

angle is $32.1(4)^\circ$ which is in the normal range for an enantiomer.

The planar 12β -benzyloxy group is approximately parallel to the 17α -acetyl plane, the dihedral angles with the C(5)—C(12)—C(14)—C(17) reference plane being 68 and 57° , respectively. The nearly perpendicular arrangement of the benzyloxy moiety with respect to the steroidal nucleus seems to be the result of minimizing steric hindrances with the 17 -acetyl group.

There is an intramolecular hydrogen bond [O(17)—H \cdots O(14); H \cdots O = $1.79(7)$, O \cdots O = $2.690(4)$ Å, \angle HOH = $136(5)^\circ$] but no intermolecular hydrogen bond. There is no C \cdots C contact less than 3.5 Å and the shortest H \cdots H distance is 2.23 Å.

We are grateful for support from the SNU Daewoo Research Fund.

References

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13–32.
 DUAX, W. L., GRIFFIN, J. F. & ROHRER, D. C. (1981). *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6705–6712.
 DUAX, W. L., WEEKS, G. M. & ROHRER, D. C. (1976). *Top. Stereochem.* **9**, 271–383.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1071–1074

Struktur des Phosphasilacubans ('BuSiP) $_4$ †

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE UND MAGDA FEHÉR

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Juni 1989; angenommen am 30. August 1989)

Abstract. 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1,3,5,7-tetraphospha-2,4,6,8-tetrasilapentacyclo[4.2.0.0 2,5 .0 3,8 .0 4,7]octane, C $_{16}$ H $_{36}$ P $_4$ Si $_4$, $M_r = 464.699$, cubic, $P\bar{4}3n$, $a = 17.409(4)$ Å, $V = 5276.2$ Å 3 , $Z = 8$, $D_x = 1.1698$ Mg m $^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.459$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1984$, $T = 296$ K, $R_F = 0.026$ for 578 reflections with $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$. Alternating P and 'Bu-substituted Si atoms are arranged in a cubane-like molecule, which can be partitioned into a larger P $_4$ and a smaller Si $_4$ tetrahedron. The unit cell contains two independent ('BuSiP) $_4$ molecules of symmetry $\bar{4}$ (S_4) and 23 (T), respectively, in the ratio 6:2. The main difference lies in the orientation of the 'Bu substituents at the Si atoms. The bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) within the P—Si cage are $d(\text{P—Si}) = 2.281(2)$ (S_4), $2.278(3)$ (T), $\varphi(\text{P—Si—P}) = 101.61(7)$ (S_4), $101.62(9)$ (T), $\varphi(\text{Si—P—Si}) = 77.03(31)$ (S_4), $77.02(9)$ (T). The geometric parameters of the substituents are normal.

Einleitung. Ein Silaphosphan mit Cuban-Struktur ist bisher nicht beschrieben worden, obwohl etliche Phosphor-Silicium-Heterocyklen bekannt sind (Fritz, 1987). Kürzlich gelang die Gewinnung des *closo*-

Tetrakis(*tert*-butylsilaphosphan)s, ('BuSiP) $_4$, durch die Umsetzung von 'BuSiCl $_3$ mit LiAl(PH $_2$) $_4$ (Baudler, Scholz, Tebbe & Fehér, 1989). Dieses erste Phosphasilacuban wurde hinsichtlich seiner Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung (MS) sowie bezüglich seiner Struktur durch schwingungsspektroskopische (IR, Raman) und NMR-spektroskopische Untersuchungen [$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR, $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR, $^{29}\text{Si}(^1\text{H})$ -DEPT-NMR] charakterisiert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der metrischen Parameter des Moleküls und Kristalls dieser neuartigen Verbindung.

Experimentelles. Farblose Platten, Würfel und Tetraeder, F.P. ≈ 597 K, quaderförmiger Kristall ($0,38 \times 0,38 \times 0,25$ mm), in einer Glaskapillare festgeklemmt und unter Argon eingeschmolzen. CAD-4 Enraf-Nonius Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 50 kV, 32 mA, Scintillationszähler, ω - θ -Scan, Abtastbreite $\Delta\omega = \pm(1,0 + 0,35 \text{tg}\theta)^\circ$, Apertur $4,0 \times (1,3 + 1,0 \text{tg}\theta)$ mm 2 , variable Abtastgeschwindigkeit $3,30 \leq v \leq 5,49^\circ \text{min}^{-1}$, $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,639$ Å $^{-1}$, $0 \leq h,k,l \leq 22$, 6348 Reflexe, Meßzeit 92,5 h, Kontrolle der zeitlichen Intensitätsänderung ($1,000 \leq K \leq 1,028$) und der Absorptionseffekte (ψ -Scans für neun Reflexe, $0,988 \leq A^* \leq 1,000$),

† Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe. 17. Teil 16: Tebbe (1989).

Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung, Mittelung über den Symmetriezusammenhang zu 1066 unabhängigen Daten ($R_{\text{int}} = 0,026$), von denen 578 nach $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet eingestuft und bei den Verfeinerungen berücksichtigt wurden. Gitterparameter aus den Winkelpositionen von 18 Reflexen mit $13,3 \leq \theta \leq 16,6^\circ$, 14,0, 0, 088 und ihren symmetrisch äquivalenten. Zuordnung der Raumgruppe über die Laue-Symmetrie $m\bar{3}m$ und die Auslöschung $l = 2n + 1$ für hhl unter Beachtung der Zellbesetzung, der Symmetrie des Moleküls und geeigneter Lagen für die Molekülschwerpunkte. Lösung des Phasenproblems durch Anwendung der 'Direkten Methoden', Entnahme der schwereren Atome Si, P aus der E -Map, der Kohlenstoffatome aus ΔF -Synthesen, zunächst isotrope ($R_F = 0,103$), dann anisotrope Verfeinerung ($R_F = 0,045$) nach der Methode der kleinsten Quadrate, in starren, von der gestaffelten Anordnung ausgehend um die Si—C-Bindungen frei drehbaren Methylgruppen berücksichtigte Wasserstofflagen. 87 Parameter, $R_F = 0,026$, $wR_F = 0,035$, $S = 0,75$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00091|F|^2$ ($R_F = 0,061$, $wR_F = 0,044$, $S = 0,70$ für sämtliche Reflexe). Relative Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungsschritt $|\Delta|/\sigma \leq 0,2$, Restelektronendichte $-0,19 \leq \Delta\rho \leq 0,16 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen für H, C, Si, P aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), Datenreduktion mit dem Programmsystem *SDP-Plus* (Frenz, 1978), Strukturlösung mit *SHELX86* (Sheldrick, 1986), Verfeinerung mit *SHELX76* (Sheldrick, 1976), Auswertung der Strukturdaten mit *ORFFE4* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977). Darstellung der Struktur mit *ORTEPII* (Johnson, 1976), Kontrolle der Auslöschungsbedingungen mit *EXTINCT* und Erstellung der Strukturfortabellen mit *DRUCK* (Tebbe, 1987). Rechenanlagen Atari ST des Instituts für Anorganische Chemie, PDP11/23 + der Chemischen Institute und CDC 72/76M des Rechenzentrums der Universität zu Köln.

Diskussion. Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet, Abstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel in Tabelle 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.* Fig. 2 zeigt die Kristallstruktur.

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen der cubanartigen, im Wechsel durch Si und P besetzten Phosphor—Silicium-Käfigverbindung

* Listen mit den H-Lagen, den anisotropen thermischen Parametern und den Strukturparametern sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52609: 11 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung)*

Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U_{\text{äq}} (\text{Å}^2)$ sind über $U_{\text{äq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet worden.

Punkt-symmetrie	x	y	z	$U_{\text{äq}}$	
P(1)	1	0,17740 (7)	0,42639 (8)	0,06913 (7)	0,0394 (4)
Si(1)	1	0,30722 (8)	0,44025 (7)	0,05605 (8)	0,0362 (4)
C(1)	1	0,3660 (3)	0,3735 (3)	0,1187 (4)	0,049 (1)
C(11)	1	0,4506 (4)	0,3917 (5)	0,1115 (5)	0,104 (1)
C(12)	1	0,3511 (4)	0,2919 (4)	0,0958 (5)	0,091 (1)
C(13)	1	0,3421 (4)	0,3853 (4)	0,2032 (4)	0,098 (1)
P(2)	.3.	0,92829 (8)	x	x	0,0430 (3)
Si(2)	.3.	0,05761 (8)	x	x	0,0387 (3)
C(2)	.3.	0,1207 (4)	x	x	0,047 (1)
C(21)	1	0,9068 (5)	1,2047 (4)	0,8925 (5)	0,086 (1)

Tabelle 2. *Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) (Standardabweichung)*

P(1)—Si(1)	2,279 (2)	P(2)—Si(2)	2,278 (3)
P(1)—Si(1)	2,280 (2)		
P(1)—Si(1)	2,284 (2)		
Si(1)—C(1)	1,894 (6)	Si(2)—C(2)	1,903 (7)
C(1)—C(11)	1,512 (9)	C(2)—C(21)	1,556 (10)
C(1)—C(12)	1,498 (9)		
C(1)—C(13)	1,543 (10)		
P(1)—Si(1)—P(1)	100,92 (7)	P(2)—Si(2)—P(2)	101,62 (9)
P(1)—Si(1)—P(1)	101,93 (7)		
P(1)—Si(1)—P(1)	101,97 (7)		
Si(1)—P(1)—Si(1)	77,46 (7)	Si(2)—P(2)—Si(2)	77,02 (9)
Si(1)—P(1)—Si(1)	76,80 (7)		
Si(1)—P(1)—Si(1)	76,82 (7)		
P(1)—Si(1)—C(1)	117,6 (2)	P(2)—Si(2)—C(2)	116,5 (2)
P(1)—Si(1)—C(1)	114,4 (2)		
P(1)—Si(1)—C(1)	117,6 (2)		
Si(1)—C(1)—C(11)	110,5 (5)	Si(2)—C(2)—C(21)	106,2 (5)
Si(1)—C(1)—C(12)	109,6 (5)		
Si(1)—C(1)—C(13)	108,8 (4)		
C(12)—C(1)—C(11)	110,2 (5)	C(21)—C(2)—C(21)	112,5 (5)
C(11)—C(1)—C(13)	108,3 (6)		
C(12)—C(1)—C(13)	109,5 (6)		
P(1)—Si(1)—C(1)—C(11)	-174,9 (4)	P(2)—Si(2)—C(2)—C(21)	-173,2 (4)
P(1)—Si(1)—C(1)—C(12)	63,5 (5)		
P(1)—Si(1)—C(1)—C(13)	-56,1 (4)		

2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-1,3,5,7-tetraphospha-2,4,6,8-tetrasilapentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{4,7}]octan.

Im Kristall liegen zwei unabhängige Moleküle der Symmetrie $\bar{4}$ (S_4) und 23 (T) im Verhältnis 6:2 vor, die sich strukturell nur wenig unterscheiden, wie der Vergleich einander entsprechender Werte und Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel zeigt. Die Winkel deuten an, daß die Käfige im Vergleich mit einem Würfel erheblich verzerrt sind. Sie lassen sich entgegen dem Gang der Atomradien jeweils topologisch aus einem größeren Phosphor- und einem kleineren Silicium-Tetraeder aufbauen [$d(\text{P}\cdots\text{P}) = 3,531$ (4) (T), $3,536$ (3) (S_4), $d(\text{Si}\cdots\text{Si}) = 2,836$ (4) (T), $2,841$ (8) (S_4)]. Ausgehend vom Eckenwinkel des Würfels ist der Bindungswinkel an Silicium stark aufgeweitet, so daß der ideale Tetraederwinkel zwar angestrebt, jedoch nicht erreicht wird. Neben dem sterischen Einfluß der sperrigen Substituenten wirkt

hier der Einbau in den Käfig begrenzend. Die auffallend starke, nicht allein im Raumbedarf der freien Elektronenpaare begründete Winkelverengung am Phosphor ist der Aufweitung am Silicium ziemlich genau gegenläufig. Als Folge werden die Phosphoratome aus dem Käfig herausgedrückt, so daß das Molekül eine stärker kugelförmige Gestalt erreicht. Die Verhärkung der Moleküle im Kristall durch die Substituenten führt zu eingeschränkter Beweglichkeit, worauf die kleinen und nahezu isotropen Temperaturfaktoren von P und Si und der auffallend hohe Schmelzpunkt der Verbindung hinweisen.

Die Geometrie der Substituenten ist normal. Diese sind der Erwartung entsprechend mit $\tau(\text{P—Si—C—C}) = -173,2(4) \pm 120^\circ (T)$, $-174,9$, $-56,1$, $63,5(5)^\circ (S_4)$ gestaffelt angeordnet. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungen weisen auch bei dem Molekül der Symmetrie S_4 nahezu in Richtung

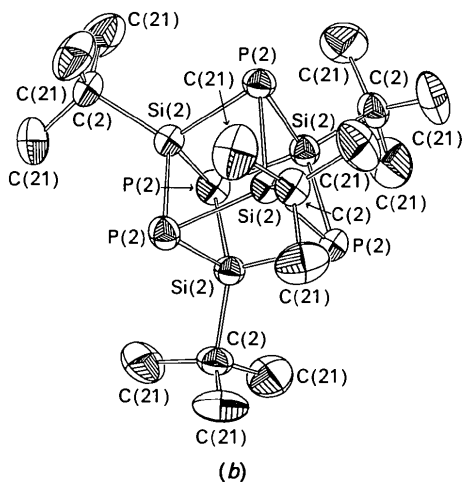
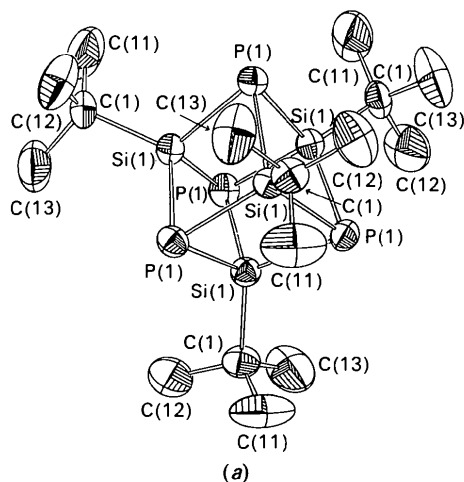


Fig. 1. Strukturen der beiden unabhängigen Moleküle mit thermischen Ellipsoiden und dem Bezeichnungsschema für die Atome. (a) Molekül der Symmetrie S_4 . (b) Molekül der Symmetrie T .

der Raumdiagonalen des P—Si-Käfigs. Besondere intermolekulare Kontakte liegen nicht vor.

Cubanförmige Moleküle und Festkörper mit cubanartigen Baugruppen sind in großer Anzahl bekannt. Neben der hier vorgestellten Verbindung kennt man aus der Reihe der Verbindungen des Typs $(\text{RSi})_n\text{P}_{8-n}$ mit $0 \leq n \leq 8$ allerdings nur noch das phosphorfreie Octakis(*tert*-butyldimethylsilyl)pentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octasilan $[(\text{t-BuMe}_2\text{Si})\text{Si}]_8$

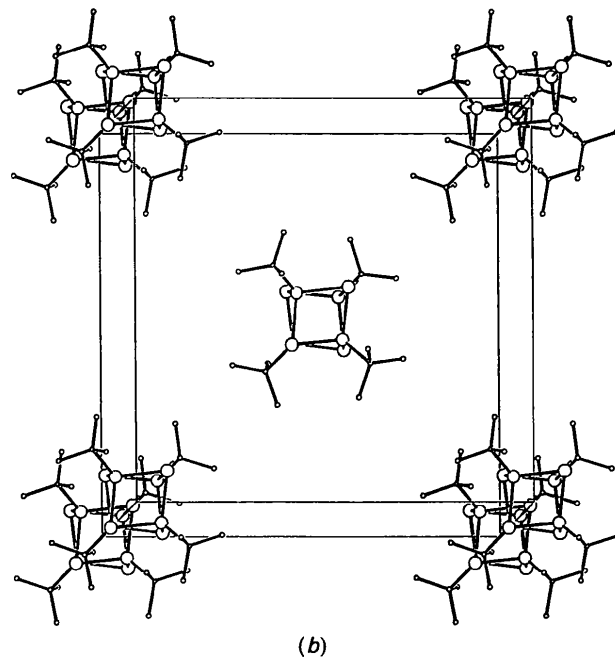
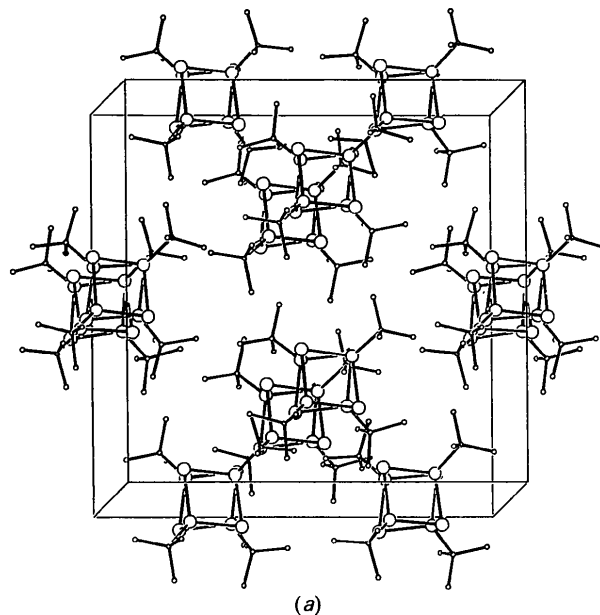


Fig. 2. Kristallstruktur. (a) Teilstruktur aus den Molekülen der Symmetrie S_4 . (b) Teilstruktur aus den Molekülen der Symmetrie T .

(Matsumoto, Higuchi, Hoshino, Koike, Naoi & Nagai, 1988), das bisher aber noch nicht strukturell charakterisiert worden ist. Ein bemerkenswerter formaler Zusammenhang besteht mit der Kristallstruktur des Cäsiumsilicids CsSi (Kliche, Schwarz & von Schnering, 1987), das aus durch die Kationen als μ_3 -Liganden zu Cs₄Si₄-Cubaneinheiten ergänzten Si₄-Tetraedern aufgebaut ist und bei Besetzung gleichartiger Lagen in der gleichen Raumgruppe wie die hier beschriebene Verbindung kristallisiert.

Diese Untersuchung entstand in enger Zusammenarbeit mit Frau Professor Dr M. Baudler und Herrn Dipl. Chem. G. Scholz, die uns die Kristalle überlassen und bei der Diskussion der Ergebnisse geholfen haben. Die Arbeit wurde durch eine Sachmittelspende des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Genannten für die Unterstützung.

Literatur

BAUDLER, M., SCHOLZ, G., TEBBE, K.-F. & FEHÉR, M. (1989). *Angew. Chem.* **101**, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 339–342.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1977). *ORFFEA*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.

FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, S. 64–71. Delft Univ. Press.

FRITZ, G. (1987). *Adv. Inorg. Chem.* **31**, 171–214.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)

JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.

KLICHE, G., SCHWARZ, M. & VON SCHNERING, H. G. (1987). *Angew. Chem.* **99**, 350–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 349–351.

MATSUMOTO, H., HIGUCHI, K., HOSHINO, Y., KOIKE, H., NAOI, Y. & NAGAI, Y. (1988). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* S. 1083–1084.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Univ. Cambridge, England.

SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELX86*. Programm zur Lösung von Kristallstrukturen. Univ. Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.

TEBBE, K.-F. (1987). *EXTINCT*. Programm zur Analyse der Auslöschungsbedingungen, *DRUCK*. Programm zur Erstellung der Strukturfaktortabellen. Univ. zu Köln, Bundesrepublik Deutschland.

TEBBE, K.-F. (1989). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **572**, 115–125.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1074–1077

Structure of Methyl 4,exo-6-Diphenyl-exo-2,3-(phenyliminodicarbonyl)-7-azabicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylate*

BY FRANÇOIS THEOBALD†

Chimie du Solide Cristallin, Bâtiment 490, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 5 rue J. B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

AND TAHAR LAKHLIFI, AHMED SEDQI AND BERNARD LAUDE‡

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté, La Bouloie, 25030 Besançon, France

(Received 3 August 1989; accepted 14 September 1989)

Abstract. C₂₈H₂₄N₂O₄, $M_r = 452.5$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 13.321(3)$, $b = 14.566(2)$, $c = 11.625(2)$ Å, $\beta = 92.18(2)^\circ$, $V = 2254(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.383$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu =$

0.084 mm⁻¹, $F(000) = 952$, $T = 294$ K, $R = 0.037$ for 2420 unique reflections. The conformation specified in the name of the compound was determined in order to establish the diastereochemistry of the reaction of cyclic azomethine ylides with *N*-phenylmaleimide.

* Alternative name: methyl 3,5-dioxo-4,7,9-triphenyl-4,10-diazatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane-1-carboxylate.

† To whom crystallographic correspondence should be addressed.

‡ To whom chemical correspondence should be addressed.

Introduction. Following a study of the stereochemistry of 1,3-dipolar cycloadditions, the title