Die abschliessende Verfeinerung (H-Atome nicht mehr verfeinert) mit isotropem Extinktionsfaktor g (Larson, 1967) und Einführung einer Gewichtung [$w = K/(1,1 - 5 \times 10^{-2}F_o + 8 \times 10^{-3} \times$

$F_o^2 - 6 \times 10^{-4} F_o^3 + 2 \sin \theta$) mit $K = 1,6$ für beobachtete und $K = 1,2$ für unbeobachtete Reflexe] führte zum endgültigen R -Wert ($wR = 0,057$; $S = 25,36$; $g = 5,11 \times 10^{-3}$; maximale Restelektronendichte $0,33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Im letzten Verfeinerungszyklus $(\Delta/\sigma)_{\max} < 1\%$. Bei Schwefel und Phosphor wurde der Realteil der anomalen Dispersion berücksichtigt [f' aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)]; Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer & Mann (1968) bzw. für H-Atome nach Stewart, Davidson & Simpson (1965). Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY 76 (Stewart *et al.*, 1976) an den Rechenanlagen CDC Cyber 175 des Grossrechenzentrums für die Wissenschaft, Berlin (WRB) und CDC Cyber 720/835 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin (ZEDAT) durchgeführt.

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter aller Atome, die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 enthalten.* Fig. 1 zeigt die Molekülgestalt mit Numerierungsschema.

Der dem Molekül zugrunde liegende Sechsring besitzt Twist-Konformation, die auch schon bei dem Phenoxy-Analogen von (1) (*A*) und bei dem Tetra(*N*-methyl)-Phenoxy-Analogen von (1) (*B*) gefunden wurde (Engelhardt & Hartl, 1976; bzw. Engelhardt & Viertel, 1982). Die Torsionswinkel um die Bindungen im Ring [P–N–N–P $63,5$ (3); N–P–N–N $-32,1$ (3) und $-28,7$ (3)°] zeigen sehr gute Übereinstimmung mit denen des Moleküls (*A*) ($63,0$; $-33,0$ und $-27,1$ °), während die Torsionswinkel von (*B*) durch die Abstossung der Methylgruppen grössere Werte erreichen [$74,7$ (4); $-41,2$ (4); $-28,1$ (4); $70,6$ (5); $-37,6$ (5) und $-30,8$ (4)°]. Die Substitution der Phenoxy- durch die Ethoxy-Gruppe macht sich in einer Verkürzung der P–O-Bindung [(1) $1,579$ (3); (*A*) $1,602$ (3); (*B*) $1,594$ (4) und $1,596$ (4) Å] und einer länger werdenden P–S-Bindung bemerkbar [(1) $1,925$ (2); (*A*) $1,916$ (2); (*B*) $1,907$ (2) und $1,913$ (3) Å]. Auch die Summe der Bindungsabstände um das Phosphoratom ist entsprechend kleiner. Mit $6,789$ (7) Å liegt dieser Wert aber noch innerhalb der Bandbreite bisher gefundener Werte (Engelhardt & Jürgens, 1980).

Kurze intermolekulare Kontakte zwischen benachbarten Molekülen beschränken sich auf Wasserstoff-Brücken zwischen O(1) und H(1) ($\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, z - \frac{1}{2}$): $2,50$ (9) Å (Summe der Van der Waals-Radien beträgt $2,77$ Å; Bondi, 1964).

* Tabellen der anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38865: 8 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Dank gilt den 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.

Tabelle 1. *Atomparameter* ($U_{\text{äq}}$ und U in Å² × 100)

Die Wasserstoffatome wurden im letzten Cyclus nicht mehr verfeinert, die thermischen Parameter sind der letzten Verfeinerung ($R = 0,045$) entnommen.

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äq}}/U$
P(1)	0,3709 (1)	0,0626 (1)	0,9645 (1)	6,0 (1)
S(1)	0,2795 (1)	0,1244 (1)	1,1205 (1)	8,7 (2)
N(1)	0,4051 (3)	-0,0736 (3)	0,9962 (4)	6,4 (2)
N(2)	0,4974 (3)	0,1210 (3)	0,9256 (3)	6,5 (2)
O(1)	0,3129 (2)	0,0751 (3)	0,8111 (3)	6,8 (2)
C(1)	0,1879 (5)	0,0527 (6)	0,7938 (6)	11,8 (5)
C(2)	0,1478 (4)	0,0977 (6)	0,6622 (7)	11,7 (5)
H(1)	0,389 (4)	-0,104 (5)	1,066 (6)	9 (2)
H(2)	0,509 (4)	0,148 (3)	0,868 (4)	4 (1)
H(11)	0,162 (8)	-0,018 (7)	0,814 (9)	17 (4)
H(12)	0,149 (9)	0,137 (9)	0,859 (9)	19 (3)
H(21)	0,192 (6)	0,166 (7)	0,621 (8)	17 (4)
H(22)	0,152 (9)	0,023 (9)	0,596 (9)	18 (5)
H(23)	0,063 (6)	0,104 (5)	0,668 (6)	11 (2)

Tabelle 2. *Bindungslängen* (Å) und *-winkel* (°) (Standardabweichungen in Klammern)

P(1)–N(1)	1,643 (4)	P(1)–O(1)	1,579 (3)
P(1)–N(2)	1,642 (4)	P(1)–S(1)	1,925 (2)
N(1)–H(1)	0,761 (3)	N(1)–N(2)	1,409 (5)
O(1)–C(1)	1,470 (6)	N(2)–H(2)	0,634 (3)
C(1)–C(2)	1,404 (9)	C(1)–H(11)	0,892 (7)
C(1)–H(12)	1,224 (7)	C(2)–H(21)	1,012 (6)
C(2)–H(22)	1,057 (6)	C(2)–H(23)	0,984 (5)
N(1)–P(1)–O(1)	110,4 (2)	O(1)–C(1)–C(2)	110,6 (5)
N(1)–P(1)–N(2)	102,6 (2)	O(1)–C(1)–H(11)	117,9 (6)
N(1)–P(1)–S(1)	110,3 (1)	O(1)–C(1)–H(12)	99,3 (4)
O(1)–P(1)–N(2)	98,0 (2)	C(2)–C(1)–H(11)	114,1 (6)
O(1)–P(1)–S(1)	114,4 (1)	C(2)–C(1)–H(12)	91,2 (5)
N(2)–P(1)–S(1)	119,9 (1)	H(11)–C(1)–H(12)	120,0 (5)
P(1)–N(1)–H(1)	122,8 (3)	C(1)–C(2)–H(21)	117,0 (5)
P(1)–N(1)–N(2)	118,5 (3)	C(1)–C(2)–H(22)	101,1 (5)
H(1)–N(1)–N(2)	113,9 (4)	C(1)–C(2)–H(23)	108,1 (5)
P(1)–O(1)–C(1)	119,8 (3)	H(21)–C(2)–H(22)	112,7 (6)
P(1)–N(2)–H(2)	125,3 (4)	H(21)–C(2)–H(23)	117,2 (6)
P(1)–N(2)–N(1)	116,4 (3)	H(22)–C(2)–H(23)	97,9 (5)
H(2)–N(2)–N(1)	114,1 (4)		

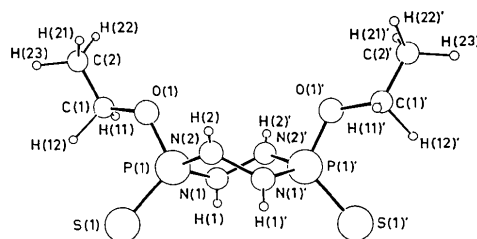


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierung der Atome. Mit Strich versehene Atome sind aus denen der asymmetrischen Einheit durch die zweizählige Achse erzeugt.

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
 ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.
 ENGELHARDT, U. & VIERTEL, H. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975.
 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. (1979). *Darstellung von Derivaten des Cyclo-di(phosphadiazans) und Konfigurationsuntersuchungen an ihren trans- und cis-Isomeren*. Dissertation Freie Universität Berlin.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
 STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., 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. (1984). **C40**, 127–129

Structure of 5-Cinnamoyl-1,3-dimethyl-6-[(2-morpholinoethyl)amino]uracil Hydrochloride, $C_{21}H_{27}N_4O_4^+Cl^-$

BY V. WARIN AND F. BAERT

Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires Associé au CNRS (ERA 465), Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

AND J. L. BERNIER AND J. P. HENICHART

INSERM U16, place de Verdun, 59045 Lille CEDEX, France

(Received 15 March 1983; accepted 12 September 1983)

Abstract. $M_r = 434.92$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 24.635$ (9), $b = 14.463$ (3), $c = 12.147$ (6) Å, $Z = 8$, $V = 4327.9$ Å³, $D_x = 1.33$, $D_m = 1.22$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 1.851$ mm⁻¹, $F(000) = 1832$, $T = 294$ K, final $R = 0.049$ for 1423 observed reflexions. The introduction of a morpholinoethyl group at the N(6) position of 6-amino-5-cinnamoyl-1,3-dimethyluracil in order to increase the solubility has deformed the planarity of the molecule and its length. The disruption of the planarity leads to a higher toxicity of the molecule and overall lower biological activity.

Introduction. In the field of research aimed at providing new antitumour drugs, we have worked on 5-acyl-6-amino-1,3-dimethyluracils (Bernier, Lefebvre, Henichart, Houssin & Lespagnol, 1976). Among these compounds, 6-amino-5-cinnamoyl-1,3-dimethyluracil (NSC 290115) has revealed interesting antileukaemia activity (National Cancer Institute Report, Bethesda, 1980, unpublished results). Unfortunately, owing to a lack of solubility, the pharmacological activity was limited although significant. To increase the solubility and the therapeutic index, we decided to introduce a dialkylaminoalkyl chain at the N(6) position. The structure of this family (NSC 350087) has been determined to establish the structure–activity relationships.

Experimental. Crystals obtained from an ethanol solution, D_m determined by flotation, colourless crystal $0.4 \times 0.5 \times 0.6$ mm, 25 reflexions used for measuring lattice parameters, $2\theta_{\max} = 46^\circ$, h 0 to 22, k 0 to 13, l 0 to 9, 1972 reflexions measured, Philips PW 1100 diffractometer, graphite-monochromated $\text{Cu } K\alpha$ radiation, θ – 2θ scan, invariant scan width of 1.2° , data corrected for Lorentz and polarization effects but not for absorption or extinction, 1423 reflexions with $I > 3\sigma(I)$ used in the analysis; three standard reflexions, intensity variation 2%. Structure solved by direct methods, 300 reflexions with $|E| \geq 1.4$ used in *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978); a Fourier synthesis based on the solution with the highest \sum_2 consistency revealed the complete structure; refinement (on F) carried out by *SHELX76* (Sheldrick, 1976) with anisotropic thermal parameters for the non-hydrogen atoms; H atoms located from a difference synthesis and included in the refinement with the isotropic temperature factor of the carrier atom; scattering factors for the heavy atoms from Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964), for H from Stewart, Davidson & Simpson (1965); refinement converged to $R = 0.049$ (unit weights); peaks and troughs in final difference synthesis did not exceed $\pm 0.25 e \text{ \AA}^{-3}$.