

Discussion. Final atomic positional and isotropic displacement parameters for non-H atoms are shown in Table 1.* The rather rigid 1,1,3,3-tetramethyl-2-indanylidene moiety of (1) in Fig. 1 is folded by 13.6° across the C(1)—C(3) axis, much less than in (3). The C(2)—C(14) double bond is short (Table 2) and twisted by 3°. The bonds radiating from C(2) are coplanar but the valency angles at C(2) are strongly distorted, as is C(2)—C(14)—C(15) = 129.0 (2)°. However, the C(2)—Ph distance is normal for a single bond. Therefore, C(2) appears to be angularly rather soft in comparison with an N atom in corresponding C=N double bonds (Knorr, Dietrich & Mahdi, 1991; Knorr & Polborn, 1991) where none of the C—N—C angles exceeded 125°.

The phenyl group is almost orthogonal to the C=C double bond [averaged torsion angles 86.5° about C(14)—C(15)]. It is also practically planar (mean deviation 0.01 Å) despite its several contacts with the opposing *tert*-alkyl system: C(1)—C(15) = 3.197, C(10)—C(15) = 3.242 and C(10)—C(20) = 3.424 Å. Shorter contacts have been found (Mugnoli & Simonetta, 1976) in the related 2,2-di-*tert*-butyl-1,1-diphenylethylene which cannot widen its olefinic

* Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom parameters, torsion angles, intermolecular distances and least-squares planes have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 54487 (18 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: MU0272]

angles sufficiently but responds by twisting about its double bond. This front strain has been largely relieved in (1) by angular expansion at C(1)—C(2)—C(14) = 127.7 (2) and C(2)—C(14)—C(15) = 129.0 (2)°, in accord with the normal (for cyclopentylidene moieties) angular value of C(1)—C(2)—C(3) = 110.1 (1)° and the lack of back-bending of the four methyl groups [average angle C(methyl)—C(quaternary)—C(aromatic) = 110.6°]. The latter angles were all much more compressed in (3).

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie.

References

- ALLINGER, N. L. (1977). *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127–8134.
 ALLINGER, N. L. & YUH, Y. H. (1983). *Pure Appl. Chem.* **55**, 191–197.
 KNORR, R., DIETRICH, H. & MAHDI, W. (1991). *Chem. Ber.* **124**, 2057–2063.
 KNORR, R., HOANG, T.-P., NÖTH, H. & LINTI, G. (1991). In preparation.
 KNORR, R., LATTKE, E. & RÄPPE, E. (1980). *Justus Liebig's Ann. Chem.* pp. 1207–1215.
 KNORR, R. & POLBORN, K. (1991). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. In the press.
 MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1831–1835.
 PILATI, T. & SIMONETTA, M. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1407–1409.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Göttingen, Germany.
 SHELDRIK, G. M. (1987). *SHELXTL-Plus*. Nicolet XRD, Madison, Wisconsin, USA.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 492–495

N-Ethoxycarbonyl-substituierter Phosphor-Hydrazin-Heterocyclus mit Twist-Konformation

VON UDO ENGELHARDT UND ANDRÉ SIMON

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

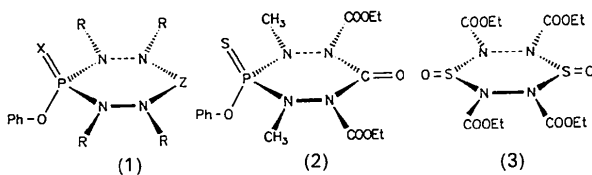
(Eingegangen am 4. April 1991; angenommen am 11. Juli 1991)

Abstract. Diethyl 2,4-dimethyl-6-oxo-3-phenoxy-3-thioxo-1,2,4,5-tetraaza-3λ⁵-phosphacyclohexane-1,5-dicarboxylate, C₁₅H₂₁N₄O₆PS, *M_r* = 416.393, triclinic, *P* $\bar{1}$, *a* = 7.242 (1), *b* = 11.337 (2), *c* = 12.951 (3) Å, α = 73.79 (2), β = 85.11 (2), γ = 79.58 (2)°, *V* = 1003.5 (3) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1.378 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ = 0.71069 Å, μ = 0.27 mm⁻¹, *F*(000) = 436, *T* = 293 K, *R* = 0.057, *wR* = 0.034 for 3407 unique contributing reflections. The

compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its ring conformation with those of other 1,2,4,5-tetraaza-3λ⁵-phosphacyclohexanes. The saturated six-membered ring adopts a twist conformation, torsion angles: PNNC –62.7 (3) and –68.2 (3), NPNN 33.5 (2) and 24.4 (2), NCNN 32.7 (2)°. The substituents at P are in equatorial positions. Bond distances: N—N 1.407 (3) and 1.396 (3), P—S 1.899 (1), P—O 1.583 (3), P—N

1.654 (2) and 1.650 (2), N—C(ring) 1.425 (4) and 1.398 (4) Å.

Einleitung. Cyclische Dihyrazide vom Typ (1) besitzen in vielen Fällen eine Twist-Konformation. Dies hängt in großem Maße von der Raumbeanspruchung der Ringsubstituenten ab (Engelhardt & Stromburg, 1985; und die dort zitierte Literatur). *N*-Tetramethylierte Verbindungen liegen in den bisher untersuchten Fällen vom Typ (1b) stets in Twist-Konformation vor. Bei nicht *N*-methylierten Molekülen (1a) ist die Twist-Konformation nur dann begünstigt, wenn besonders sperrige Substituenten in 1,4-Stellung *cis* zueinander stehen. Alkoxy-carbonyl-substituierte Hydrazinderivate sind von Bedeutung bei der Synthese von Schwefel-Hydrazin-Heterocyclen (3) (Weinstein & Chang, 1974; Weinstein, Hahn & Eng, 1979; Lingmann & Linke, 1970). Die von uns jetzt synthetisierte Verbindung (2) ist gewissermaßen ein Zwischenglied zwischen den Typen (1) und (3). Es war zu erwarten, daß der gesättigte Sechsering in einer Twist-Konformation vorliegt.



(1a) $R = H$ (1b) $R = Me$
 $Z = \text{SiMe}_2, \text{SiPh}_2, \text{P}(=X)-O-\text{Ph}$
 $X = O, S$

Experimentelles. Durch Umsetzung von Bis(1-methyl-2-ethoxycarbonylhydrazido)thiophosphorsäure-*O*-phenylester mit Kohlensäure-bis(trichlormethylester) in absolutem THF in Gegenwart äquimolarer Mengen Triethylamin erhält man die Titelverbindung (2). Aus Diethylether Kristallisieren farblose, rautefförmige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 381 K. Ungefähre Gitterkonstanten und Raumgruppe aus Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, Kristallabmessungen $0,7 \times 0,5 \times 0,15$ mm, Volumen $0,05$ mm³. Automatisches Stoe-Vierkreis-Diffraktometer (ω -Abtastung) Graphitmonochromator, genaue Gitterparameter aus 40 Reflexe ($15 \leq \theta \leq 25^\circ$, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung), Meßbereich $-9 < h < 0$, $-14 < k < 14$, $-16 < l < 16$, $(\sin \theta / \lambda)_{\max} 0,639 \text{ \AA}^{-1}$, zwei Standard-Reflexe alle 90 Minuten (030, 003), keine Intensitätsabnahme während der Messung, 4747 Reflexe vermessen, davon 4392 kristallographisch unabhängig, 985 (22,4%) mit $I < 2\sigma(I)$ 'unbeobachtet', 449 davon mit $|F_c| > |F_o|$ wurden bei der Verfeinerung unter Minimierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ einbezogen. Die Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Programm *MULTAN*,

Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977) ergab sofort die Lagen aller Atome der asymmetrischen Einheit mit Ausnahme der H-Atome. Diese wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Verfeinerung aller 329 Parameter einschließlich eines isotropen Extinktionsfaktors $g = 1,67$ (8) (Larson, 1967) und anisotropen Temperaturfaktoren (isotrope für H-Atome) unter Gewichtung mit $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$ ergab $R = 0,057$, $wR = 0,034$, $R_f = \sum |I - \langle I \rangle| / \sum I = 0,025$ für äquivalente Reflexe, maximales Δ/σ im letzten Verfeinerungszyklus 0,03, Restelektronendichte $-0,42 < \Delta\rho < 0,29 \text{ e \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren für die neutralen Atome (Cromer & Mann, 1968), für H-Atome (Stewart, Davidson & Simpson, 1965), f' und f'' für alle Atome außer H aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1962, Bd. III, S. 149), Programmsystem *XTAL2.6* (Hall & Stewart, 1989).

Diskussion. Tabelle 1 enthält die Lageparameter der Atome (ohne H-Atome), Tabelle 2 Bindungsabstände und -winkel.* Die asymmetrische Einheit wird durch ein Molekül der Titelverbindung gebildet (Fig. 1). Der gesättigte Heterocyclen besitzt eine Twist-Konformation. Die Interplanarwinkel (Torsionswinkel) um die Bindungen im Ring: N(3)—P—N(1)—N(2) 24,4 (2), P—N(1)—N(2)—C(7) -62,7 (3), N(1)—N(2)—C(7)—N(4) 32,7 (3), N(2)—C(7)—N(4)—N(3) 32,7 (3), C(7)—N(4)—N(3)—P -68,2 (3), N(4)—N(3)—P—N(2) 33,5 (2)°, lassen sich durch $\varphi_{\max} = 63,6^\circ$ und den Pseudorotationsparameter $\Delta = -57^\circ$ einer idealisierten Twist-Konformation beschreiben (Bucourt, 1974), $\tau = \varphi_{\max} \cos(\Delta + 120\beta)$ ergibt mit $\beta = 1, 2, 3 \dots$ die Torsionswinkel τ : 28,9, -63,5 und $34,6^\circ$ in befriedigender Übereinstimmung. Für die Begünstigung der Twist-Konformation gegenüber der normaler Weise bei gesättigten Sechseringen vorkommenden Sessel-Konformation sind offensichtlich intramolekulare sterische Wechselwirkungen zwischen den Ringsubstituenten verantwortlich. Die Ethoxycarbonyl-Substituenten an N(2) und N(4) haben als Hydrazido-kohlensäureester-Gruppierungen kurze C—N-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter. Dies führt zu einer nahezu ebenen, ekliptischen Anordnung der Atome um diese Bindungen [Torsionswinkel N(1)—N(2)—C(10)—O(4) 8,7 (4),

* Die Liste der Atomkoordinaten der H-Atome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren, der Bindungsabstände und -winkel im Phenylring und in den CH_2 - und CH_3 -Gruppen, der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, und der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54461: 20 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

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

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
S	212,0 (10)	2141,6 (7)	1164,4 (5)	69,4 (5)
P	1876,9 (9)	2508,9 (6)	2044,4 (1)	51,8 (4)
O(1)	1378 (2)	3863 (1)	2212 (1)	57 (1)
O(2)	6846 (3)	708 (2)	3794 (2)	95 (1)
O(3)	7278 (3)	-298 (2)	2029 (2)	95 (2)
O(4)	6159 (3)	1187 (2)	576 (2)	75 (1)
O(5)	1743 (3)	2271 (2)	4968 (2)	82 (2)
O(6)	4855 (3)	2130 (2)	5118 (2)	117 (2)
N(1)	4115 (3)	2534 (2)	1670 (2)	50 (1)
N(2)	5351 (3)	1472 (2)	2177 (2)	57 (1)
N(3)	2130 (3)	1515 (2)	3246 (2)	54 (1)
N(4)	3717 (3)	1592 (2)	3765 (2)	63 (2)
C(1)	479 (4)	4461 (2)	2318 (3)	59 (2)
C(2)	-1645 (5)	3985 (3)	3147 (2)	68 (2)
C(3)	-3392 (5)	4460 (4)	3256 (3)	88 (2)
C(4)	-3945 (5)	5792 (3)	2552 (3)	93 (3)
C(5)	-2773 (6)	6245 (3)	1714 (3)	88 (3)
C(6)	-1018 (5)	5594 (3)	1589 (2)	70 (2)
C(7)	5466 (4)	1203 (3)	3315 (2)	69 (2)
C(8)	4929 (5)	3610 (3)	1074 (3)	74 (2)
C(9)	1536 (5)	306 (3)	3586 (3)	70 (2)
C(10)	6361 (4)	682 (3)	1614 (3)	71 (2)
C(11)	7335 (7)	480 (4)	-95 (4)	109 (3)
C(12)	7530 (1)	1312 (6)	-1137 (4)	132 (5)
C(13)	3517 (5)	2020 (3)	4695 (2)	71 (2)
C(14)	1392 (9)	2764 (5)	5910 (4)	116 (4)
C(15)	-650 (1)	3182 (7)	6032 (5)	160 (5)

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

P—S	1,899 (1)	P—N(1)	1,655 (2)
P—O(1)	1,583 (3)	P—N(3)	1,650 (2)
O(1)—C(1)	1,406 (3)	N(1)—C(8)	1,445 (4)
N(3)—C(9)	1,450 (5)	N(3)—N(4)	1,407 (3)
N(1)—N(2)	1,397 (3)	N(2)—C(10)	1,380 (4)
C(10)—O(3)	1,194 (3)	C(10)—O(4)	1,315 (4)
N(4)—C(13)	1,407 (4)	C(13)—O(6)	1,194 (5)
C(13)—O(5)	1,305 (4)	N(4)—C(7)	1,399 (4)
N(2)—C(7)	1,426 (4)	C(7)—O(2)	1,186 (4)
O(4)—C(11)	1,463 (5)	O(5)—C(14)	1,463 (6)
C(12)—C(11)	1,427 (7)	C(14)—C(15)	1,48 (1)
Phenylring: C—C-Mittelwert: 1,368 (7); Bereich 1,358 (4) bis 1,378 (4)			
S—P—O(1)	114,8 (1)	P—O(1)—C(1)	122,9 (2)
S—P—N(1)	120,7 (1)	C(2)—C(1)—C(6)	121,4 (3)
S—P—N(3)	114,4 (1)	O(1)—C(1)—C(2)	121,4 (2)
N(1)—P—N(3)	99,4 (1)	O(1)—C(1)—C(6)	117,0 (2)
O(1)—P—N(3)	107,3 (1)	O(1)—P—N(1)	97,9 (1)
P—N(3)—C(9)	126,0 (2)	P—N(1)—C(8)	126,5 (2)
P—N(3)—N(4)	113,3 (2)	P—N(1)—N(2)	114,9 (2)
N(4)—N(3)—C(9)	114,3 (2)	N(2)—N(1)—C(8)	117,2 (2)
Winkelsumme um N(3):	353,6 (4)	Winkelsumme um N(1):	358,6 (4)
N(1)—N(2)—C(10)	121,8 (2)	N(3)—N(4)—C(13)	120,8 (2)
N(1)—N(2)—C(7)	117,1 (2)	N(3)—N(4)—C(7)	116,3 (2)
C(10)—N(2)—C(7)	121,0 (2)	C(13)—N(4)—C(7)	122,9 (3)
Winkelsumme um N(2):	359,9 (4)	Winkelsumme um N(4):	360,0 (4)
N(4)—C(7)—O(2)	126,0 (3)	N(2)—C(10)—O(3)	123,9 (3)
N(2)—C(7)—O(2)	124,3 (3)	N(2)—C(10)—O(4)	109,5 (2)
N(2)—C(7)—N(4)	109,7 (2)	O(3)—C(10)—O(4)	126,6 (3)
Winkelsumme um C(7):	360,0 (5)	Winkelsumme um C(10):	360,0 (5)
N(4)—C(13)—O(6)	121,2 (3)	C(10)—O(4)—C(11)	113,6 (2)
N(4)—C(13)—O(5)	110,3 (3)	C(13)—O(5)—C(14)	114,2 (4)
O(6)—C(13)—O(5)	128,6 (3)		
Winkelsumme um C(13):	360,1 (5)		

O(7)—N(2)—C(10)—O(3) 5,3 (5), N(3)—N(4)—C(13)—O(5) 1,7 (3), C(7)—N(4)—C(13)—O(6) -2,7 (2)°. Dadurch kommt es zu relativ kurzen nicht bindenden Kontaktabständen zu den Methylgruppen an N(1) und N(3): O(4)···C(8) 2,959 (5) und O(5)···C(9) 3,253 (5) Å [Summe der VanderWaals-Radien 3,22 Å (Bondi, 1964)]. Dies begünstigt große Torsionswinkel um die N—N-Bindungen [C(8)—N(1)—N(2)—C(10) -78,2 (4), C(9)—N(3)—N(4)—C(13) -93,5°] und damit die Twist-Konformation gegenüber der 'normalen' Sessel-Konformation. In der Twist-Konformation ist auch der Abstand P···C(7) über den Ring hinweg mit 3,104 (3) Å deutlich kürzer als die Summe der VanderWaals-Radien (3,50 Å), aber noch deutlich länger als in einer Sessel-Konformation mit gleichen Bindungsabständen und -winkeln (Viertel & Engelhardt, 1984). Die ebenfalls kurzen Kontaktabstände S···C(9) 3,351 (8) und O(1)···C(8) 2,862 (4) Å sowie N(1)···N(4) 2,636 (3) und N(2)···N(4) 2,609 (3) Å verhindern anscheinend eine noch stärkere 'Vertwistung' des Moleküls [Kontaktabstände nach Bondi (1964); S···C 3,50, N···N 3,10 Å]. Auch die Kontaktabstände zwischen den Carbonyl-O-Atomen sind bemerkenswert kurz: O(2)···O(3) 2,798 (4), O(2)···O(6) 2,811 (4) Å (Bondi, 1964; O···O 3,04 Å). Die im Molekül gefundenen Bindungsabstände entsprechen in Größe und Schwankungsbreite weitgehend denen in entsprechenden Ringen mit Twist-Konformation (Engelhardt & Giersdorf, 1986; Engelhardt & Stromburg, 1985; Viertel & Engelhardt, 1984; Engelhardt, Büniger & Viertel, 1984; Engelhardt & Viertel,

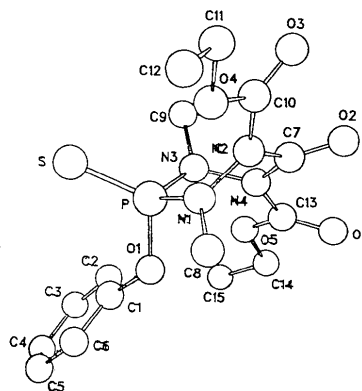


Fig. 1. Molekülgestalt und Nummerierungsschema für die asymmetrische Einheit (H-Atome weggelassen). Die Nummerierung der H-Atome folgt dem Schema: H(2) bis H(6) an C(2) bis C(6), H(1), H(7) und H(8) an C(8), H(9) bis H(11) an C(9), H(12), H(13) an C(11), H(14) bis H(16) an C(12), H(17), H(18) an C(14), H(19) bis H(21) an C(15).

1982a,b; Engelhardt & Jürgens, 1980; Engelhardt & Hartl, 1975, 1976). Die N—N-Abstände liegen mit im Mittel 1,402 (5) Å am unteren Ende des Erfahrungsbereichs, was aufgrund der sp^2 -Hybridisierung aller N-Atome zu erwarten war. Besonders kurze intermolekulare Kontaktabstände finden sich in der Struktur nicht.

Wir danken Herrn Kollegen J. Fuchs für die freundliche Hilfe bei den Messungen. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BUCOURT, R. (1974). *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von E. L. ELIEL & N. L. ALLINGER, Bd. 8, S. 159–224. New York: Wiley-Interscience.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ENGELHARDT, U., BÜNGER, T. & VIERTTEL, H. (1984). *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **14**, 603–615.
 ENGELHARDT, U. & GIERSDORF, K. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1830–1833.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2098–2105.
 ENGELHARDT, U. & HARTL, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1133–1138.
 ENGELHARDT, U. & JÜRGENS, G. D. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 3059–3063.
 ENGELHARDT, U. & STROMBURG, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 122–126.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982a). *Acta Cryst.* **B38**, 1972–1975.
 ENGELHARDT, U. & VIERTTEL, H. (1982b). *Acta Cryst.* **B38**, 3049–3052.
 HALL, S. R. & STEWART, J. M. (1989). Herausgeber. *X-TAL2.6 Users Manual*. Univ. Western Australia, Australia und Maryland, VSta.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–669.
 LINGMANN, H. & LINKE, K.-H. (1970). *Angew. Chem.* **23**, 954–955.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England und Louvain, Belgien.
 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.
 WEINSTEIN, B. & CHANG, H.-H. (1974). *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 99.
 WEINSTEIN, B., HAHN, L. T. & ENG, A. K. (1979). *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 751–752.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 495–498

N-Methyl- und N-Ethoxycarbonyl-substituierter Phosphor-Hydrazin-Heterocyclus mit Twist-Konformation

VON UDO ENGELHARDT UND ANDRÉ SIMON

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

(Eingegangen am 3. Juli 1991; angenommen am 16. August 1991)

Abstract. Diethyl 2,4-dimethyl-3,6-dioxo-3-phenoxy-1,2,4,5-tetraaza-3 λ^5 -phosphacyclohexane-1,5-dicarbonylate, C₁₅H₂₁N₄O₇P, $M_r = 400.28$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.646$ (1), $b = 10.132$ (1), $c = 11.765$ (2) Å, $\alpha = 69.82$ (1), $\beta = 86.38$ (1), $\gamma = 84.97$ (1)°, $V = 963.0$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.380$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 0.18$ mm⁻¹, $F(000) = 420$, $T = 293$ K, $R = 0.059$, $wR = 0.046$ for 2928 unique contributing reflections. The compound was synthesized in our laboratory for a comparison of its conformational properties with those of the analogous thiophosphoryl compound. As in the latter analogue, the saturated six-membered ring adopts a slightly distorted twist conformation, torsion angles: PNNC 64.9 (3) and 63.2 (3), NCNN -27.1 (3) and -36.5 (3), NPNN -34.0 (2) and -23.3 (2)°. The substituents at P are in equatorial positions. Main bond distances: P=O 1.452 (2), P—O 1.576 (2), P—N 1.643 (3), N—N 1.385 (3) and 1.396 (3), N—C(ring) 1.411 (4) and 1.415 (5) Å.

Einleitung. Sechsgliedrige Heterocyclen mit Phosphor (V) und zwei Hydrazinfragmenten als Ringbausteinen liegen vielfach in einer stabilen Twist-Konformation vor. In unserem Arbeitskreis wurden z.B. bei Strukturuntersuchungen an N-tetramethylierten Derivaten (1a) und (1b) bzw. der N-tetrasubstituierten Ringverbindung (2a) diese für gesättigte Sechsringe ungewöhnliche Ringkonformation gefunden (Engelhardt & Viertel, 1982a,b; Engelhardt, Bünger & Viertel, 1984; Engelhardt & Simon, 1992). Den Wechselwirkungen zwischen den Ringsubstituenten kommt bei der Stabilisierung der Twist-Konformation gegenüber der 'normalen' Sessel-Konformation offenbar eine ausschlaggebende Rolle zu. Die Einführung von Ethoxycarbonyl-Substituenten in Hydrazinverbindungen verringert deren Reduktionswirkung und ermöglicht daher die Umsetzung mit schwach oxidierenden Reaktanden (Lingmann & Linke, 1970; Weinstein, Hahn & Eng, 1979). Bei der Titelverbindung (2b) wurde von uns