

Fig. 1. Bond lengths (Å), angles (°) and endocyclic torsion angles (°) averaged for the corresponding bonds in molecules I and I'.

References

- HALL, S. R. & MASLEN, E. N. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 265–279.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 202–207. Birmingham: Kynoch Press.
 KAWAI, K., AKIYAMA, T., OGIHARA, Y. & SHIBATA, S. (1974). *Phytochemistry*. In the press.

- KAWAI, K., IITAKA, Y., SHIBATA, S., KULSHRESHTHA, D. K. & RASTOGI, R. P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2947–2953.
 OKAYA, Y. & ASHIDA, T. (1967). *HBLV IV. The Universal Crystallographic Computing System* (I), p. 65. The Crystallographic Society of Japan.
 TANAKA, O., NAGAI, M., OHSAWA, T., TANAKA, N. & SHIBATA, S. (1967). *Tetrahedron Lett.* pp. 391–396.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2888

1-Methyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1-thia-3,5-diphospha^v-2,6-diazin

VON JOHANNES WEISS

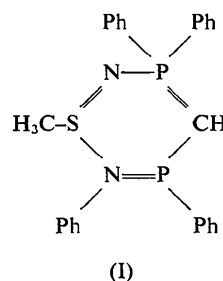
Anorganisch Chemisches Institut der Universität, Heidelberg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 18. März 1974; angenommen am 18. Juli 1974)

Abstract. $C_{26}H_{24}N_2P_2S$, orthorhombic, *Pbnm*, $a=9.473$ (4), $b=11.551$ (5), $c=21.453$ (9) Å, $Z=4$, $D_c=1.30$ g cm^{-3} . The structure was refined by least-squares methods to $R=6.3\%$. The molecule has a mirror plane. The six-membered CN_2P_2S -ring is puckered. All bond lengths in the ring are between those of single and double bonds.

Einleitung. Appel & Hänssgen (1967) synthetisierten ein neues sechsgliedriges Ringsystem, das Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor als Ringglieder enthält. Von einem Vertreter dieser Gruppe, vom 1-Methyl-3,3,5,5-tetraphenyl-1-thia-3,6-diphospha^v-2,6-

diazin (I) wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt.



Für die Aufnahmen wurde ein annähernd würfelförmiger Kristall* mit einer Kantenlänge von *ca.* 0,025 cm verwendet. Aus Diffraktometermessungen (AED von Siemens, 5-Wertmessung, θ - 2θ -Abtastung) wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung bis zu $2\theta = 70^\circ$ 2450 unabhängige Reflexe erhalten, wobei Reflexe, deren Intensität $I < 2,58\sigma(I)$ war, als nicht beobachtet angesehen wurden. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da bei einem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 2,93 \text{ cm}^{-1}$ und der geringen Grösse des Kristalls die Absorption keinen nennenswerten Fehler verursacht.

Aufgrund der systematischen Auslöschungen $h0l$ für $h+l=2n+1$ und Okh für $k=2n+1$ kamen die beiden Raumgruppen $Pbn2_1$ (C_{2v}^9) und $Pbnm$ (D_{2h}^{16}) in Frage. Die Pattersonfunktion liess die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pbnm$ wahrscheinlicher erscheinen. Im Verlaufe der Strukturbestimmung konnte diese Raumgruppe auch bestätigt werden.

Die Raumgruppe $Pbnm$ hat 8-zählige Symmetrie. Da die Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält, musste das Molekül eine Spiegelebene besitzen, die mit einer kristallographischen Spiegelebene zusammenfällt. Aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese wurden die Lagen von S, C(1) und C(2), d.h. der Atome auf dieser Spiegelebene, sowie die Lagen von P und N entnommen. Die Positionen der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen und der Phenyl-Wasserstoffe ergaben sich aus Fouriersynthesen. Nicht bestimmt wurden die Lagen der Wasserstoffatome der Methylgruppe [an C(2)] und des Wasserstoffatoms an C(1).

Die Strukturparameter wurden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Nach vier Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren war der

* Herrn Prof. Appel danke ich für die Überlassung der Kristalle.

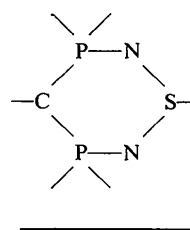
R -Wert 10,0% (mittlere Änderung/Fehler 0,12, grösste Änderung/Fehler 0,65). Vier weitere Cyclen mit anisotropen Temperaturfaktoren, in denen die Wasserstoffatome nicht mit verfeinert wurden, verbesserten den R -Wert auf 6,3% (mittlere Änderung/Fehler 0,07, grösste Änderung/Fehler 0,60). Die endgültigen Parameter sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.*

Tabelle 2. Parameter der Wasserstoffatome

Ortskoordinaten sind mit 10^3 multipliziert.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
H(1)	944 (6)	78 (5)	50 (3)	1,3
H(2)	43 (8)	171 (6)	966 (3)	3,4
H(3)	222 (7)	320 (6)	986 (3)	4,0
H(4)	295 (8)	351 (6)	103 (3)	4,1
H(5)	191 (6)	242 (5)	174 (3)	1,4
H(6)	715 (6)	212 (5)	188 (3)	1,7
H(7)	492 (7)	212 (6)	142 (3)	3,1
H(8)	400 (8)	40 (6)	97 (3)	1,7
H(9)	576 (8)	897 (7)	73 (4)	5,5
H(10)	810 (6)	903 (6)	111 (3)	2,6

Diskussion. Der sechsgliedrige Ring



* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30585: 18 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Parameter der nicht-Wasserstoffatome

Alle werte sind mit 10^4 multipliziert. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern. Der für den Temperaturfaktor verwendete Ausdruck ist $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	1084 (2)	8985 (1)	2500	115 (2)	53 (1)	19 (0)	24 (1)	0	0
P	9690 (1)	704 (1)	1820 (1)	95 (1)	51 (1)	14 (0)	10 (1)	0 (0)	1 (0)
N	285 (4)	9385 (3)	1873 (1)	139 (4)	59 (2)	21 (1)	-26 (3)	8 (2)	-5 (1)
C(1)	9856 (6)	1473 (4)	2500	107 (7)	59 (4)	13 (1)	16 (4)	0	0
C(2)	2770 (7)	9754 (6)	2500	98 (8)	90 (6)	28 (2)	-4 (6)	0	0
C(3)	553 (4)	1491 (3)	1202 (2)	83 (4)	66 (3)	15 (1)	17 (3)	-1 (1)	0 (1)
C(4)	170 (4)	1305 (3)	579 (2)	109 (5)	85 (3)	18 (1)	-5 (3)	3 (2)	-3 (1)
C(5)	810 (5)	1920 (4)	103 (2)	129 (6)	124 (5)	16 (1)	-7 (5)	4 (2)	2 (2)
C(6)	1879 (5)	2700 (4)	234 (2)	109 (5)	118 (5)	23 (1)	-4 (4)	11 (2)	11 (2)
C(7)	2273 (4)	2887 (4)	854 (2)	89 (5)	98 (4)	27 (1)	-13 (4)	4 (2)	2 (2)
C(8)	1641 (4)	2271 (4)	1328 (2)	97 (4)	84 (3)	18 (1)	0 (3)	-3 (2)	-1 (1)
C(9)	7887 (4)	579 (3)	1541 (2)	93 (4)	58 (3)	18 (1)	-2 (3)	3 (1)	3 (1)
C(10)	6966 (4)	1488 (3)	1628 (2)	113 (5)	72 (3)	22 (1)	13 (3)	-1 (2)	-3 (1)
C(11)	5593 (4)	1441 (4)	1410 (2)	104 (5)	93 (4)	27 (1)	20 (4)	0 (2)	2 (2)
C(12)	5140 (5)	478 (4)	1084 (2)	102 (5)	109 (5)	34 (1)	-13 (4)	-3 (2)	3 (2)
C(13)	6050 (5)	9567 (4)	999 (2)	121 (6)	93 (4)	38 (2)	32 (4)	0 (3)	-10 (2)
C(14)	7418 (5)	9603 (3)	1216 (2)	112 (5)	66 (3)	30 (1)	7 (3)	-5 (2)	-7 (2)

ist gewellt, er hat Wannenform. Die Abstände von Schwefel- und Kohlenstoffatom von einer durch die Stickstoff- und Phosphoratome gelegten Ebene betragen 0,550 und 0,456 Å. Wegen der durch die Atome S und C(1) [und C(2)] gehenden Spiegelebene sind die Abstände und Winkel in beiden Ringhälften identisch.

Die Koordination am Phosphor ist verzerrt tetraedrisch (Fig. 1). Die Bindungslängen Phosphor-Kohlenstoff sind mit 1,804 und 1,815 Å von der üblichen Grösse. Abstände und Winkel innerhalb der Phenylgruppen (Tabellen 3 und 4) sind 'normal' und bedürfen keiner weiteren Diskussion.

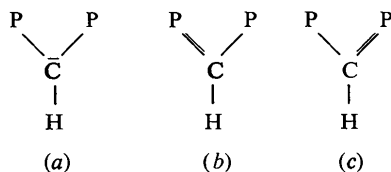
Tabelle 3. Bindungsabstände (Å)

S—N	1,612 (3)	C(11)—C(12)	1,382 (7)
S—C(2)	1,827 (7)	C(12)—C(13)	1,373 (7)
P—N	1,628 (3)	C(13)—C(14)	1,377 (6)
P—C(1)	1,715 (3)	C(14)—C(9)	1,398 (5)
P—C(3)	1,804 (3)	C(4)—H(1)	0,93 (6)
P—C(9)	1,815 (4)	C(5)—H(2)	1,04 (7)
C(3)—C(4)	1,401 (5)	C(6)—H(3)	1,04 (7)
C(4)—C(5)	1,384 (6)	C(7)—H(4)	1,03 (7)
C(5)—C(6)	1,384 (7)	C(8)—H(5)	0,94 (6)
C(6)—C(7)	1,399 (6)	C(10)—H(6)	0,93 (6)
C(7)—C(8)	1,378 (6)	C(11)—H(7)	1,01 (7)
C(8)—C(3)	1,396 (5)	C(12)—H(8)	1,11 (7)
C(9)—C(10)	1,377 (5)	C(13)—H(9)	0,93 (8)
C(10)—C(11)	1,384 (6)	C(14)—H(10)	0,96 (6)

Tabelle 4. Bindungswinkel (°)

N—S—N'	113,2 (2)	C(3)—C(4)—C(5)	120,8 (4)
N—S—C(2)	105,7 (2)	C(4)—C(5)—C(6)	120,3 (4)
S—N—P	119,3 (2)	C(5)—C(6)—C(7)	119,3 (4)
P—C(1)—P'	116,5 (3)	C(6)—C(7)—C(8)	120,4 (4)
C(1)—P—N	113,2 (2)	C(7)—C(8)—C(3)	120,7 (4)
C(1)—P—C(9)	114,1 (2)	P—C(9)—C(10)	119,4 (3)
C(3)—P—C(9)	103,0 (2)	P—C(9)—C(14)	121,9 (3)
N—P—C(3)	111,4 (2)	C(10)—C(9)—C(14)	118,7 (4)
N—P—C(9)	105,9 (2)	C(9)—C(10)—C(11)	121,3 (4)
C(1)—P—C(3)	108,8 (2)	C(10)—C(11)—C(12)	119,7 (4)
P—C(3)—C(4)	120,4 (3)	C(11)—C(12)—C(14)	119,3 (4)
P—C(3)—C(8)	121,2 (3)	C(12)—C(13)—C(14)	121,5 (4)
C(4)—C(3)—C(8)	118,4 (3)	C(13)—C(14)—C(9)	119,5 (4)

Von Interesse sind hier besonders die Bindungsabstände und Bindungswinkel im zentralen Sechsringsystem, vor allem am Kohlenstoffatom, da Siekmann, Hoppen & Appel (1968) aus ^1H -NMR-Untersuchungen schlossen, dass die P—C—P-Gruppierung Ylidcharakter hat mit einem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff (a), und nicht als Resonanzhybrid der Formen (b) und (c) zu formulieren ist.



Wie die Strukturbestimmung zeigt, liegen alle Bindungsabstände im Ring zwischen Einfach- und Doppelbindung, was zunächst mehr für das Vorliegen von (b) und (c) spricht. Andererseits wurden bei analogen Substanzen ähnliche Verhältnisse gefunden, so z.B. beim Ph_3PCH_2 , wo der von Bart (1968) röntgenographisch bestimmte Abstand zwischen Phosphor und Methylenkohlenstoff mit 1,661 Å einer Doppelbindung entspricht, während aufgrund von IR-Messungen von Lüttke & Wilhelm (1965) ebenfalls Ylidstruktur angenommen wurde. Die Erklärung von Bart (1968) hierfür, dass das freie p -Orbital des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms mit einem leeren d -Orbital des Phosphoratoms überlappt, dass aber bedingt durch die Grösse des d -Orbitals des Phosphoratoms die Bindungselektronendichte am Kohlenstoffatom grösser als am Phosphoratom ist und dadurch die Polarisation der Bindung bewirkt wird, sollte auch für die hier untersuchte Verbindung zutreffen. Im Einklang hiermit und mit der Strukturuntersuchung stehen damit die folgenden mesomeren Grenzstrukturen:

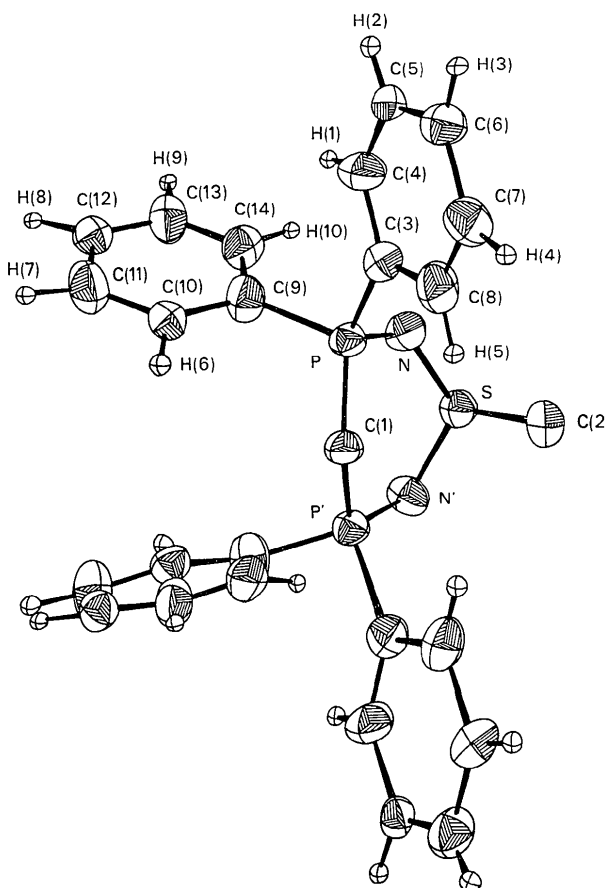
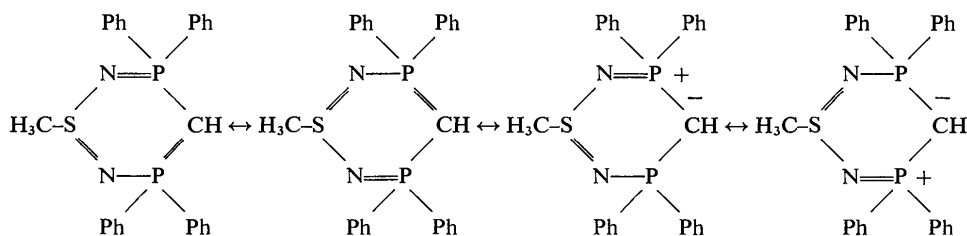


Fig. 1. ORTEP-Plot (Johnson, 1965) eines Moleküls $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ ohne die Wasserstoffatome an C(1) und C(2) (Methylgruppe). Die thermischen Ellipsoide der nicht-Wasserstoffatome entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.



Die Rechnungen wurden durchgeführt mit einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem *ORFLS*-Programm von Busing, Martin & Levy (1962) auf einer IBM 7094 am Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Literatur

- APPEL, R. & HÄNSSGEN, D. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 577.
 BART, J. C. J. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 697–698.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LÜTTKE, W. & WILHELM, K. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 867.
 SIEKMANN, L. HOPPEN, H. O. & APPEL, R. (1968). *Z. Naturforsch.* **23b**, 1156–1162.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 2891

Cuauhtemone

BY RUFUS A. IVIE AND WILLIAM H. WATSON

FASTBIOS Laboratory, Texas Christian University, Fort Worth, Tex 76129, U.S.A.

AND XORGE A. DOMINGUEZ

Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Monterrey, Monterrey, Mexico

(Received 16 May 1974; accepted 30 July 1974)

Abstract. Orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a=8.869$ (8), $b=26.82$ (6), $c=6.009$ (9) Å, $C_{15}H_{24}O_3$, M.W. 252.17, $Z=4$, $V=1432$ Å³, $\mu(\text{Cu } K\alpha)=5.51$ cm⁻¹, $D_m=1.18$ (by flotation), $D_c=1.168$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha)=1.54178$ Å. *trans*-fused cyclohexane rings with an α,β -unsaturated ketone moiety imparting biological activity.

Introduction. Cuauhtemone is a sesquiterpene isolated in 0.03% yield from the nonsaponifiable matter of the aerial part of *Pluchea odorata* (*Compositae*): m.p. 140°; $[\alpha]_D^{25} 59.2^\circ$; ultraviolet (MeOH) 254 nm (ϵ 7700); infrared (3640, 3560, 1675, 1585 cm⁻¹). The plant is a Mexican medicinal shrub known as cuauhtematl, and the purified cuauhtemone is a growth inhibitor of corn and bean seeds (Grarciduenar, 1972).

A crystal of dimensions 0.15 × 0.45 × 0.80 mm was selected for X-ray data collection and was mounted with the c axis coincident with the rotation axis. Systematic absences consistent with space group $P2_12_12_1$ were observed on precession and Weissenberg photo-

graphs and on all counter-collected data. Three-dimensional intensity data for $hk0$ to $hk5$ were collected with a Philips PAILRED diffractometer using equi-inclination geometry and the continuous ω -scan technique. A scan speed of 2.5° min⁻¹ was used and background counts of 10 s were taken at the extremes of the scan range. The scan widths ranged from 2.0 to 7.8° depending upon the value of 2θ and the intensity. This variation was imposed by the long unit-cell dimension and the idiosyncracies of the instrument. Several reflections were monitored during the data collection and only statistical fluctuations in intensities were observed. 2519 measured intensities yielded 1375 independent reflections of which 1166 had intensities greater than $2\sigma(I)$. Equivalent reflections were averaged, and 33 reflections exhibiting large differences in intensities were omitted. No absorption correction was made.

MULTAN was used to calculate phases for the 440 $|E|$'s > 1.00, and the set of phases with the highest figure