

lines in Fig. 3(b). Since the phenoxide oxygen, which is one of the acceptors, lies on a twofold axis, it takes part in two equal hydrogen bondings, over H(1) and H(1) ($\frac{1}{2}-x, y, \bar{z}$). O(2) is neighbored by H(1) and H(2) ($\bar{x}, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$), while O(4) has only one hydrogen atom, H(2) ($x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$), of the ammonium ion close enough for hydrogen bonding.

Among the distances between atoms of different picrate ions in the crystals, the only short one in the direction approximately normal to the benzene ring is between C(1) and O(4) ($x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$) and O(4) ($\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$), this being 3.206 Å in potassium picrate and 3.278 Å in ammonium picrate.

All computations in this investigation have been performed on the IBM 360/50 computer at the University of Bergen Computer Facility. The programs used are written by the author and he wishes to take the opportunity to thank the computer staff for their assistance and advice.

References

ALBRECHT, G. A. & COREY, R. B. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1087.

- COPPENS, P. & SCHMIDT, G. M. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 222.
 DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.
 EICHHORN, E. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 787.
 FULLER, W. (1959). *J. Phys. Chem.* **63**, 1705.
 HANSON, A. W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 559.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 LARSON, G. & NAHRINGBAUER, I. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 666.
 LINGAFELTER, E. C. & DONOHUE, J. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 321.
 MANOJLOVIĆ, L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 326.
 MANOJLOVIĆ, L. & SPEAKMAN, J. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 323.
 MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 654.
 MUGNOLI, A. & MARIANI, C. & SIMONETTI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 367.
 ROLLETT, J. S. (1965). *Computing Methods in Crystallography*. Oxford: Pergamon Press.
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (1958, 1965). London: The Chemical Society.
 TROTTER, J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 605.
 TRUEBLOOD, K. N., GOLDISH, E. & DONOHUE, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1009.
 ZACHARIASSEN, W.H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1460

Zur Kristall- und Molekülstruktur des Octamethyl-tetraamidodiphosphono-2,3-butadien-1,3

VON L. BORN

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, 509 Leverkusen, Deutschland

(Eingegangen am 4. März 1968 und wiedereingereicht am 20. August 1968)

Octamethyltetra-amino-2,3-diphosphinylbuta-1,3-diene, $\text{CH}_2\text{:C}[\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]\text{:C}[\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]\text{:CH}_2$, crystallizes in the triclinic space group $P1$ (C_1) with unit-cell dimensions $a=8.7240$, $b=8.3414$, $c=6.3356$ Å; $\alpha=98.154^\circ$, $\beta=85.601^\circ$, $\gamma=105.513^\circ$, and with $Z=1$. The crystal structure was determined by interpretation of the three-dimensional Patterson synthesis with aid of minimum functions and refined by isotropic and anisotropic least-squares methods. The hydrogen positions were determined by three-dimensional Fourier synthesis and also refined by least-squares methods. The final R_1 value was 0.074 (0.063 for observed intensities only). The molecule inclines to a *trans*-configuration. But the centrosymmetry around the C-C bond is considerably distorted, presumably because of the packing of the molecules. The bonding lengths are discussed. Only the N-C bond lengths differ significantly amongst themselves. The average value of the C-H distance is lower than the value determined by other methods. The other bond lengths are normal.

Einleitung

Das Octamethyl-tetraamido-diphosphono-2,3-butadien-1,3 wurde im anorganisch-wissenschaftlichen Labor der Farbenfabriken Bayer AG von R. Schliebs dargestellt. Neben einer Bestätigung der Molekülkonstitution (mittelständige Anlagerung der beiden Phosphoratome) interessierte der gesamte sterische Aufbau des Moleküls, zumal P-N-Bindungen bislang vorwiegend in Ringstrukturen untersucht wurden.

Experimentelles

Die zu untersuchende Substanz kristallisiert aus Aceton in säuligen, durchsichtigen Einkristallen, die wegen leichter Hygroskopie in Röhrchen aus Lindemannglas eingeschlossen wurden. Für die röntgenographische Untersuchung wurden Kristalle mit einem angenähernten Durchmesser von 0,15–0,20 mm ausgewählt. Es wurde Nickel-gefilterte Cu $K\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Absorption wurde nicht berücksichtigt.

Zur Bestimmung der triklinen Gitterparameter wurden Drehaufnahmen um drei verschiedene Achsen gemacht. Die α_1 - und α_2 -Rückstrahlreflexe der entsprechenden nullten Schichtlinien wurden mit einer Weissenbergkamera (Durchmesser 114,6 mm) aufgenommen. Diese Filme wurden ausserdem durch Aufbelichten von Siliziumpulver-Reflexen kalibriert. Aus den drei verschiedenen Kristallaufstellungen ergaben sich insgesamt 75 verschiedene α_1 bzw. α_2 -Reflexe, aus denen nach der Methode der 'kleinsten Quadrate' (siehe Born, 1966) folgende Gitterkonstanten errechnet wurden:

$$\begin{aligned} a &= 8,7240 \pm 0,0004 \text{ \AA} & \alpha &= 98,154^\circ \pm 0,004^\circ \\ b &= 8,3414 \pm 0,0004 & \beta &= 85,601^\circ \pm 0,004^\circ \\ c &= 6,3356 \pm 0,0003 & \gamma &= 105,513^\circ \pm 0,004^\circ \\ \text{Volumen} &= 439,39 \pm 0,04 \text{ \AA}^3, & \text{Molekülzahl } Z &= 1 \\ \text{Dichte (röntgenogr.)} &= 1,218 \text{ g.cm}^{-3} \\ \text{Dichte (gemessen)} &= 1,129 \text{ g.cm}^{-3} \end{aligned}$$

Die Gesamtheit der dreidimensionalen Intensitätsdaten wurde bei Zimmertemperatur mit einer integrierenden equi-inclination-Weissenbergkamera registriert, wobei die Multifilmtechnik zur Anwendung kam. Die Reflexschwärzungen wurden über ein Photometer ausgewertet. Die Schichten $0kl$ bis $7kl$ wurden bei Drehung um die a -Achse ermittelt, bei den Schichten $8kl$ bis $10kl$ wurden auch Reflexwerte von anderen Kristallaufstellungen (b - und c -Achse) berücksichtigt. Die Reflexdaten von diesen Aufstellungen wurden auch dazu verwendet, um die Schichtlinien vorläufig anzugleichen. Der $\sin \theta/\lambda$ -Grenzwert des ausgemessenen Bereiches war $0,63 \text{ \AA}^{-1}$ (insgesamt 1801 Reflexe, davon 293 nicht-beobachtbar).

Strukturbestimmung

Der $N(z)$ -Test auf ein Symmetriezentrum (Howells, Phillips & Rogers, 1950) wurde unter Verwendung

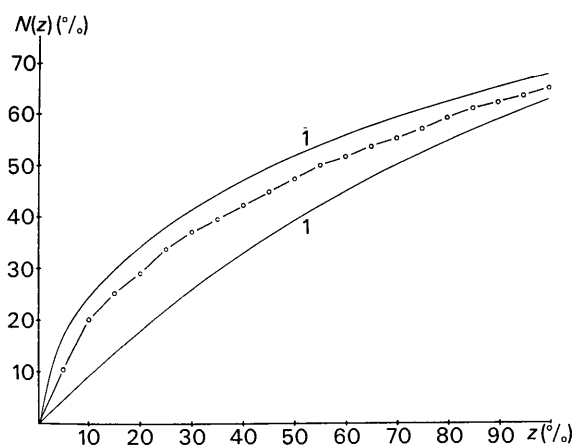


Fig. 1. $N(z)$ -Test zur Bestimmung des Symmetriezentrums. Die obere glatte Kurve ergibt sich für den Idealfall der Zentrosymmetrie. Die untere glatte Kurve entspricht dem Idealfall der Asymmetrie. Die strichpunktierte Kurve zwischen den beiden glatten Kurven ist aus den dreidimensionalen Intensitäten des Octamethyl-tetraamido-diphosphono-2,3-butadien-1,3 berechnet.

aller dreidimensionalen Daten ausgeführt (siehe Fig. 1). Die berechnete (strichpunktierte) $N(z)$ -Kurve liegt etwa in der Mitte zwischen der oberen $\bar{1}$ -Kurve und der unteren 1-Kurve. Bei niedrigeren z -Werten tendiert sie etwas mehr zur $\bar{1}$ -Kurve, bei höheren z -Werten etwas mehr zur 1-Kurve. Ein Symmetriezentrum kann also bei der Strukturbestimmung nicht vorausgesetzt werden. Gleichwohl kann man schon jetzt vermuten, dass die Konfiguration des Moleküls mehr zur zentrosymmetrischen *trans*-Stellung tendiert.

Für die Bestimmung von insgesamt 60 Atomlagenparametern (ohne Wasserstoffatome) war die Berechnung einer Pattersonsynthese (dreidimensional) günstig. Ihre Auswertung geschah über Zweifach-Superpositionen, wobei die Minimumfunktion (Buerger, 1959) zeichnerisch ermittelt wurde. Dadurch trat die angenäherte Lage aller Nichtwasserstoffatome zutage. Nur für die Position des Sauerstoffatoms O(1) ergaben sich zwei konkurrierende Möglichkeiten. Die entsprechenden R_1 Faktoren für die 200 primärstrahl nächsten Reflexe waren 32,0% bzw. 21,1%, sodass die falsche Punktlage sofort erkannt werden konnte.

Die auf solche Weise ermittelten Atompositionen wurden nach der Methode der 'kleinsten Quadrate' verfeinert, wobei die volle Normalgleichungsmatrix in $N \times 3 \times 3$ (für die Lageparameter) und in $N \times 6 \times 6$ (für die anisotropen Temperaturfaktoren) Untermatrizen zerlegt wurde. Abgesehen von den weiter unten erwähnten übergrossen Schrittweiten verfeinerte das auf dieser Basis aufgestellte Rechenprogramm die Atomparameter hinreichend genau. Der von Srinivasan (1961) erwähnte Einfluss zentrosymmetrischer Gruppen (das gesamte Molekül hat ein Pseudosymmetriezentrum zwischen den beiden inneren C-Atomen des Butadiens) kam nicht zum Tragen. Die Wichtung der Reflexe erfolgte nach der Methode von Hughes (1941).

Die Verfeinerung begann mit einem R_1 -Ausgangswert von 29,5% (die unbeobachteten Reflexe immer mit einbezogen). Nach der ersten Iteration hatte sich der R_1 Faktor schon auf 19,2% erniedrigt. Für diese und die folgenden Iterationen wurden isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Bei einem R_1 Faktor von 13% vergrösserten sich die Schritte aufeinanderfolgender Iterationen in gegenläufiger Richtung. Um die dadurch entstehende Divergenz zu vermeiden, wurden die errechneten Verfeinerungsschritte mit Faktoren zwischen 0,5 und 0,7 multipliziert. Unter zusätzlicher Anwendung anisotroper Temperaturfaktoren gelang es, den R_1 Faktor bis auf 9,41% zu reduzieren. In diesem Stadium waren die errechneten Verfeinerungsschritte merklich kleiner als die Standardabweichungen.

Danach wurden die Wasserstoffpositionen aus einer dreidimensionalen Fouriersynthese ermittelt. Leider kamen nicht alle Wasserstoffatome einer Methylgruppe gleichermassen deutlich zum Vorschein. Es waren sogar u.U. die Positionen zweier Wasserstoffatome aus der Lage des dritten zu berechnen. Vorausgesetzt wurde dabei tetraedrische Konfiguration der H-Atome bei

einem konstanten C–H-Abstand von 1,08 Å. Die Herannahme der auf diese Weise bestimmten 28 Wasserstoffatome führte ohne weitere Verfeinerung zu einem Absinken des R_1 Faktors von 9,41% auf 8,35%. Dabei wurden die isotropen Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome auf den Wert $3,0 \text{ \AA}^2$ gesetzt, der im nachfolgenden nicht mit in die Verfeinerung einbezogen wurde. Nach einigen Iterationen, bei denen die errechneten Verfeinerungsschritte der Wasserstoffatome mit Faktoren $< 0,5$ multipliziert wurden, kam ein R_1 Faktor von 7,38% zustande, der sich nicht weiter erniedrigen liess. Der entsprechende R_1 Faktor, nur für die beobachteten Reflexe berechnet, betrug 6,30%. In diesem Stadium wurde die Verfeinerung abgeschlossen. Der Vergleich der beobachteten mit den berechneten Strukturamplituden befindet sich in Tabelle 2.

Tabelle 1. Die Abhängigkeit des R_1 -Faktors von $\sin^2 \theta$

In allen R_1 -Faktoren sind auch die unbeobachteten Reflexe mit enthalten.

Spalte A: R_1 -Faktoren der Abschlussiteration ohne Wasserstoffatome. (Der Gesamt- R_1 -Faktor von 9,41% liess sich nicht weiter herabdrücken.)

Spalte B: R_1 -Faktoren bei Einführung der aus der Fourier-Synthese gewonnenen Wasserstoff-Positionen, die aber noch nicht verfeinert wurden. Die Positionen der P-, O-, N- und C-Atome sind genau dieselben wie in A.

Spalte C: R_1 -Faktoren nach der Verfeinerung der Wasserstoffpositionen, wobei auch die Positionen der anderen Atome geringfügig verändert wurden.

$\sin^2 \theta$	A	B	C
0,0–0,1	12,66%	7,26%	6,74%
0,1–0,2	7,84	5,66	4,34
0,2–0,3	8,54	7,03	5,48
0,3–0,4	7,39	7,62	6,49
0,4–0,5	7,39	7,01	6,30
0,5–0,6	6,94	6,80	6,20
0,6–0,7	7,25	7,53	6,45
0,7–0,8	7,80	7,96	7,22
0,8–0,9	8,24	8,10	7,80
0,9–1,0	10,45	10,66	9,77
0,0–1,0	9,41	8,35	7,38

Dass die Einführung der Wasserstoffatome keine reine Konvergenzhilfe war, beweist die Anwendung des Signifikanztestes von Hamilton (1965). Demnach hätte sich der R_1 Faktor von 9,41% nur auf 9,0786% ($\mathcal{P}_{84, 1533, 0,005} = 1,0365$) erniedrigen dürfen, wenn es sich mit 99,5 prozentiger Wahrscheinlichkeit um einen nichtsignifikanten Einfluss der Wasserstoffparameter hätte handeln sollen. Noch deutlicher allerdings zeigt dies Tabelle 1, in welcher die Abhängigkeit der R_1 -Faktoren von $\sin^2 \theta$ wiedergegeben ist. Da der Atomformfaktor des Wasserstoffatoms mit $\sin^2 \theta$ wesentlich stärker abfällt als die Faktoren der anderen Atome, hat er im primärstrahlennahen Bereich seinen grössten Einfluss, und hier haben wir gerade die stärkste Abnahme des R_1 -Faktors nach Einführung der Wasserstoffparameter.

Diskussion der Ergebnisse

Die endgültigen Parameter der Atomlagen sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 (Wasserstoffatome) verzeichnet. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome finden sich in Tabelle 5. Zweifellos prägt sich die Vernachlässigung der Absorption bei den anisotropen Temperaturfaktoren am stärksten aus. Sie ist möglicherweise auch für die fast durchgehend negativen Vorzeichen der β_{31} verantwortlich. Die Bindungsabstände sind in Tabelle 6 und die entsprechenden Winkel in Tabelle 7(a) verzeichnet. (Die Numerierung ist aus Fig. 2 ersichtlich.) Den in Tabellen 5–7(a) in Klammern angegebenen statistischen Fehlern liegen die N invertierten 3×3 - bzw. 6×6 -Untermatrizen der Least-squares-Normalgleichungsmatrix zugrunde. Da diese Untermatrizen zu grosse Schrittlängen ergaben (etwa 100 Prozent grösser), empfiehlt es sich, vorsichtshalber die angegebenen Fehler mit dem Faktor zwei zu multiplizieren. Der R_1 -Faktor ist zwar vergleichsweise niedrig. Aber man muss beachten, dass die Raumgruppe es gestattet, jedes Atom der Gitterzelle gesondert zu verfeinern. Überhaupt lassen es mögliche systematische Fehler (wie z.B. die Vernachlässigung der Absorption und der anormalen Dispersion) für geraten erscheinen, nur die Mittelwerte aus den chemisch gleichwertigen Bindungsabständen als signifikant anzusehen. Deswegen werden auch nur diese Mittelwerte im nachfolgenden diskutiert (sie stehen unmittelbar hinter der angeführten Bindung in Klammern).

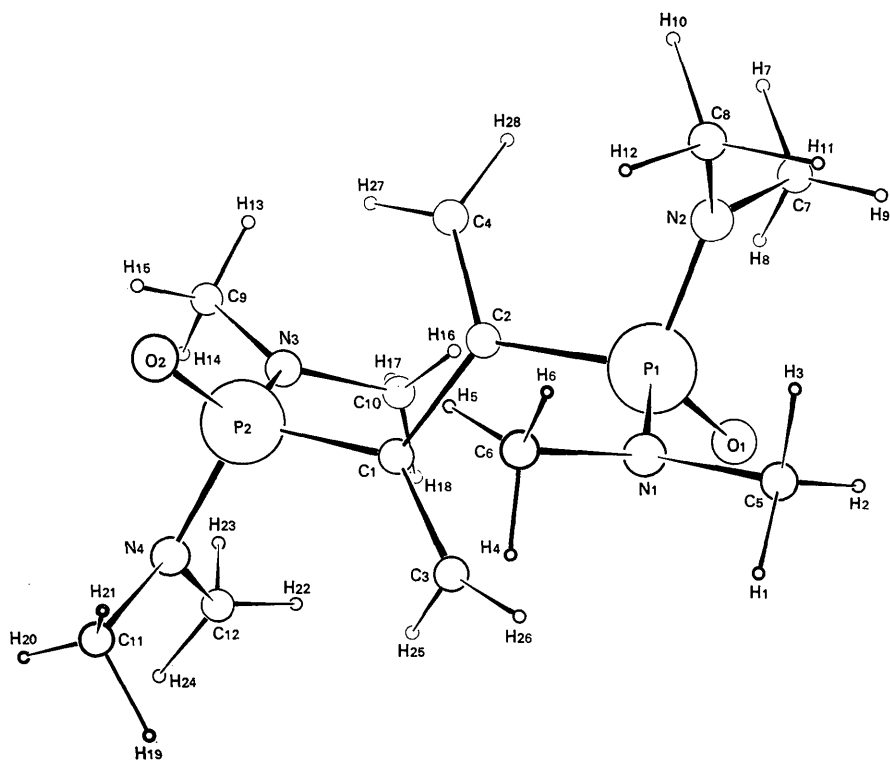
P=O-Bindung (1,476 Å): Corbridge (1966) gibt für die Phosphoryl-Bindungslänge einen Mittelwert von $1,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$ an. In diesem Wert sind 26 überwiegend anorganische Verbindungen enthalten, bei denen auch nicht-kristallstrukturelle Bestimmungsmethoden zum Einsatz kamen. Unter Berücksichtigung der anderen Phosphorliganden dürfte die Phosphorylgruppe des von Daly & Wheatley (1967) bestimmten $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ -Moleküls unserer P=O-Bindung am nächsten kommen. Daly & Wheatley finden einen Mittelwert für die Phosphorylgruppe von 1,477 Å, der mit dem unseren identisch ist. Auch der gemittelte O=P–C-Bindungswinkel von $110,9^\circ$ bestätigt diese Übereinstimmung (Daly & Wheatley: $109,9^\circ$).

P–N-Bindungen (1,647 Å): Leider ist dieser Bindungstyp vorwiegend in Ringstrukturen untersucht worden. Als einzige Kristallstruktur, bei der weder die P–N-Bindung noch einer ihrer Partner (P oder N) in die Ringstruktur einbezogen sind, kommt lediglich das $(\text{H}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ (Nordman, 1960) infrage. Der in dieser Struktur bestimmte Abstand von 1,653 ($\pm 0,005$) Å stimmt gut mit unserem Wert überein. (Die exocyclischen P–N-Abstände, bei denen sich das Phosphoratom in einem $(\text{PN})_x$ -Ring befindet, sind etwas grösser. Sie liegen zwischen 1,67 und 1,68 Å (Bullen, 1962; Wagner & Vos, 1964).) P–N-Verbindungen, bei denen am Phosphor-Atom auch noch mehrere Sauerstoffatome gebunden sind, wurden ausser acht gelassen.

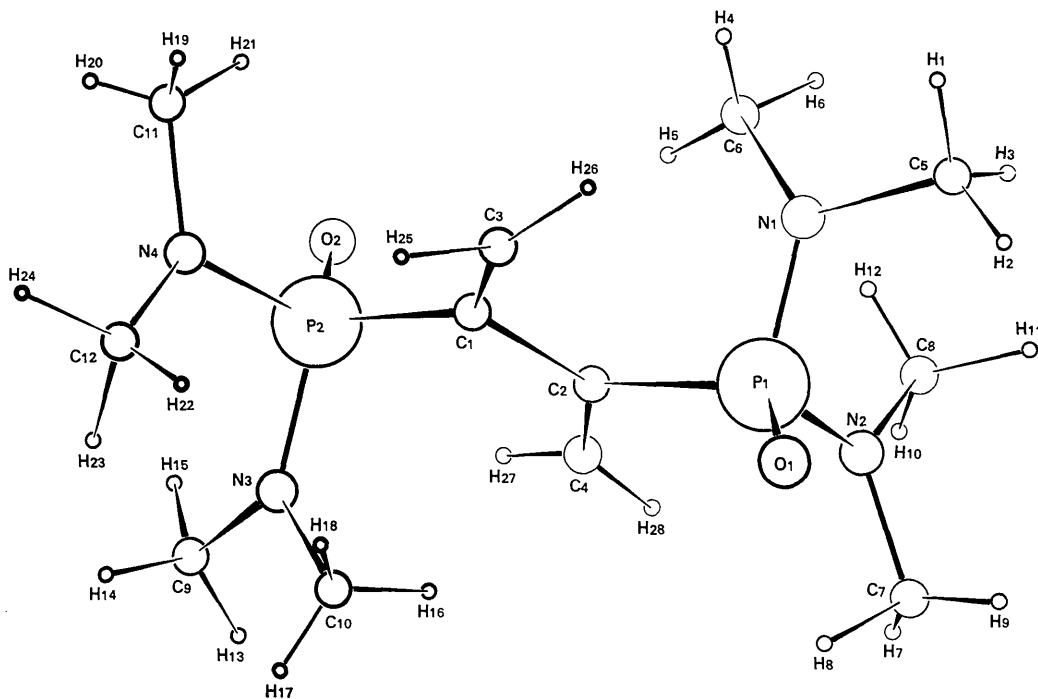
Tabelle 2. Abschliessender Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden

Hinter dem Millerschen Index folgt zunächst der beobachtete und dann der berechnete Wert. - Die unterhalb der minimalen Intensität liegenden nicht beobachtbaren Reflexe wurden gleich 1/3 F_min gesetzt. Sie sind durch ein kleines Kreuz gekennzeichnet. - Die Reflexe 110, 110, 101 und 200 wurden nicht mit in die Berechnungen einbezogen, da sie vermutlich stark extinktionsgeschwächt sind.

Table with multiple columns containing Miller indices (hkl) and corresponding observed and calculated structure amplitudes. The table is organized into several vertical sections, each starting with a label like '010', '100', '011', etc. Each entry typically consists of a pair of numbers (observed and calculated) and a small symbol (like a cross) indicating if the reflection was observed.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) und (b) Zwei Ansichten des Octamethyl-tetraamidodiphosphono-2,3-butadien-1,3. Die Grösse der Atomkreise entspricht etwa der Grösse der Ordnungszahl, sodass z.B. die Phosphoratome durch die grössten und die Wasserstoffatome durch die kleinsten Kreise dargestellt werden.

Tabelle 3. Positionen der Phosphor-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome

Die geschätzten Standardabweichungen stehen in Klammern.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
P(1)	0,4795 (2)	0,3784 (2)	0,1568 (2)
P(2)	0,0020 (2)	0,0055 (2)	0,0030 (2)
O(1)	0,5632 (5)	0,3843 (5)	-0,0525 (6)
O(2)	-0,0743 (5)	-0,0070 (6)	0,2205 (6)
N(1)	0,5414 (5)	0,2684 (6)	0,3092 (7)
N(2)	0,5005 (7)	0,5680 (6)	0,2868 (9)
N(3)	-0,0656 (6)	0,1139 (7)	-0,1480 (8)
N(4)	-0,0281 (6)	-0,1881 (6)	-0,1253 (8)
C(1)	0,2110 (7)	0,1016 (7)	0,0254 (8)
C(2)	0,2669 (6)	0,2771 (6)	0,1388 (7)
C(3)	0,3184 (7)	0,0208 (7)	-0,0557 (9)
C(4)	0,1705 (8)	0,3782 (9)	0,2086 (12)
C(5)	0,7129 (9)	0,3274 (9)	0,3598 (13)
C(6)	0,4511 (7)	0,1605 (8)	0,4534 (9)
C(7)	0,5279 (13)	0,7075 (10)	0,1699 (14)
C(8)	0,4801 (12)	0,6061 (9)	0,5137 (13)
C(9)	-0,2339 (8)	0,0811 (10)	-0,1730 (12)
C(10)	0,0383 (10)	0,2232 (9)	-0,2988 (11)
C(11)	-0,0351 (11)	-0,3324 (9)	-0,0130 (15)
C(12)	-0,0087 (10)	-0,2150 (11)	-0,3592 (12)

Tabelle 4. (Fort.)

		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(9)	H(13)	-0,261	0,203	-0,188
	H(14)	-0,263	-0,011	-0,287
	H(15)	-0,289	0,028	-0,041
C(10)	H(16)	0,147	0,236	-0,276
	H(17)	0,001	0,183	-0,441
	H(18)	0,017	0,333	-0,271
C(11)	H(19)	0,078	-0,376	-0,058
	H(20)	-0,110	-0,417	-0,054
	H(21)	-0,024	-0,300	0,136
C(12)	H(22)	0,077	-0,145	-0,416
	H(23)	-0,080	-0,160	-0,433
	H(24)	-0,054	-0,353	-0,413
C(3)	H(25)	0,250	-0,096	-0,140
	H(26)	0,442	0,041	-0,049
C(4)	H(27)	0,056	0,320	0,195
	H(28)	0,202	0,507	0,252

P-C-Bindungen (1,809 Å): Laut Fritchie (1966), der eine kleine Übersicht der P-C-Bindungen bringt, ist es wahrscheinlich, dass annähernd ein Abstand von 1,80 Å für die P_{sp^3} - C_{sp^2} -Bindung infrage kommt. Auch hier kann man die Übereinstimmung mit unserem Wert als gut bezeichnen.

N-C-Bindungen (1,455 Å): Hier fällt die relativ hohe Schwankung zwischen den einzelnen N-C-Abständen (von 1,417 bis 1,496 Å) auf. Dies ist wahrscheinlich nicht allein der Ungenauigkeit der Strukturbestimmung zuzuschreiben. Der N-C-Bindungs-Situation in unserem Molekül kommen die Verhältnisse im $(NP(N(CH_3)_2)_2)_4$ (Bullen, 1962) und im $P_6N_6(N(CH_3)_2)_{12}$ (Wagner & Vos, 1964) am nächsten. In diesen beiden Fällen sind die exocyclischen Stickstoffatome an zwei Methylgruppen und ein Phosphoratom gebunden. Die entsprechenden gemittelten C-N-Abstände betragen im ersten Fall 1,453 Å und im zweiten Fall 1,46 Å. Auch hier ist also die Übereinstimmung mit unserem Mittelwert sehr gut. Der

Tabelle 4. Positionen der Wasserstoffatome

Das zugehörige Kohlenstoffatom ist jeweils an erster Stelle angegeben.

		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(5)	H(1)	0,747	0,222	0,319
	H(2)	0,770	0,413	0,283
	H(3)	0,719	0,370	0,531
C(6)	H(4)	0,504	0,068	0,435
	H(5)	0,342	0,129	0,414
	H(6)	0,469	0,218	0,612
C(7)	H(7)	0,623	0,780	0,244
	H(8)	0,567	0,643	-0,009
	H(9)	0,425	0,745	0,154
C(8)	H(10)	0,588	0,713	0,570
	H(11)	0,352	0,621	0,547
	H(12)	0,495	0,512	0,601

Tabelle 5. Anisotrope Temperaturfaktoren der Formel $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hk\beta_{12} + kl\beta_{23} + lh\beta_{31})]$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{23}	β_{31}
P(1)	0,0098 (2)	0,0116 (2)	0,0182 (3)	0,0015 (3)	0,0022 (4)	-0,0029 (3)
P(2)	0,0124 (2)	0,0119 (2)	0,0188 (3)	0,0016 (3)	0,0041 (4)	-0,0052 (4)
O(1)	0,0140 (6)	0,0170 (7)	0,0202 (10)	0,0041 (10)	0,0101 (13)	0,0042 (12)
O(2)	0,0153 (6)	0,0180 (8)	0,0205 (10)	0,0012 (11)	0,0044 (14)	-0,0001 (13)
N(1)	0,0092 (6)	0,0188 (9)	0,0242 (13)	0,0059 (11)	0,0105 (16)	-0,0028 (13)
N(2)	0,0194 (9)	0,0102 (7)	0,0270 (14)	-0,0024 (11)	-0,0026 (15)	-0,0056 (17)
N(3)	0,0146 (7)	0,0166 (8)	0,0212 (12)	0,0030 (12)	0,0067 (15)	-0,0057 (14)
N(4)	0,0150 (7)	0,0153 (8)	0,0231 (13)	0,0056 (12)	0,0007 (16)	-0,0063 (15)
C(1)	0,0128 (8)	0,0137 (9)	0,0200 (12)	0,0057 (13)	0,0012 (17)	-0,0040 (15)
C(2)	0,0104 (7)	0,0108 (7)	0,0177 (11)	0,0010 (11)	0,0059 (14)	-0,0009 (14)
C(3)	0,0126 (7)	0,0105 (7)	0,0247 (14)	0,0039 (11)	-0,0073 (15)	-0,0042 (16)
C(4)	0,0150 (10)	0,0177 (11)	0,0386 (11)	0,0141 (17)	0,0014 (25)	-0,0013 (23)
C(5)	0,0167 (11)	0,0193 (12)	0,0404 (24)	0,0030 (18)	0,0089 (27)	-0,0173 (26)
C(6)	0,0145 (9)	0,0176 (10)	0,0218 (14)	0,0084 (14)	0,0132 (18)	-0,0061 (17)
C(7)	0,0328 (20)	0,0171 (13)	0,0390 (26)	0,0143 (26)	0,0132 (29)	-0,0033 (35)
C(8)	0,0334 (20)	0,0156 (11)	0,0277 (19)	0,0047 (23)	0,0011 (23)	-0,0093 (30)
C(9)	0,0106 (8)	0,0237 (13)	0,0363 (21)	0,0084 (16)	0,0044 (26)	-0,0134 (20)
C(10)	0,0212 (12)	0,0185 (12)	0,0255 (17)	0,0049 (19)	0,0128 (22)	0,0044 (22)
C(11)	0,0263 (16)	0,0110 (9)	0,0501 (30)	0,0015 (19)	0,0130 (25)	-0,0085 (35)
C(12)	0,0189 (11)	0,0265 (16)	0,0298 (20)	0,0138 (22)	-0,0263 (30)	-0,0141 (24)

C–N–C-Valenzwinkel ist bei beiden Strukturen (Bullen: 116°; Wagner & Vos: 113°) deutlich kleiner als 120°. Dies stimmt mit unserem Ergebnis (Mittelwert:

114,8°) qualitativ überein. Die Mittelwerte der P–N–C-Winkel liegen bei Bullen (119,1°), Wagner & Vos (120°) und dieser Struktur (121,8°) näher an 120°.

Tabelle 6. Bindungsabstände mit ihren Standardabweichungen (in Klammern)

	Abstand		Abstand		Abstand
P(1)–O(1)	1,464 (4)	C(1)–C(3)	1,327 (8)	C(10)–H(16)	0,94 (9)
P(2)–O(2)	1,488 (4)	C(2)–C(4)	1,353 (9)	C(10)–H(17)	0,96 (7)
Mittelwert	1,476	Mittelwert	1,340	C(10)–H(18)	0,97 (8)
P(1)–N(1)	1,632 (6)	C(1)–C(2)	1,507 (6)	C(11)–H(19)	1,14 (8)
P(1)–N(2)	1,647 (5)			C(11)–H(20)	0,85 (7)
P(2)–N(3)	1,643 (6)			C(11)–H(21)	0,95 (7)
P(2)–N(4)	1,664 (5)	C(5)–H(1)	1,00 (8)	C(12)–H(22)	0,90 (7)
Mittelwert	1,647	C(5)–H(2)	0,93 (8)	C(12)–H(23)	1,04 (8)
		C(5)–H(3)	1,09 (7)	C(12)–H(24)	1,12 (7)
P(1)–C(2)	1,826 (5)	C(6)–H(4)	0,99 (9)	Mittelwert	1,03
P(2)–C(1)	1,792 (5)	C(6)–H(5)	0,96 (8)	C(3)–H(25)	1,09 (7)
Mittelwert	1,809	C(6)–H(6)	1,05 (7)	C(3)–H(26)	1,05 (8)
		C(7)–H(7)	0,99 (7)	C(4)–H(27)	0,99 (7)
N(1)–C(5)	1,489 (9)	C(7)–H(8)	1,25 (8)	C(4)–H(28)	1,04 (7)
N(1)–C(6)	1,417 (7)	C(7)–H(9)	1,04 (9)	Mittelwert	1,04
N(2)–C(7)	1,424 (10)	C(8)–H(10)	1,15 (7)		
N(2)–C(8)	1,436 (10)	C(8)–H(11)	1,16 (8)		
N(3)–C(9)	1,437 (8)	C(8)–H(12)	1,06 (8)		
N(3)–C(10)	1,496 (8)	C(9)–H(13)	1,12 (9)		
N(4)–C(11)	1,468 (10)	C(9)–H(14)	0,97 (7)		
N(4)–C(12)	1,471 (9)	C(9)–H(15)	1,03 (8)		
Mittelwert	1,455				

Tabelle 7(a). Atomwinkel mit ihren Standardabweichungen (in Klammern)

O(1)–P(1)–N(1)	113,2 (3)°	N(1)–C(5)–H(1)	101 (4)°	C(2)–C(4)–H(27)	113 (5)°
O(1)–P(1)–N(2)	111,2 (3)	N(1)–C(5)–H(2)	113 (5)	C(2)–C(4)–H(28)	128 (4)
O(1)–P(1)–C(2)	112,7 (2)	N(1)–C(5)–H(3)	107 (4)	H(27)–C(4)–H(28)	118 (6)
N(1)–P(1)–N(2)	107,4 (3)				
N(1)–P(1)–C(2)	103,8 (2)	N(1)–C(6)–H(4)	102 (4)	H(1)–C(5)–H(2)	112 (7)
N(2)–P(1)–C(2)	108,2 (3)	N(1)–C(6)–H(5)	108 (5)	H(2)–C(5)–H(3)	110 (6)
		N(1)–C(6)–H(6)	110 (4)	H(3)–C(5)–H(1)	113 (7)
O(2)–P(2)–N(3)	116,2 (3)				
O(2)–P(2)–N(4)	107,7 (2)	N(2)–C(7)–H(7)	98 (5)	H(4)–C(6)–H(5)	115 (6)
O(2)–P(2)–C(1)	109,2 (2)	N(2)–C(7)–H(8)	100 (4)	H(5)–C(6)–H(6)	114 (6)
N(3)–P(2)–N(4)	106,5 (3)	N(2)–C(7)–H(9)	113 (4)	H(6)–C(6)–H(4)	106 (6)
N(3)–P(2)–C(1)	106,8 (3)				
N(4)–P(2)–C(1)	110,3 (3)	N(2)–C(8)–H(10)	107 (4)	H(7)–C(7)–H(8)	111 (5)
		N(2)–C(8)–H(11)	107 (4)	H(8)–C(7)–H(9)	108 (6)
P(1)–N(1)–C(5)	115,9 (4)	N(2)–C(8)–H(12)	114 (4)	H(9)–C(7)–H(7)	124 (6)
P(1)–N(1)–C(6)	128,5 (4)				
C(5)–N(1)–C(6)	112,3 (5)	N(3)–C(9)–H(13)	108 (4)	H(10)–C(8)–H(11)	121 (5)
		N(3)–C(9)–H(14)	108 (5)	H(11)–C(8)–H(12)	109 (6)
P(1)–N(2)–C(7)	119,4 (5)	N(3)–C(9)–H(15)	107 (5)	H(12)–C(8)–H(10)	100 (6)
P(1)–N(2)–C(8)	125,2 (5)				
C(7)–N(2)–C(8)	115,2 (6)	N(3)–C(10)–H(16)	111 (5)	H(13)–C(9)–H(14)	119 (7)
		N(3)–C(10)–H(17)	108 (4)	H(14)–C(9)–H(15)	103 (6)
P(2)–N(3)–C(9)	120,0 (5)	N(3)–C(10)–H(18)	108 (4)	H(15)–C(9)–H(13)	113 (6)
P(2)–N(3)–C(10)	123,4 (5)				
C(9)–N(3)–C(10)	115,5 (6)	N(4)–C(11)–H(19)	108 (4)	H(16)–C(10)–H(17)	118 (7)
		N(4)–C(11)–H(20)	112 (6)	H(17)–C(10)–H(18)	103 (7)
P(2)–N(4)–C(11)	121,7 (5)	N(4)–C(11)–H(21)	112 (6)	H(18)–C(10)–H(19)	108 (7)
P(2)–N(4)–C(12)	120,3 (5)				
C(11)–N(4)–C(12)	116,3 (6)	N(4)–C(12)–H(22)	115 (5)	H(19)–C(11)–H(20)	104 (7)
		N(4)–C(12)–H(23)	112 (4)	H(20)–C(11)–H(21)	118 (6)
P(2)–C(1)–C(2)	119,8 (4)	N(4)–C(12)–H(24)	108 (4)	H(21)–C(11)–H(19)	101 (6)
P(2)–C(1)–C(3)	121,2 (4)				
C(2)–C(1)–C(3)	119,0 (5)	C(1)–C(3)–H(25)	105 (4)	H(22)–C(12)–H(23)	92 (7)
		C(1)–C(3)–H(26)	136 (4)	H(23)–C(12)–H(24)	104 (6)
P(1)–C(2)–C(1)	120,2 (4)	H(25)–C(3)–H(26)	119 (6)	H(24)–C(12)–H(22)	126 (6)
P(1)–C(2)–C(4)	114,8 (4)				
C(1)–C(2)–C(4)	124,5 (5)				

Tabelle 7(b). Mittelwerte der Atomwinkel

O-P-N	112,0°
O-P-C	110,9
N-P-N	106,9
N-P-C	107,2
P-N-C	121,8
C-N-C	114,8
Butadiengruppe	
P-C-C	119,0°
C-C-C	121,7
C-C-H	120,5
H-C-H	118,5
Methylgruppen	
N-C-H	108,2°
H-C-H	110,5

C-C-Bindung (1,507 Å): Dieser Atomabstand stimmt gut mit dem Durchschnittswert für C-C=C-Bindungen der Suttonschen Tafeln (Sutton, 1965) überein, welcher $1,510 \pm 0,005$ Å beträgt.

C=C-Bindungen (1,340 Å): Auch hier liegt der Atomabstand im Bereich des Suttonschen Durchschnittswertes (Sutton, 1965) für den C=C-C=C-Bindungstyp, der mit $1,336 \pm 0,005$ Å angegeben ist.

C-H-Bindungen (1,03 Å): Die erheblichen Abstandsschwankungen (zwischen 0,85 und 1,25 Å) sind eine Folge der gesonderten Verfeinerung der Wasserstoff-

lagen. Derartig grosse Schwankungen finden sich sogar bei Autoren, die ihre Reflexintensitäten mit dem Diffraktometer gemessen haben (z.B. Jain & Lingafelter (1967): R_1 -Faktor = 3,8%). Der Mittelwert von 1,03 Å ist merklich kleiner als der durch spektroskopische Methoden ermittelte Wert (1,09 Å), was typisch für röntgenkristallographische Strukturbestimmungen ist (Diskussion u.a. bei Lipson & Cochran, 1966).

Tabelle 8(a). Intramolekulare Atomabstände, die kleiner als 3,3 Å sind

Alle Abstände zwischen Atomen verschiedener Moleküle sind grösser als 3,3 Å.

Die Standardabweichungen liegen alle in der Nähe von 0,01 Å.

P(1)-C(1)	2,89	N(1)-N(2)	2,64
P(1)-C(3)	3,10	N(1)-C(2)	2,73
P(1)-C(4)	2,69	N(1)-C(3)	3,25
P(1)-C(5)	2,65	N(1)-C(8)	3,09
P(1)-C(6)	2,75		
P(1)-C(7)	2,66	N(2)-C(2)	2,82
P(1)-C(8)	2,74	N(2)-C(4)	2,93
		N(2)-C(5)	3,17
P(2)-C(2)	2,86	N(3)-N(4)	2,65
P(2)-C(3)	2,73	N(3)-C(1)	2,76
P(2)-C(4)	3,20	N(3)-C(12)	3,03
P(2)-C(9)	2,67		
P(2)-C(10)	2,76		
P(2)-C(11)	2,74	N(4)-C(1)	2,84
P(2)-C(12)	2,72	N(4)-C(3)	3,09
		N(4)-C(9)	3,28

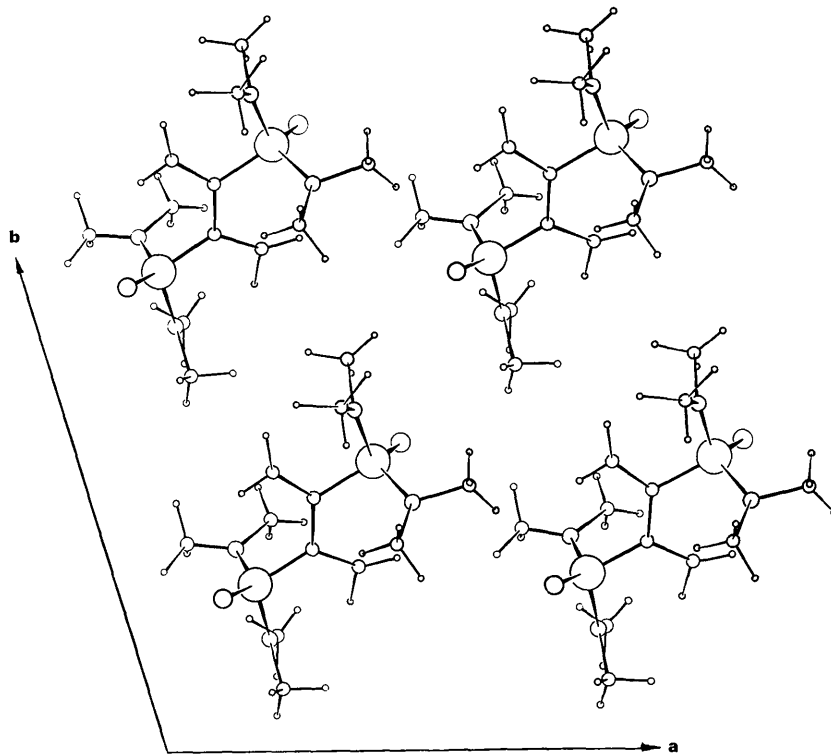


Fig.3. Die Molekülpackung in der *a-b*-Ebene. Für die Darstellung der Atome gilt das unter Fig.2 Gesagte. Auf die Einzeichnung der in der *c*-Richtung darüber gepackten Moleküle wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 8. (Fort.)

O(1)-N(1)	2,59		
O(1)-N(2)	2,57	C(1)-C(4)	2,53
O(1)-C(2)	2,75	C(1)-C(10)	3,07
O(1)-C(3)	3,21	C(2)-C(3)	2,44
O(1)-C(5)	3,16	C(2)-C(6)	3,06
O(1)-C(7)	2,94	C(5)-C(6)	2,41
		C(7)-C(8)	2,41
O(2)-N(3)	2,66	C(9)-C(10)	2,48
O(2)-N(4)	2,55	C(11)-C(12)	2,50
O(2)-C(1)	2,68		
O(2)-C(9)	3,21		
O(2)-C(11)	2,99		

Tabelle 8(b). Abweichungen von der Planarität bei den C-Atomen des Butadiens und bei den NR₃-Gruppierungen

Gruppe	Atom	Abstand von der 'besten Ebene'
C(3)=C(1)-C(2)=C(4)	C(1)	-0,031 Å
	C(2)	-0,039
	C(3)	0,034
	C(4)	0,036
C(5) N(1)-P(1) C(6)	N(1)	0,118
	P(1)	-0,039
	C(5)	-0,036
C(7) N(2)-P(1) C(8)	C(6)	-0,043
	N(2)	-0,030
	P(1)	0,010
	C(7)	0,010
C(9) N(3)-P(2) C(10)	C(8)	0,011
	N(3)	-0,071
	P(2)	0,023
	C(9)	0,024
C(11) N(4)-P(2) C(12)	C(10)	0,024
	N(4)	-0,087
	P(2)	0,027
	C(11)	0,030
	C(12)	0,029

In Fig. 2(a) und (b) ist der räumliche Aufbau des Moleküls wiedergegeben. Er beweist eindeutig die *trans*-Stellung und die mittelständige Anlagerung beider Phosphoratome. Die Störung der Zentrosymmetrie (um den C-C-Mittelpunkt des Butadiens) ist im einzelnen nur schwer zu verstehen. Sie ist möglicherweise unter Mitwirkung der Molekulpackung zustande gekommen. Diese ist in Fig. 3 nur ausschnittsweise wiedergegeben, da die gesamte räumliche Packung zeichnerisch-anschaulich kaum darstellbar ist. Ausserdem ist in Tabelle 8(a) eine Übersicht über die näheren, nicht zu einer chemischen Bindung gehörenden intramolekularen Atomabstände gegeben. Dabei wurden die Wasserstoffatome wegen ihrer ungenauen Bestimmung nicht mitberücksichtigt. Lediglich der O(1)-H(8)-Abstand (2,13 Å) ist bemerkenswert. Die anderen O-H-Abstände sind wesentlich grösser (> 2,45 Å). Die Butadiengruppe (ohne H-Atome) und die NR₃-Gruppierungen sind bezüglich ihrer Planarität untersucht worden [siehe Tabelle 8(b)]. Während die Abweichungen von der 'besten Ebene' beim Butadien verhältnismässig geringfügig sind, bricht bei den NR₃-Gruppierungen das zentrale Stickstoffatom in drei Fällen merklich aus der mittleren Ebene heraus. Alle intermolekularen Atomabstände (< 4,0 Å) sind in Tabelle 9 verzeichnet. Auch hier wurde auf die Wasserstoffatome verzichtet.

Alle maschinellen Berechnungen wurden im Rechenzentrum der Farbenfabriken Bayer AG auf einer IBM 7070 und einer IBM 7074 ausgeführt. Ein Programm (Intensitätskorrektur) stammt von R. Huber, ein weiteres, zur Bestimmung der 'besten Ebene', von D. L. Smith (Programmbezeichnung: *PLANET*). Alle anderen Programme (z.B. Berechnung der Fouriersynthese und Verfeinerung der Atomparameter) wurden vom Verfasser im FOS-FORTRAN-Code selbst geschrieben.

Tabelle 9. Intermolekulare Atomabstände, die kleiner als 4,0 Å sind

Während sich das erste Atom immer in dem Zentralmolekül befindet [Translation: (000)], gibt die Klammer hinter dem zweiten Atom an, in welche Translationsrichtung das zugehörige Molekül verschoben worden ist. So würde z.B. (1 $\bar{1}$ 0) das um $-a-b$ verschobene Molekül bedeuten.

Die Standardabweichungen sind im allgemeinen nicht grösser als 0,01 Å.

O(1)-C(5) (00 $\bar{1}$)	3,86	C(3)-C(6) (00 $\bar{1}$)	3,48
O(1)-C(6) (00 $\bar{1}$)	3,47	C(3)-C(9) (100)	3,83
O(1)-C(8) (00 $\bar{1}$)	3,74		
O(1)-C(9) (100)	3,43	C(4)-C(5) ($\bar{1}$ 00)	3,96
O(1)-C(11) (110)	3,67	C(4)-C(10) (001)	3,54
		C(4)-C(11) (010)	3,83
O(2)-N(3) (001)	3,99		
O(2)-C(5) ($\bar{1}$ 00)	3,72	C(5)-C(9) (100)	3,76
O(2)-C(7) ($\bar{1}$ 10)	3,65	C(5)-C(9) (101)	3,96
O(2)-C(10) (001)	3,42		
O(2)-C(12) (001)	3,54	C(6)-C(9) (101)	4,00
		C(6)-C(10) (001)	3,95
N(1)-C(9) (100)	3,87		
		C(7)-C(11) (110)	3,98
C(2)-C(10) (001)	3,97		

Literatur

- BORN, L. (1966). *N. Jb. Miner. Mh.* p. 24.
 BUERGER, M. L. (1959). *Vector Space*. New York: John Wiley.
 BULLEN, G. L. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 3193.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1966). *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, in: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3. New York: Interscience Publishers.
 DALY, J. J. & WHEATLEY, P. J. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 212.
 FRITCHIE, C. J., JR (1966). *Acta Cryst.* **20**, 107.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 JAIN, P. C. & LINGAFELTER, E. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 127.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1966). *The Determination of Crystal Structures*, p. 352. London: Bell.
 NORDMAN, C. E. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 535.
 SRINIVASAN, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1163.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances*. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.
 WAGNER, A. J. & VOS, A. (1964). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 603.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1469

The Crystal Structures of DL-Cyclazocine and L-Cyclazocine.HBr.H₂O, and the Absolute Configuration of L-Cyclazocine.HBr.H₂O (2-Cyclopropylmethyl-2'-hydroxy-5,9-dimethyl-6,7-benzomorphan)

BY I. L. KARLE, R. D. GILARDI,* A. V. FRATINI* AND J. KARLE

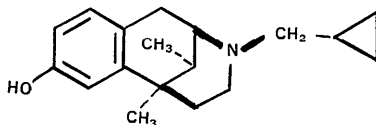
Laboratory for the Structure of Matter, U.S. Naval Research Laboratory, Washington, D.C., 20390, U.S.A.

(Received 1 August 1968)

L-Cyclazocine, C₁₈H₂₅NO, is a non-addictive narcotic antagonist of morphine. The racemate crystallizes in space group *P2₁/n* with *a* = 12·367, *b* = 12·415, *c* = 10·229 Å and β = 102·9° while the HBr salt of the biologically active *levo*-form crystallizes in space group *P2₁* with *a* = 10·635, *b* = 8·128, *c* = 11·692 Å and β = 116·1°. The cyclazocine molecule resembles a segment of the morphine molecule and has the same absolute configuration as morphine. The absolute configuration was determined from the anomalous dispersion of the Br atom. In the racemate, the molecules are linked in endless chains by N···HO hydrogen bonding. In the HBr salt, hydrogen bonding which involves the H₂O molecule, hydroxyl group, Br⁻ and NH⁺ connects the molecules into endless double chains. Direct methods of phase determination were used to solve the structures.

Introduction

The relationship between chemical structure and the physiological activity of morphine has stimulated a search for a substituted fragment of the morphine molecule that would possess similar analgesic properties but would be free of addictive properties (*e.g.* Jacobson & May, 1965). One of the variations which has been prepared, cyclazocine (2-cyclopropylmethyl-2'-hydroxy-5,9-dimethyl-6,7-benzomorphan),



(British Patent, 1965; Archer, Albertson, Harris, Pierson & Bird, 1964) was found to be a non-addictive

narcotic antagonist of morphine and other analgesic agents (Martin, Gorodetzky & McClane, 1965; Martin, Fraser, Gorodetzky & Rosenberg, 1965). In view of its potentially important use, the crystal structures of the racemic free base and also of the biologically active optical isomer (*levo*-) have been determined. In addition, the absolute configuration of the biologically active optical isomer has been established by means of the anomalous scattering of the Br atom. (The initial ingredients in the synthesis of these materials were optically inactive.) The crystals were supplied by Dr R. K. Kullnig of the Sterling-Winthrop Research Laboratories.

Cyclazocine

The racemate of the free base forms crystals in the shape of a rhombohedron with the *b* axis the diagonal of the base of the rhombohedron. The crystal used had the approximate dimensions of 0·5 × 0·8 × 0·3 mm but the diffraction patterns were obtained from the apex where the effective crystal size was considerably less. The apex of the crystal used scattered as a single

* National Academy of Sciences-National Research Council Postdoctoral Resident Research Associate.