

Fig. 2. A stereoscopic view of the crystal structure, viewed along **b**.

[104.2 (3), 106.0 (2), 113.5 (4) and 110.8 (2)°, and 1.374 (4) Å, respectively].

The displacements of the ring and substituted atoms from the best-fit plane of the guaninium ring show no significant difference from those of the neutral base, atomic fluctuations ranging from -0.10 (2) [C(10)] to 0.013 (9) Å [C(4)] and the dihedral angle between the pyrimidine and imidazole ring moieties being 1.0 (5)°. C(11) has a significantly high thermal parameter ($B_{150} = 33.86$ Å²), probably due to the relatively loose crystal packing in the vicinity of this atom, and lies approximately perpendicular to the ring [torsion angles C(4)–N(9)–C(10)–C(11) and C(8)–N(9)–C(10)–C(11) 95 (3) and -93 (3)°, respectively].

The crystal packing, as viewed down **b**, is shown in Fig. 2. A feature of the packing is the layer formation consisting of the prominent base stacking. It is not clear at present whether or not this extensive overlapping results from the N(7) methylation. The stacking mode is shown in Fig. 3. The interplanar spacing between the centrosymmetrically related (and therefore parallel-arranged) rings is 3.43 Å for the upper pair and 3.39 Å for the lower, which is very close to the normal van der

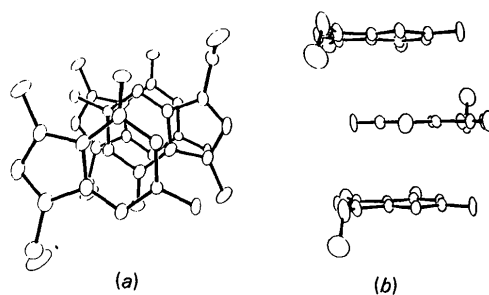


Fig. 3. Extensive overlapping mode of the neighbouring MEG molecules, viewed (a) perpendicular and (b) parallel to the central guaninium ring.

Waals separation distance (3.4 Å). In addition to three possible hydrogen bonds [N(2)(x,y,z)...O(1)S(x,y,z) = 2.78 (1) Å, N(2)(x,y,z)...I($x, 0.5-y, 0.5+z$) = 3.511 (8) Å and C(8)(x,y,z)...O(1)S($1+x,y,z$) = 3.10 (1) Å], these stacking layers are stabilized by Coulombic [I(x,y,z)...C(7)($-1+x, 0.5-y, -0.5+z$) = 3.96 (1) Å, ...N(1)($x, 0.5-y, -0.5+z$) = 3.650 (7) Å and ...C(8)($2-x, -0.5+y, 1.5-z$) = 3.78 (1) Å] and van der Waals contact forces.

References

- BROOKES, P. & LAWLEY, P. D. (1964). *J. Cell. Comp. Physiol.* **64**, Suppl. 1, 111–128.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 JONES, J. W. & ROBINS, R. K. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 193–201.
 SHATKIN, A. J. (1976). *Cell*, **9**, 645–653.
 SPRATT, B. G. & STROMINGER, J. L. (1976). *J. Bacteriol.* **127**, 660–663.
 TAMURA, T., IMAE, Y. & STROMINGER, J. L. (1976). *J. Biol. Chem.* **251**, 414–423.
 TAYLOR, R. & KENNARD, O. (1982). *J. Mol. Struct.* **78**, 1–28.
The Universal Crystallographic Computing System (1979). The Computing Center, Osaka Univ.
 WEBER, L. A., HICKEY, E. D., NUSS, D. L. & BAGLIONI, C. (1977). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 3254–3258.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 441–445

Bis(hexahydro-1-pyridazinyl)thiophosphorsäure-*O*-phenylester, C₁₄H₂₃N₄OPS

VON UDO ENGELHARDT UND BRIGITTE STROMBURG

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

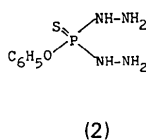
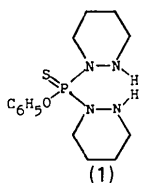
(Eingegangen am 12. August 1983; angenommen am 8. November 1983)

Abstract. $M_r = 326.403$. Crystallizes from *n*-hexane in two modifications. (A): orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 15.877$ (2), $b = 11.843$ (2), $c = 8.923$ (1) Å, $V = 1677.8$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.292$ g cm⁻³, $F(000) = 696$, $\mu = 25.89$ cm⁻¹, $R = 0.033$ for 1595 unique contribut-

ing reflections. (B): triclinic, $P\bar{1}$, $a = 15.551$ (2), $b = 8.768$ (1), $c = 6.446$ (1) Å, $\alpha = 93.63$ (2), $\beta = 104.40$ (2), $\gamma = 95.52$ (1)°, $V = 843.9$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.284$ g cm⁻³, $F(000) = 348$, $\mu = 25.73$ cm⁻¹, $R = 0.034$ for 2713 unique contributing reflections. For

both structures: Ni-filtered Cu $K\alpha$, $\lambda = 1.54179 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ K}$. Bond distances and angles as well as torsion angles around bonds (conformation) in (A) are almost identical to those in (B) (comparing one of the two enantiomers). The hexahydropyridazine rings have slightly distorted chair conformations with mean N—N distances of $1.437(4) \text{ \AA}$ and mean torsion angles for ring bonds of $56(4)^\circ$. Other mean bond distances: P—S $1.930(1)$, P—N $1.665(1)$ and $1.646(3)$, P—O $1.603(2)$, O—C 1.393 and N—C $1.465(3) \text{ \AA}$. The title compound was synthesized in the authors' laboratory as a bifunctional starting material for reactions yielding inorganic heterocycles.

Einleitung. Die Struktur der Titelverbindung (1), die in unserem Labor als Ausgangssubstanz für Ringsynthesen aus Phenoxythiophosphoryldichlorid und Hexahydropyridazin erstmals hergestellt worden ist (Engelhardt & Stromburg, 1983), interessiert im Zusammenhang mit bekannten Strukturen von cyclischen und nichtcyclischen Hydrazinderivaten (Konformation um die N—N-Einfachbindung) und speziell von Phosphorsäure- und Thiophosphorsäuredihydraziden, die seit einiger Zeit von uns untersucht werden. So liegen z.B. gesättigte anorganische Sechsringe mit Hydrazineinheiten als Ringbaustein unter bestimmten Voraussetzungen in der ungewöhnlichen Twist-Konformation vor, was zu relativ grossen Torsionswinkel um die N—N-Bindungen führt (Viertel & Engelhardt, 1984; Engelhardt, Bünger & Viertel, 1983; Engelhardt & Viertel, 1982a, b; Engelhardt & Hartl, 1976). Demgegenüber wurde in entsprechenden gesättigten organischen Heterocyclen, z.B. Hexahydropyridazin oder Hexahydrotetrazinen bisher stets die klassische Sesselkonformation gefunden (Katritzky, Baker, Camalli, Spagna & Vaciago, 1980; Spagna & Vaciago, 1978; Nelsen, Hollinsed & Calabrese, 1977; Ansell & Erickson, 1975). (1) enthält beide Strukturelemente, d.h. es ist ein allerdings nichtcyclisches Dihydrazid des Thiophosphorsäure-O-phenylesters, und die Hydrazineinheiten sind gleichzeitig Bestandteil von Hexahydropyridazinringen. Insbesondere war im Vergleich mit dem früher von uns untersuchten am Stickstoff unsubstituierten Dihydrazidothiophosphorsäure-O-phenylester (2) (Engelhardt, 1979) die Frage interessant, ob die zu erwartende teilweise oder vollständige Einebnung der Bindungssphäre der zum Phosphor benachbarten N-Atome zu Besonderheiten in der Konformation der Hexahydropyridazinringe führen würde.



Experimentelles. Aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen von (1) fallen beim Abkühlen zunächst farblose Kristalle aus, die den Habitus verzerrter Oktaeder besitzen [Smp. 336 K , (A)]. Unter der Mutterlauge wandeln sich diese Kristalle langsam in eine stabilere Modifikation um, langgestreckte Plättchen [Smp. 341 K , (B)]. Beide Formen zeigen in Lösung identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Diese und weitere spektroskopische Daten sind im Einklang mit der Konstitution (1). Raumgruppen und ungefähre Gitterkonstanten aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen; genaue Gitterkonstanten aus hochindizierten Achsenreflexen und Intensitätsmessungen auf einem DEC PDP15/40 gesteuerten Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (θ - 2θ -Abtastung), zwei Standardreflexe nach je 80 Intensitätsmessungen, Bereich $+h, +k, +l$; (A) [(B)]: $\sin\theta/\lambda(\text{max.})$ $0,5829$ [$0,5853$], $\sin\theta/\lambda(\text{min.})$ $0,0527$ [$0,0334$] \AA^{-1} , 1618 [2811] kristallographisch unabhängige Reflexe vermessen, Kristallabmessungen $0,4 \times 0,5 \times 0,6$ [$0,15 \times 0,28 \times 0,7$] mm, $V = 0,12$ [$0,027$] mm^3 , Absorptionskorrektur mit dem Programm *ABSCOR* (Programmsystem *XRAY76*; Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976), Beschreibung der Kristallformen durch 9 [6] Begrenzungsflächen, Transmissionsfaktoren $0,45 > A > 0,35$ [$0,70 > A > 0,45$] (Reflexe 110 bzw. 9,12,0 [$17,1,0$ bzw. $\bar{7}\bar{1}\bar{7}$]), 50 [263] Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$ 'unbeobachtet', bei der Verfeinerung nur berücksichtigt, wenn $F_c > F_o$. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm *MULTAN*, Germain, Main & Woolfson, 1971). Die Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren bestätigten für (A) die azentrische Raumgruppe und wiesen für (B) auf die zentrosymmetrische Raumgruppe hin. Bis auf 2 [1] ergaben sich alle Atomlagen (ausser H-Atome) aus den Startätzen, die fehlenden einschliesslich der an C gebundenen H-Atome wurden geometrisch ermittelt; Positionen der an N gebundenen H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthesen nach Verfeinerung der übrigen Atome; der Verfeinerung lagen die F -Werte zugrunde. Für (A) führte die abschliessende Verfeinerung aller Parameter mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop) mit $w = 311/(340,3 - 9,76F_o + 0,814F_o^2)$ und mit verfeinertem Extinktionsfaktor $g = 1,6(3) \times 10^{-3}$ (Larson, 1967) zunächst zu $R = 0,043$, $wR = 0,053$; Real- und Imaginärteil der anomalen Dispersion für S und P aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Die entsprechende Verfeinerung des enantiomeren Moleküls mit den Koordinaten $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$ [zur Positionierung in der Elementarzelle aus $1-(\frac{1}{2}+x), 1-(\frac{1}{2}-y), 1-(-z)$] mit $w = K/(177,96 - 17,65F_o + 1,47F_o^2)$ und $K = 125,0$ für 'beobachtete' und $K = 90,0$ für 'unbeobachtete' Reflexe, $g = 3,1(2) \times 10^{-3}$, ergab den angegebenen, deutlich besseren R -Wert, $wR = 0,044$. Für Struktur (B) führte die abschliessende Verfeinerung mit $w = K/(179,0 - 27,01F_o + 2,25F_o^2)$ und $K = 102,0$ für

'beobachtete' und $K = 70,0$ für 'unbeobachtete' Reflexe, $g = 1,3 (1) \times 10^{-3}$, zum angegebenen R -Wert, $wR = 0,046$; Realteil der anomalen Dispersion für S und P berücksichtigt. Maximale Δ/σ im letzten Verfeinerungszyklus für (A) [(B)] kleiner als 0,1 [0,2]; Restelektronendichtemaxima für beide Strukturen kleiner als $0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; Atomformfaktoren für die neutralen Atome nach Cromer & Mann (1968), für H nach Stewart, Davidson & Simpson (1965); Programmsystem XRAY76 (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne H-Atome). Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 enthalten.*

* Eine vollständige Tabelle der Bindungsabstände und -winkel, Tabellen der Lageparameter der Wasserstoffatome, der Bindungsabstände und -winkel unter Beteiligung von Wasserstoffatomen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39011: 27 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Relative Atomkoordinaten und Mittelwerte der thermischen Parameter ($U_{\text{äq}}$ nach Hamilton, 1959) mit Standardabweichungen (Koordinaten $\times 10^4$, thermische Parameter $\text{Å}^2 \times 10^3$)*

Molekül (A)	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P(1)	4228 (1)	5719 (1)	7894 (1)	48 (1)
S(1)	4981 (1)	6189 (1)	6317 (1)	69 (1)
O(1)	3661 (1)	6725 (2)	8545 (2)	53 (1)
N(1)	3574 (2)	4723 (2)	7356 (3)	52 (1)
N(2)	3008 (2)	4368 (2)	8524 (3)	63 (1)
N(3)	4633 (2)	5327 (2)	9536 (3)	56 (1)
N(4)	4815 (2)	4143 (2)	9602 (3)	60 (1)
C(1)	3289 (2)	7574 (2)	7695 (3)	49 (2)
C(2)	3509 (2)	8668 (2)	8027 (4)	59 (2)
C(3)	3101 (2)	9536 (3)	7309 (5)	70 (2)
C(4)	2493 (2)	9323 (3)	6279 (5)	73 (2)
C(5)	2275 (2)	8217 (3)	5939 (4)	76 (2)
C(6)	2672 (2)	7334 (3)	6666 (4)	67 (2)
C(7)	2235 (2)	3919 (3)	7839 (5)	79 (2)
C(8)	2410 (3)	2957 (3)	6763 (6)	90 (3)
C(9)	3041 (3)	3333 (3)	5594 (5)	82 (2)
C(10)	3820 (2)	3819 (3)	6319 (4)	69 (2)
C(11)	4834 (3)	3803 (3)	11178 (4)	76 (2)
C(12)	5451 (3)	4476 (4)	12111 (4)	79 (2)
C(13)	5270 (3)	5718 (3)	11953 (4)	76 (2)
C(14)	5238 (2)	6054 (3)	10315 (4)	68 (2)
Molekül (B)	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P(1)	2041 (1)	5066 (1)	9995 (1)	41 (1)
S(1)	1269 (1)	3643 (1)	11078 (1)	61 (1)
O(1)	2413 (1)	4329 (1)	8099 (2)	49 (1)
N(1)	2938 (1)	5839 (2)	11844 (2)	42 (1)
N(2)	3503 (1)	6890 (2)	11006 (3)	55 (1)
N(3)	1591 (1)	6507 (2)	8726 (2)	45 (1)
N(4)	1361 (1)	7521 (1)	10307 (3)	59 (1)
C(1)	2787 (1)	2944 (2)	8138 (3)	46 (1)
C(2)	3307 (1)	2458 (2)	9972 (3)	53 (1)
C(3)	3681 (1)	1092 (2)	9840 (4)	61 (1)
C(4)	3535 (2)	237 (2)	7920 (4)	74 (2)
C(5)	3019 (2)	740 (3)	6089 (4)	81 (2)
C(6)	2634 (2)	2091 (2)	6185 (3)	63 (1)
C(7)	4430 (1)	6909 (3)	12257 (4)	67 (1)
C(8)	4558 (1)	7248 (3)	14647 (4)	68 (1)
C(9)	3910 (2)	6204 (3)	15456 (3)	62 (1)
C(10)	2965 (1)	6192 (2)	14110 (3)	51 (1)
C(11)	1265 (2)	9027 (2)	9486 (4)	68 (1)
C(12)	592 (2)	8956 (3)	7327 (4)	73 (1)
C(13)	778 (2)	7765 (3)	5734 (4)	71 (1)
C(14)	903 (1)	6241 (2)	6691 (3)	54 (1)

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

	(A)	(B)	(A)	(B)	
P(1)–S(1)	1,929 (1)	1,930 (1)	N(1)–N(2)	1,438 (4)	1,434 (2)
P(1)–O(1)	1,602 (2)	1,603 (1)	N(3)–N(4)	1,433 (3)	1,444 (2)
P(1)–N(1)	1,643 (3)	1,648 (1)	P(1)–N(3)	1,666 (3)	1,664 (2)
O(1)–C(1)	1,391 (3)	1,395 (2)			
Hexahydropyridazin-Ringe					
		max.	min.	mittel	
C–C		1,517 (3)	1,506 (6)	1,512 (4)	
N–C		1,470 (5)	1,461 (3)	1,465 (3)	
N(2)–C(7)–C(8)	}	113,5 (3)	112,6 (3)	113,2 (4)	
N(4)–C(11)–C(12)					
N(1)–C(10)–C(9)	}	109,3 (3)	108,8 (2)	109,1 (2)	
N(3)–C(14)–C(13)					
N(1)–N(2)–C(7)	}	109,2 (3)	108,3 (2)	108,9 (4)	
N(3)–N(4)–C(11)					
N(2)–N(1)–C(10)	}	115,1 (3)	113,3 (2)	114,4 (7)	
N(4)–N(3)–C(14)					
C–C–C		111,4 (2)	109,6 (3)	110,8 (6)	
N–N–H		108 (2)	104 (2)	105 (2)	
C–N–H		112 (2)	106 (2)	109 (2)	
Phenylringe					
C–C		1,388 (5)	1,357 (6)	1,376 (9)	
C–C–C		121,2 (3)	118,9 (3)	120,0 (8)	
	(A)	(B)			
S(1)–P(1)–O(1)	113,5 (1)	114,4 (1)			
S(1)–P(1)–N(1)	112,7 (1)	113,4 (1)			
S(1)–P(1)–N(3)	118,8 (1)	117,7 (1)			
N(1)–P(1)–N(3)	107,5 (1)	106,7 (1)			
N(1)–P(1)–O(1)	106,5 (1)	105,0 (1)			
N(3)–P(1)–O(1)	96,0 (1)	97,9 (1)			
P(1)–O(1)–C(1)	125,3 (2)	124,7 (1)			
P(1)–N(1)–N(2)	113,2 (2)	112,6 (1)			
P(1)–N(3)–N(4)	112,8 (2)	107,2 (1)			
P(1)–N(1)–C(10)	122,6 (2)	124,3 (1)			
P(1)–N(3)–C(14)	120,5 (2)	122,0 (1)			
O(1)–C(1)–C(2)	117,2 (3)	123,3 (2)			
O(1)–C(1)–C(6)	121,1 (3)	116,0 (2)			

Fig. 1 zeigt je ein Molekül (asymmetrische Einheit) von Struktur (A) und (B) im Vergleich. Die Molekülstrukturen (A) und (B') sind bis hin zu den Konformationen und relativen Orientierungen der Pyridazinringe, die in einer etwas abgeflachten Sesselkonformation vorliegen (Interplanarwinkel um die Bindungen in den Ringen: Tabelle 4), ausserordentlich ähnlich. Dies wird auch bei einem Vergleich der Interplanarwinkel um die Bindungen am Phosphor deutlich. Lediglich der Phenylring ist in Struktur (A) stärker gegen die Ebene der P–O–C-Bindungen verdreht (Tabelle 3). Die Wasserstoffatome an N(2) und N(4) befinden sich in axialer Stellung, was zu einer geringeren Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den benachbarten Stickstoffatomen führen dürfte. Die berechneten Richtungen der freien Elektronenpaare in einer Newman-Projektion der N–N-Bindungen bilden im Mittel einen Winkel von $73 (2)^\circ$. Bindungsabstände und -winkel sind mit wenigen Ausnahmen in beiden Strukturen innerhalb der Standardabweichungen gleich. Der mit $1,444 (2) \text{ Å}$ etwas grössere N(3)–N(4)-Bindungsabstand in Struktur (B) geht mit einer etwas stärker pyramidalen (weniger stark eingeebneten) Umgebung an N(3) einher. Bei einem Vergleich mit der früher von uns untersuchten Struktur des an den Stickstoffatomen unsubstituierten Dihydrasidothiophosphorsäurephenylesters (Engelhardt, 1979)

stellt man dort deutlich kürzere N–N- und auch P–N-Bindungsabstände fest [Mittelwerte 1,428 (2) und 1,630 (6) Å]. Die zum Phosphor α -ständigen Stickstoffatome besitzen dort eine nahezu trigonal ebene Umgebung. Diese Tendenz zur Einebnung der α -Stickstoffatome ist in den Strukturen (A) und (B) weniger ausgeprägt [mittlerer Winkel P–N(α)–N: 112 (3), C–N(α)–N: 114,4 (7)°]. Die demgegenüber recht grossen Winkel P–N(α)–C [Mittelwert: 122 (1)°] lassen sich durch starke sterische Wechselwirkungen des Ringkohlenstoffs mit dem Schwefel bzw. Sauerstoff am Phosphor erklären. Die entsprechenden intramolekularen Kontaktabstände sind deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien [nach Bondi (1964) jeweils in Klammern]: S(1)⋯C(10) (A): 3,359 (4); (B): 3,394 (2) (3,50) Å; O(1)⋯C(14) (A): 3,064 (4); (B): 3,006 (3) (3,22) Å. Die N–N-Abstände in (A) und (B) sind im Mittel um *ca* 0,01 Å grösser als in den meisten ringförmigen Thiophosphorsäure-Hydrazin-Derivaten (Engelhardt, 1979; Grand, Robert, Majoral & Navech, 1980; Viertel & Engelhardt, 1984; und die dort zitierte Literatur). In nicht durch Phosphor substituierten, organischen Hexahydropyridazinen und

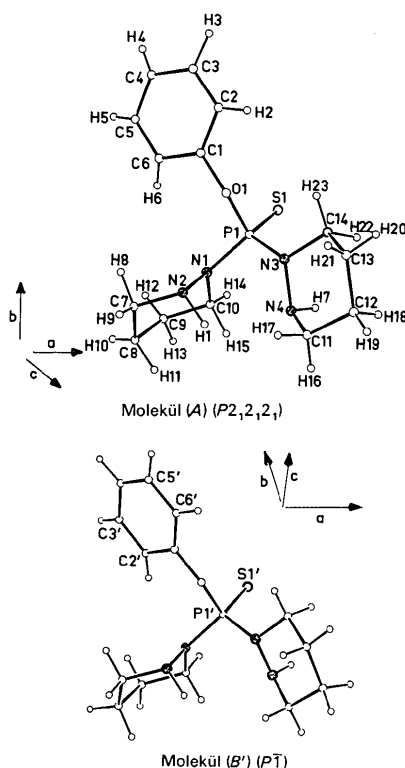


Fig. 1. Gestalt der Moleküle und Nummerierung der Atome. Zum besseren Vergleich der beiden Strukturen wurde unten das Enantiomere mit den Koordinaten $-x, -y, -z$ gezeichnet. Die Nummerierung im Molekül (B') entspricht mit Ausnahme der gekennzeichneten C Atome und ihrer zugehörigen H Atome im Phenylring derjenigen im Molekül der Struktur (A).

Tabelle 3. *Interplanarwinkel um die P–N-, P–O- und C–O-Bindungen (°)*

	(A)	(B')($-x, -y, -z$)
S(1)–P(1)–N(1)–N(2)	–179,9 (2)	–179,8 (1)
S(1)–P(1)–N(1)–C(10)	36,8 (3)	33,3 (2)
S(1)–P(1)–N(3)–N(4)	–90,1 (2)	–68,1 (1)
S(1)–P(1)–N(3)–C(14)	51,1 (3)	64,8 (2)
S(1)–P(1)–O(1)–C(1)	40,0 (2)	47,4 (1)
P(1)–O(1)–C(1) und bester Ebene C(1) bis C(6)	61,7 (1)	34,6 (1)

Tabelle 4. *Interplanarwinkel um die Bindungen in den Hexahydropyridazin-Ringen (°)*

	(A)	(B')($-x, -y, -z$)
P(1)–N(1)–N(2)–C(7)	153,9 (2)	151,0 (2)
P(1)–N(1)–N(2)–H(1)	–87 (2)	–96 (1)
C(10)–N(1)–N(2)–H(1)	60 (2)	54 (1)
C(10)–N(1)–N(2)–C(7)	–59,6 (3)	–55,9 (2)
N(1)–N(2)–C(7)–C(8)	56,9 (4)	54,0 (2)
N(2)–C(7)–C(8)–C(9)	–54,8 (5)	–51,5 (3)
C(7)–C(8)–C(9)–C(10)	52,9 (4)	50,2 (3)
C(8)–C(9)–C(10)–N(1)	–54,3 (4)	–52,8 (2)
C(9)–C(10)–N(1)–N(2)	58,7 (4)	58,7 (2)
P(1)–N(3)–N(4)–C(11)	–157,5 (3)	–160,3 (2)
P(1)–N(3)–N(4)–H(7)	86 (2)	82 (2)
C(14)–N(3)–N(4)–H(7)	–57 (2)	–56 (2)
C(14)–N(3)–N(4)–C(11)	59,1 (4)	62,3 (2)
N(3)–N(4)–C(11)–C(12)	–56,0 (4)	–55,9 (3)
N(4)–C(11)–C(12)–C(13)	54,7 (4)	51,1 (3)
C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	–52,5 (4)	–49,4 (3)
C(12)–C(13)–C(14)–N(3)	53,9 (4)	53,7 (2)
C(13)–C(14)–N(3)–N(4)	–58,9 (4)	–61,4 (2)

Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen mit rein sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen wurden dagegen zumeist deutlich grössere N–N-Abstände von 1,450 (3) bis 1,486 (4) Å gefunden (Katritzky *et al.*, 1980; und die dort zitierte Literatur).

Besonders kurze intermolekulare Kontaktabstände oder Wasserstoffbrücken liegen in beiden Strukturen nicht vor.

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

Literatur

- ANSELL, G. B. & ERICKSON, J. L. (1975). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S. 270–271.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- ENGELHARDT, U. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 3116–3119.
- ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1983). Unveröffentlicht.
- ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
- ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1983). Unveröffentlicht.
- ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975.
- ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GRAND, A., ROBERT, J. B., MAJORAL, J. P. & NAVECH, J. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S. 792–795.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- KATRITZKY, A. R., BAKER, V. J., CAMALLI, M., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1980). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, S. 1733–1738.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
- NELSEN, S. F., HOLLINSE, W. C. & CALABRESE, J. C. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4461–4467.
- SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 993–995.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C. W., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). *XRAY System* – Version März 1976. Tech. Ber. 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.
- VIERTTEL, H. & ENGELHARDT, U. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 125–127.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 445–447

Structure and Absolute Configuration of 21 α -Bromo-3-methoxy-19-nor-1,3,5(10),17(20),20-pregnapentaene, C₂₁H₂₅BrO

BY A. L. SPEK AND J. KROON

Laboratorium voor Kristal-en Structuurchemie, Rijksuniversiteit, Padualaan 8, 3508 TB Utrecht, The Netherlands

AND C. J. ELSEVIER, H. J. T. BOS AND P. VERMEER

Department of Organic Chemistry, Rijksuniversiteit, Croesestraat 79, 3522 AD Utrecht, The Netherlands

(Received 1 September 1983; accepted 1 November 1983)

Abstract. $M_r = 373.33$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 10.030$ (4), $b = 13.286$ (6), $c = 27.41$ (1) Å, $U = 3652$ (2) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.358$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 2.39$ mm⁻¹, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $T = 295$ K, $F(000) = 1552$, $R = 0.067$ for 3013 diffractometer data with $I \geq 2.5\sigma(I)$. Except for the methoxy-group geometries the two independent molecules are structurally equivalent; they have their Br atoms in the 21 α -position, which implies that the Lowe–Brewster rules do not apply in this case.

Introduction. When elaborating a stereoselective route to 1-haloallenes by reacting optically active 2-propynyl methanesulfonates with lithium dihalocuprates it was found that the reaction of mestranol methanesulfonate with lithium dibromocuprate proceeds stereospecifically (Elsevier, Meijer, Tadema, Stehouwer, Bos, Vermeer & Runge, 1982; Elsevier, Bos, Vermeer, Spek & Kroon, 1984). The structure assignment of the steroidal allene obtained could not reliably be made by application of the Lowe–Brewster rules (Lowe, 1965; Brewster, 1967) since in many cases these rules do not apply to trisubstituted allenes (Bertrand, Gil & Kumar, 1980; Elsevier, Meijer, Westmijze, Vermeer & van Dijk, 1982). In order to assess the absolute stereochemistry of the allene formation we determined the molecular structure of the title compound by X-ray crystallography.

Experimental. Plate-shaped crystal (001–00 $\bar{1}$: 0.058; 110– $\bar{1}\bar{1}0$: 0.594; $1\bar{1}0$ – $\bar{1}10$: 0.575 mm), grown from a methanol solution. Enraf–Nonius CAD-4F diffractometer; Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation; $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, $-h$, $\pm k, l$; $\omega/2\theta$ scan mode. Total of 5920 reflections scanned; 3013 observed [$I > 2.5\sigma(I)$]. Two reference reflections (0 $\bar{2}4$ and $\bar{2}03$) with individual fluctuations up to 5% from the average showed an overall decay of 17% during the 80 h of X-ray exposure. Corrections for the decay, Lorentz and polarization factors and for absorption (Gaussian integration with 264 grid points; min. and max. corrections 1.150 and 3.220). Unit-cell dimensions calculated from setting angles (2θ , ω , κ , φ) of 16 centered reflections. Structure determined by the usual heavy-atom techniques after location of the two Br atoms from a Patterson map. Blocked full-matrix least-squares refinement on F (positional and anisotropic thermal parameters for non-H atoms, one overall isotropic thermal parameter for H atoms refined in the riding mode on the carrying atoms). Convergence at $R = 0.067$, $wR = 0.078$, $S = 2.37$; $w = 1.424/[\sigma^2(F) + 0.0022|F|^2]$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1.2$. Min. and max. residual electron density -0.84 and 0.88 e Å⁻³; interpreted as residual absorption effects. The enantiomeric structure was refined separately. It converged to $R = 0.085$ and could be rejected at a significance level much lower than 0.005. Moreover, the absolute configuration is consistent with that defined by reference to the steroid moiety.