

through the intermediate compound 1,3,5-tribenzamido-1,3,5-hexahydrotriazine. For the structure of the intermediate see George & Gilardi (1987).

This work was supported by the Office of Naval Research, ONR contract No. N0001484WR24060.

*Acta Cryst.* (1987). C43, 170–171

## Ein tricyclisches Molekül mit zentralem anorganischem Phosphor(V)-Hydrazin-Sechsring

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 27. November 1985; angenommen am 24. Juli 1986)

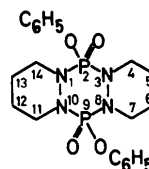
**Abstract.** *trans*-2,9-Dioxo-2,9-diphenoxy-1,3,8,10-tetraaza-2 $\lambda^5$ , 9 $\lambda^5$ -diphosphatricyclo[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]tetradecane, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>,  $M_r = 448.364$ , orthorhombic, *Pbca*,  $a = 11.950$  (4),  $b = 19.584$  (7),  $c = 9.448$  (5) Å,  $V = 2211$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.347$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$  (Mo K $\alpha$ ) = 0.71069 Å,  $\mu = 2.74$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 944$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.059$  for 1672 unique contributing reflections. The molecule is the centrosymmetric *E* isomer (*trans* isomer). The central inorganic ring as well as the outer hexahydropyridazine rings adopt a chair conformation similar to that of the corresponding dithio compound [Engelhardt & Stromburg (1985). *Acta Cryst.* C41, 122–126] and in contrast to the *Z* isomer (*cis* isomer) of the latter. The terminal O atoms at P are in equatorial, the phenoxy groups in axial positions. Mean bond distances: N–N 1.446 (5), P–N 1.649 (3), P=O 1.1455 (3), P–O 1.590 (3), N–C 1.469 (6) Å.

**Experimentelles.** Die Titelverbindung (1) wurde in unserem Laboratorium erstmals dargestellt. Sie entsteht bei der Umsetzung von Bis(hexahydro-1-pyridazinyl)-phosphorsäure-phenylester mit Phenoxyphosphoryldichlorid in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin und wasserfreiem Aluminiumchlorid (als Katalysator) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel unter Rückfluß. Die Verbindung kann nach Abfiltrieren des gebildeten Triethylaminhydrochlorids und Abziehen des Lösungsmittels aus dem Rohprodukt mit *n*-Hexan/Toluol extrahiert werden. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan schmelzen die farblosen Kristalle bei 504 K (korrigiert). Gitterparameter aus 38 Reflexen ( $10 < \theta < 15^\circ$ , Kleinste-Quadrat-Verfeinerung), automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer,  $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung, drei Standardreflexe alle 90 min (600, 080, 006), Meßbereich  $0 \leq h \leq +14$ ,  $0 \leq k \leq +23$ ,  $-11 \leq l \leq 0$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} 0,5946$  Å<sup>-1</sup>, 1948 kristallographisch unabhängige Reflexe vermessen, Abnahme der Standardreflex-Intensitäten während der gesamten

### References

- GEORGE, C. & GILARDI, R. (1987). *Acta Cryst.* C43. Submitted.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
SHELDRICK, G. M. (1980). *SHELXTL80*. Minicomputer programs for structure determination. Univ. of Göttingen.

Messzeit < 2%, lineare Korrektur, Kristallabmessungen  $0,56 \times 0,46 \times 0,075$  mm Absorptionskorrektur mit sechs Begrenzungsflächen (Unterprogramm *ABSCOR* im Programmsystem *XRAY76*, siehe unten), Transmissionsfaktoren für  $F^2$   $0,980 > A > 0,902$  (Reflexe 200 bzw. 002), 649 Reflexe mit  $I < 2\sigma(I)$  'unbeobachtet', diese wurden bei der Verfeinerung [Minimalisierung von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ] nur einbezogen, wenn  $|F_o| < |F_c|$ . Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst (Programm *MULTAN*; Germain, Main & Woolfson, 1971). Die Wasserstoffatomlagen wurden nach anisotroper Verfeinerung der übrigen Atomlagen mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die endgültige Verfeinerung aller 189 Parameter mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop) und einer Gewichtung mit  $w = K/(A + DF_o + EF_o^2)$  ( $K = 8,50$ ,  $A = 86,367$ ,  $D = -3,5394$ ,  $E = 0,0402$ ) unter Mitverfeinerung eines isotropen Extinktionsfaktors  $g = 0,7$  (4)  $\times 10^{-3}$  (Larson, 1967) ergab  $R = 0,059$  und  $wR = 0,044$  für 'beobachtete' Reflexe,  $wR = 0,054$  für alle Reflexe,  $S = 0,76$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max}$  im letzten Verfeinerungszyklus 0,05, Restelektronendichte-Maxima in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese  $< 0,361$  e Å<sup>-3</sup>; Atomformfaktoren für die neutralen Atome von Cromer & Mann (1968), für H von Stewart, Davidson & Simpson (1965),  $f' = 0,20$  für P (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962), Programmsystem *XRAY76* (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976).



(1)

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P(1)	5858 (1)	618 (1)	4790 (1)	46
O(1)	6585 (2)	1128 (1)	5429 (3)	58
O(2)	5832 (2)	602 (1)	3107 (3)	47
N(1)	6198 (3)	-171 (2)	5230 (4)	45
N(2)	5461 (2)	-709 (2)	4748 (4)	43
C(1)	5473 (4)	1161 (2)	2280 (5)	46
C(2)	4529 (4)	1092 (3)	1487 (6)	63
C(3)	4225 (5)	1608 (3)	572 (6)	76
C(4)	4889 (5)	2177 (3)	446 (7)	78
C(5)	5823 (6)	2244 (2)	1267 (6)	71
C(6)	6122 (4)	1738 (2)	2196 (6)	56
C(7)	7357 (4)	-413 (3)	5364 (6)	53
C(8)	7771 (4)	-744 (3)	4020 (6)	59
C(9)	6971 (5)	-1285 (3)	3528 (6)	61
C(10)	5791 (4)	-1010 (2)	3387 (5)	48

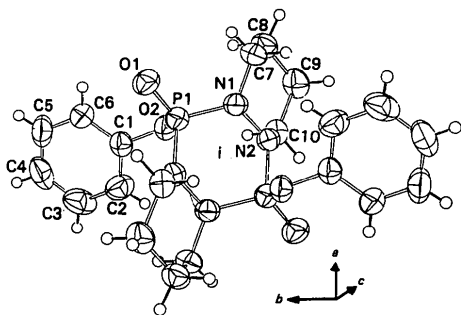


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierungsschema der Atome der asymmetrischen Einheit;  $i =$  Inversionszentrum in  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ . Die Numerierung der Wasserstoffatome folgt dem Schema: H(1)e und H(7)a an C(7), H(8)a und H(9)e an C(8), H(10)a und H(11)e an C(9), H(12)a und H(13)e an C(10), H(2) bis H(6) an den entsprechend numerierten C-Atomen des Phenylrings;  $a =$  axiale,  $e =$  äquatoriale Stellung.

Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne H-Atome).<sup>\*</sup> Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Fig. 1 zeigt das Numerierungsschema der Atome.

**Verwandte Literatur.** Die Untersuchung schließt sich an unsere Arbeiten über Konformation und Struktur

<sup>\*</sup> Eine Tabelle der relativen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome, eine Tabelle der Bindungsabstände und -winkel unter Beteiligung von Wasserstoffatomen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43275: 21 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Relevante Bindungsabstände (Å), -winkel und Interplanarwinkel ( $^{\circ}$ )

P(1)—O(1)	1,455 (3)	C(1)—C(2)	1,360 (7)
P(1)—O(2)	1,590 (3)	C(1)—C(6)	1,374 (6)
P(1)—N(1)	1,651 (3)	C(2)—C(3)	1,379 (8)
P(1)—N(2)	1,646 (3)	C(3)—C(4)	1,373 (9)
N(1)—N(2)	1,446 (5)	C(4)—C(5)	1,366 (9)
N(1)—C(7)	1,469 (6)	C(5)—C(6)	1,371 (7)
N(2)—C(10)	1,469 (6)	C(7)—C(8)	1,509 (8)
O(2)—C(1)	1,412 (5)	C(8)—C(9)	1,500 (8)
		C(9)—C(10)	1,514 (8)
O(1)—P(1)—O(2)	116,1 (2)	N(1)—C(7)—C(8)	112,0 (4)
O(1)—P(1)—N(1)	113,0 (2)	N(2)—C(10)—C(9)	108,4 (4)
O(1)—P(1)—N(2)	112,8 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	110,8 (4)
O(2)—P(1)—N(1)	103,8 (2)	C(8)—C(9)—C(10)	111,7 (4)
O(2)—P(1)—N(2)	104,4 (2)	O(2)—C(1)—C(2)	118,7 (4)
N(1)—P(1)—N(2)	105,7 (2)	O(2)—C(1)—C(6)	119,9 (4)
P(1)—O(2)—C(1)	122,9 (3)	C(2)—C(1)—C(6)	121,2 (4)
P(1)—N(1)—N(2)	116,9 (2)	C(1)—C(2)—C(3)	119,4 (5)
P(1)—N(1)—C(7)	123,8 (3)	C(2)—C(3)—C(4)	119,7 (6)
N(2)—N(1)—C(7)	111,5 (3)	C(3)—C(4)—C(5)	120,1 (6)
um N(1) 352,2 (5)		C(4)—C(5)—C(6)	120,4 (5)
N(1)—N(2)—P(1)	114,9 (2)	C(5)—C(6)—C(1)	119,0 (5)
C(10)—N(2)—P(1)	122,2 (3)		
N(1)—N(2)—C(10)	113,9 (3)		
um N(2) 351,0 (5)			
P(1)—N(1)—N(2)—P(1)	-55,3 (3)	N(1)—N(2)—C(10)—C(9)	+57,8 (4)
N(1)—N(2)—P(1)—N(1)	+49,6 (3)	N(2)—C(10)—C(9)—C(8)	-55,5 (6)
N(2)—P(1)—N(1)—N(2)	+50,8 (3)	C(10)—C(9)—C(8)—C(7)	+53,7 (6)
		C(9)—C(8)—C(7)—N(1)	-52,0 (6)
		C(8)—C(7)—N(1)—N(2)	+53,5 (5)
		C(7)—N(1)—N(2)—C(10)	-57,7 (4)

Symmetrieoperation: (i)  $1-x, -y, 1-z$ .

von Phosphor-Hydrazin-Heterocyclen an (Engelhardt & Stromburg, 1985; Engelhardt & Stromburg, 1984; Engelhardt, Bünger & Viertel, 1984).

Wir danken Herrn Kollegen Fuchs für die Hilfe bei den Intensitätsmessungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.  
 ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1984). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **14**, 603–615.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 441–445.  
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III, S. 213. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)  
 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). *XRA Y76 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.