

longer C—O distance is associated with an apparently stronger hydrogen bond formed by O(22) compared with O(12). Similarly the angles at the donor N atoms may be sensitive to the constraints imposed by hydrogen bonds formed by both N(m3) and O(m2). However, the fact that a strong O(22) hydrogen bond is associated with the shorter Cu...O distance is consistent with some Cu...O interaction.

We thank Drs I. Jeeves and D. M. L. Goodgame for providing the crystals and for discussions, Professor D. Rogers for the use of a diffractometer, the Science Research Council for a Research Assistantship (to CDR) and the Metropolitan Borough of Dudley for a maintenance grant (to BAC).

References

- ALLEN, F. H., ROGERS, D. & TROUGHTON, P. G. H. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1325–1337.
- AOKI, K., CLARK, G. R. & ORBELL, J. D. (1976). *Biochim. Biophys. Acta*, **425**, 369–371.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FURBERG, S. & SOLBAKK, J. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 3230–3236.
- GOODGAME, D. M. L., JEEVES, I., REYNOLDS, C. D. & SKAPSKI, A. C. (1975). *Biochem. J.* **151**, 467–468.
- HATHAWAY, B. J. & BILLING, D. E. (1970). *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143–207.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
- JEEVES, I. (1976). PhD Thesis, London.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KISTENMACHER, T. J., SZALDA, D. J. & MARZILI, L. G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2416–2422.
- SAITO, K., TERASHIMA, R., SAKAI, T. & TOMITA, K. (1974). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **61**, 83–86.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). Univ. of Maryland Tech. Rep. TR-192.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- SUNDARALINGAM, M. & CARRABINE, J. A. (1971). *J. Mol. Biol.* **61**, 287–309.
- SZALDA, D. J., MARZILI, L. G. & KISTENMACHER, T. J. (1975a). *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **63**, 601–605.
- SZALDA, D. J., MARZILI, L. G. & KISTENMACHER, T. J. (1975b). *Inorg. Chem.* **14**, 2076–2081.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Progr. Nucleic Acid Res.* **10**, 183–265.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1887–1892

Kristall- und Molekülstruktur von Tetracyclohexylbiphosphin

VON R. RICHTER, J. KAISER UND J. SIELER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

UND H. HARTUNG UND C. PETER

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 402 Halle, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 13. August 1976; angenommen am 29. November 1976)

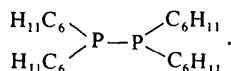
The crystal structure of tetracyclohexylbiphosphine (C_6H_{11})₂P—P(C_6H_{11})₂ has been determined by three-dimensional X-ray analysis with film data. The crystals are triclinic, space group $P\bar{1}$ with two molecules in a cell of dimensions $a = 12.72(1)$, $b = 10.98(1)$, $c = 11.01(1)$ Å, $\alpha = 110.9(1)$, $\beta = 114.7(1)$, $\gamma = 102.0(1)^\circ$. The structure has been solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by the block-diagonal least-squares method on 2731 independent reflexions. H atoms could not be located in a difference electron density map, but were included in the calculation assuming tetrahedral positions and C—H distances of 1.00 Å. The final R index including the unobserved reflexions is $R = 0.117$. The bond distances are P—P = 2.215(3), P—C (average) = 1.883(4), C—C (average) = 1.538(3) Å. The cyclohexyl rings have the chair conformation with P occupying equatorial positions. The conformation of the molecule in the solid state is approximately semi-eclipsed.

Einleitung

Tetraorganobiphosphine, R_2P-PR_2 , sind in der präparativen und Strukturchemie des Phosphors seit

einiger Zeit von grösserem Interesse. Diese Verbindungen zeichnen sich u.a. durch ein ausgeprägtes Reaktionsvermögen gegenüber Übergangsmetallhalogeniden und -carbonylen aus. Während an den entsprechenden

Koordinationsverbindungen bereits eine Reihe von Strukturuntersuchungen durchgeführt wurden, liegen für die freien Liganden, wie überhaupt für Verbindungen vom allgemeinen Typ P_2X_4 ($X = R, H, \text{Halogen}$) mit Ausnahme des Diphosphortetrajodids, P_2J_4 , (Leung & Waser, 1956) bisher noch keine röntgenkristallographisch ermittelten Strukturdaten vor. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse des Tetracyclohexylbiphosphins, $(C_6H_{11})_4P_2$, schien uns daher angebracht:



Diese Verbindung eignet sich weit besser als die anderen zugänglichen Tetraorganobiphosphine für eine Strukturbestimmung, da sie gut kristallisiert und einigermaßen luftbeständig ist. Die Untersuchung hatte vor allem die genaue Bestimmung der P–P-Bindungslänge sowie die Ermittlung der Konformationsgeometrie des Tetracyclohexylbiphosphin-Moleküls zum Ziel.

Experimentelles

Die Substanz wurde durch Umsetzung von Dicyclohexylchlorphosphin mit Natrium in Dioxan hergestellt (Issleib & Seidel, 1959). Umkristallisation aus Benzol ergab gut ausgebildete, farblose Kristalle mit säulenförmigem Habitus (Säulenachse [010]). Da nach längerem Stehen an der Luft Trübung und allmähliche Zersetzung der Kristalle eintrat, wurden sie mit einer dünnen Schutzschicht aus Kanadabalsam überzogen. Schwenk- und Weissenbergaufnahmen ergaben die Lauesymmetrie $\bar{1}$ und vorläufige Gitterkonstanten, die durch Auswertung einer Guinier-Aufnahme verfeinert wurden. Die Dichte wurde nach der Flotationsmethode (Benzol/Hostaflonöl) bestimmt. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Reflexintensitäten wurden durch Photometrieren von Äqui-Inklinations-Weissenbergaufnahmen erhalten (Drehachse [010], Cu-Strahlung, Ni-Filter, Mehrfachfilm-Methode). Vermessen wurden die Schichten $h0l$ bis $h5l$ des reziproken Gitters sowie zur Gewinnung der Schichtangleichfaktoren die

Tabelle 1. *Kristalldaten von Tetracyclohexylbiphosphin*

$C_{24}H_{44}P_2$ $M_r = 394,5$

Schmelzpunkt: 173°C (im geschlossenen Röhrchen)

Triklin Raumgruppe: $P\bar{1}$ (Nr. 2)

$a = 12,72$ (1) Å

$b = 10,98$ (1)

$c = 11,01$ (1)

$\alpha = 110,9$ (1)°

$\beta = 114,7$ (1)

$\gamma = 102,0$ (1)

$V = 1184,6$ Å³

$D_m = 1,10$ (1) g cm⁻³

$D_x = 1,11$

$Z = 2$

$\mu(\text{Cu } K\alpha) = 17,0$ cm⁻¹

$F(000) = 436$

Schicht $hk0$ des reziproken Gitters. Zufällig ausgelöschten Reflexen wurde ein Drittel des kleinsten beobachteten Intensitätswertes zugeordnet. Die verwendeten Kristalle besaßen die ungefähren Abmessungen 0,20 × 0,25 × 0,20 mm. Die Datenreduktion (Lorentz- und Polarisationsfaktor, $K\alpha_1, \alpha_2$ -Aufspaltung, Philipps-Korrektur) erfolgte in der üblichen Weise, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Insgesamt standen für die Rechnungen 2731 Reflexe (davon 845 nicht beobachtet) zur Verfügung. Ein mit den Reflexen $h0l$ bzw. $hk0$ durchgeführter $N(z)$ -Test wies sehr deutlich auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums hin. Die hieraus folgende Raumgruppe $P\bar{1}$ konnte im Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt werden.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Die Koordinaten der beiden symmetrieunabhängigen P-Atome konnten einer dreidimensionalen Pattersonsynthese entnommen werden. Die C-Atome wurden in Fouriersynthesen gefunden. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Block-Diagonal-Näherung) unter Annahme einer anisotropen Temperaturbewegung der Atome in der Kristallstruktur. Da eine Differenzfouriersynthese nur einen Teil der H-Atome erkennen liess, musste auf deren experimentelle Bestimmung verzichtet werden. Statt dessen wurden die H-Koordinaten (C–H = 1,00 Å, Tetraederwinkel) berechnet.* Die Koordinaten der H-Atome wurden nicht verfeinert ($B = 4$ Å² für alle H-Atome), während alle Nichtwasserstoffatome nochmals unter Annahme anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert wurden. Der abschliessende R -Wert, definiert durch $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$, betrug $R = 0,117$.

Die bei der Verfeinerung minimalisierte Funktion war

$$\sum w(|F_o| - |F_c|)^2.$$

Zur Wichtung wurde die Funktion

$$w = 1/\{1 + [(|F_o| - P_2)/P_1]^2\}$$

mit den Parametern $P_1 = 19,4$ und $P_2 = 9,7$ verwendet. Die Parameter der Struktur sind in Tabelle 2 aufgeführt.* Die Numerierung der Atome ist Fig. 1 zu entnehmen.

* Die Liste der Strukturaktoren, die anisotropen Temperaturfaktoren der C- und P-Atome sowie die berechneten Koordinaten der H-Atome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32360: 15 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

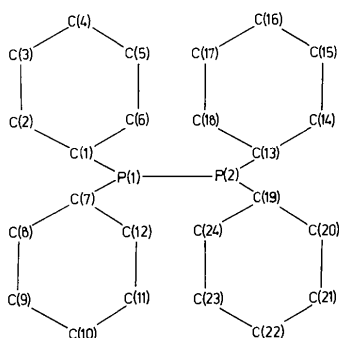


Fig. 1. Tetracyclohexylbiphosphin: Numerierung der Atome.

Alle Rechnungen erfolgten mit Programmen der NRC-Programmbibliothek auf dem Rechner CDC 1604-A (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966). Die Fig. 2 und 3 wurden mit dem Programm *ORTEP* gezeichnet (Johnson, 1965). Die verwendeten Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen.

Resultate und Diskussion

Molekülgeometrie

Der Bau des Tetracyclohexylbiphosphin-Moleküls ist in den Fig. 2 und 3 zu sehen. Die Molekülsymmetrie ist

Tabelle 2. Koordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren

Standardabweichungen sind in Klammern.

	x	y	z	B (\AA^2)
P(1)	2940 (1)	-859 (2)	3533 (2)	1,29
P(2)	1768 (1)	158 (2)	2519 (2)	1,39
C(1)	1868 (5)	-2422 (8)	3387 (6)	1,59
C(2)	2401 (6)	-3549 (9)	3366 (7)	2,29
C(3)	1595 (7)	-4827 (10)	3337 (9)	3,43
C(4)	1447 (8)	-4301 (11)	4736 (9)	3,83
C(5)	939 (7)	-3173 (10)	4804 (8)	3,22
C(6)	1750 (6)	-1908 (9)	4812 (7)	2,14
C(7)	3303 (5)	-1735 (9)	2028 (7)	1,88
C(8)	4198 (6)	-513 (9)	2060 (7)	2,25
C(9)	4693 (6)	-1173 (11)	1015 (8)	3,01
C(10)	3567 (7)	-2216 (11)	-621 (8)	3,18
C(11)	2631 (7)	-3410 (11)	-691 (8)	3,12
C(12)	2152 (6)	-2755 (10)	368 (7)	2,60
C(13)	103 (5)	-775 (9)	2044 (7)	1,84
C(14)	-659 (5)	-2106 (9)	435 (7)	2,16
C(15)	-2012 (6)	-2915 (9)	-21 (7)	2,58
C(16)	-2687 (6)	-1904 (10)	35 (8)	2,90
C(17)	-1939 (6)	-552 (10)	1591 (8)	2,65
C(18)	-573 (6)	264 (9)	2042 (8)	2,54
C(19)	2453 (6)	1944 (9)	4271 (7)	2,27
C(20)	2474 (6)	1887 (9)	5667 (7)	2,51
C(21)	3046 (7)	3431 (10)	7014 (9)	3,86
C(22)	4416 (7)	4288 (11)	7492 (9)	3,99
C(23)	4403 (6)	4322 (10)	6130 (9)	3,34
C(24)	3817 (6)	2828 (10)	4767 (8)	2,78

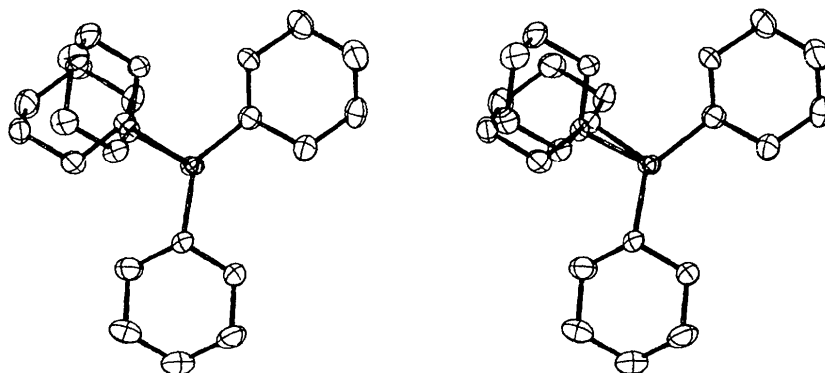


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Tetracyclohexylbiphosphin: Projektion parallel zur P-P-Bindung.

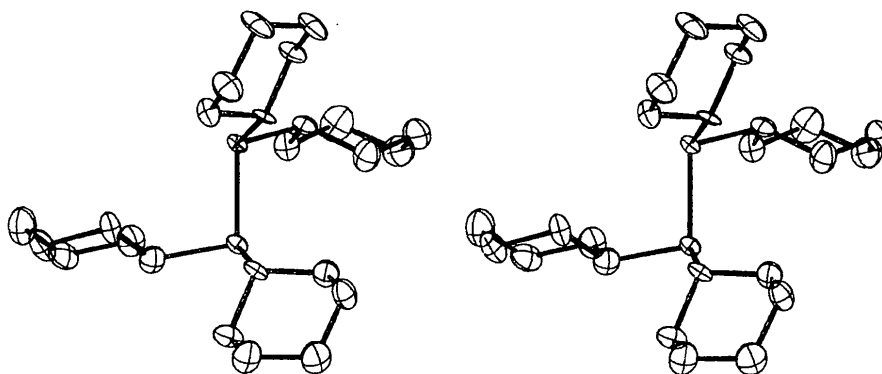


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von Tetracyclohexylbiphosphin: Projektion senkrecht zur P-P-Bindung.

C₁. Als auffallendstes Merkmal der Molekülstruktur soll zunächst die Konformation bezüglich der P–P-Bindungsachse diskutiert werden. Wie die Fig. 2 und 4 zeigen, sind die mit den P-Atomen verknüpften C-Atome der Cyclohexylgruppen halbgekliptisch angeordnet: C(1) und C(13) stehen in Richtung der P–P-Molekülachse gesehen fast genau senkrecht übereinander, während C(7) und C(19) weitgehend auf Lücke angeordnet sind.

Die Cyclohexylringe liegen in der Sesselkonformation vor. Dabei nehmen die P-Atome äquatoriale Positionen ein, wie dies auch von anderen Beispielen her bekannt ist. Die Ringebenen der gestaffelt angeordneten Substituenten C(7)–C(12) und C(19)–C(24) sind nahezu parallel zueinander (Tabelle 3) und senkrecht zur P–P-Achse ausgerichtet, während die übereinanderliegenden Ringe C(1)–C(6) und C(13)–C(18) eine Orientierung aufweisen, die zu einer möglichst geringen wechselseitigen Beeinflussung führt (Fig. 2 und 3).

Die beschriebene halbgekliptische Konformation erscheint beim Vergleich mit den Ergebnissen aller bisherigen Strukturuntersuchungen an P₂X₄-Molekülen recht ungewöhnlich. Während die einzige bisher veröffentlichte Röntgenkristallstrukturanalyse am P₂J₄ durchgeführt wurde und die *trans*-Stellung der J-Atome beweist (Leung & Waser, 1956), sind die Ergebnisse zahlreicher spektroskopischer und Elektronenbeugungsuntersuchungen an verschiedenen P₂X₄-Verbindungen (X = H, D, Halogen, CF₃, CH₃) ausschliesslich mit dem Vorliegen von *trans*- bzw.

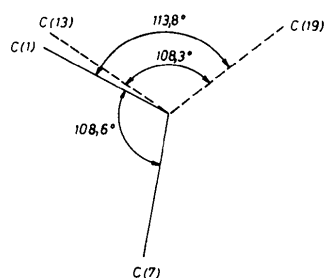


Fig. 4. Newman-Projektion parallel zur P(1)–P(2)-Bindung mit Angabe der Diederwinkel.

Tabelle 3. Winkel (°) zwischen den Ausgleichsebenen durch die Atome der Cyclohexylgruppen

I	C(1)–C(6)	II	C(7)–C(12)
III	C(13)–C(18)	IV	C(19)–C(24)
I/II	55,9	II/III	49,8
I/III	66,2	II/IV	7,8
I/IV	54,1	III/IV	57,2

gauche-Konformeren oder auch mit Gemischen beider interpretiert worden (Hodges, Su & Bartell, 1975; Witt, Thompson & Durig, 1973). Ebenso weisen theoretische Betrachtungen und MO-Berechnungen entweder die *trans*- oder die *gauche*-Form als die stabilste Konformation für P₂X₄-Verbindungen aus. Als wichtigste Faktoren, die die Konformation entscheidend beeinflussen sollen, werden die P–P-Bindungslänge und die Elektronegativität des X-Substituenten genannt (Durig, Thompson & Witt, 1972). In allen bisher genannten Untersuchungen und Betrachtungen stehen für X einatomige bzw. kleine mehratomige Substituenten. Bei Einführung eines Substituenten mit grosser Raumbeanspruchung, wie ihn die Cyclohexylgruppe darstellt, werden für die Molekülgeometrie elektronische Effekte nur eine untergeordnete und sterische Effekte die entscheidende Rolle spielen. Für die Annahme, dass die im Tetracyclohexylbiphosphin vorliegende ungewöhnliche Konformation weitestgehend auf sterische Abstossung

Tabelle 4. Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen

P(1)–P(2)	2,215 (3)		
P(1)–C(1)	1,865 (9)	P(2)–C(13)	1,897 (8)
P(1)–C(7)	1,891 (7)	P(2)–C(19)	1,877 (8)
C(1)–C(2)	1,528 (13)	C(13)–C(14)	1,532 (10)
C(1)–C(6)	1,550 (9)	C(13)–C(18)	1,565 (13)
C(2)–C(3)	1,538 (15)	C(14)–C(15)	1,525 (12)
C(3)–C(4)	1,548 (13)	C(15)–C(16)	1,538 (14)
C(4)–C(5)	1,505 (16)	C(16)–C(17)	1,512 (11)
C(5)–C(6)	1,543 (15)	C(17)–C(18)	1,544 (12)
C(7)–C(8)	1,549 (14)	C(19)–C(20)	1,551 (11)
C(7)–C(12)	1,539 (9)	C(19)–C(24)	1,543 (13)
C(8)–C(9)	1,564 (12)	C(20)–C(21)	1,550 (13)
C(9)–C(10)	1,518 (11)	C(21)–C(22)	1,549 (15)
C(10)–C(11)	1,532 (16)	C(22)–C(23)	1,507 (13)
C(11)–C(12)	1,557 (12)	C(23)–C(24)	1,518 (13)
Mittelwert P–C	1,883 (4)	Mittelwert C–C	1,538 (3)
P(2)–P(1)–C(1)	108,0 (3)	P(1)–P(2)–C(13)	107,4 (3)
P(2)–P(1)–C(7)	101,8 (3)	P(1)–P(2)–C(19)	100,6 (3)
C(1)–P(1)–C(7)	103,1 (3)	C(13)–P(2)–C(19)	103,8 (4)
P(1)–C(1)–C(2)	111,4 (5)	P(2)–C(13)–C(14)	108,7 (5)
P(1)–C(1)–C(6)	109,5 (5)	P(2)–C(13)–C(18)	109,5 (5)
C(2)–C(1)–C(6)	107,3 (6)	C(14)–C(13)–C(18)	109,0 (7)
C(1)–C(2)–C(3)	113,8 (7)	C(13)–C(14)–C(15)	111,5 (7)
C(2)–C(3)–C(4)	110,5 (8)	C(14)–C(15)–C(16)	109,4 (7)
C(3)–C(4)–C(5)	110,2 (8)	C(15)–C(16)–C(17)	111,8 (7)
C(4)–C(5)–C(6)	112,9 (8)	C(16)–C(17)–C(18)	111,9 (7)
C(1)–C(6)–C(5)	111,8 (7)	C(13)–C(18)–C(17)	107,9 (7)
P(1)–C(7)–C(8)	107,1 (5)	P(2)–C(19)–C(20)	115,6 (6)
P(1)–C(7)–C(12)	116,5 (6)	P(2)–C(19)–C(24)	109,0 (6)
C(8)–C(7)–C(12)	109,1 (7)	C(20)–C(19)–C(24)	109,5 (7)
C(7)–C(8)–C(9)	109,2 (7)	C(19)–C(20)–C(21)	109,8 (7)
C(8)–C(9)–C(10)	109,4 (8)	C(20)–C(21)–C(22)	110,4 (8)
C(9)–C(10)–C(11)	111,7 (8)	C(21)–C(22)–C(23)	110,0 (8)
C(10)–C(11)–C(12)	110,3 (8)	C(22)–C(23)–C(24)	112,4 (8)
C(7)–C(12)–C(11)	109,2 (7)	C(19)–C(24)–C(23)	111,7 (7)
Mittelwert P–P–C	104,5 (2)	Mittelwert P–C–C	110,9 (2)
Mittelwert C–P–C	103,5 (3)	Mittelwert C–C–C	110,4 (2)

zurückzuführen ist, sprechen die beobachteten kurzen intramolekularen Abstände zwischen H-Atomen unterschiedlicher Cyclohexylringe (Tabelle 6) sowie Modellbetrachtungen an Molekülkalotten.

Bindungslängen und -winkel

Die im $(C_6H_{11})_4P_2$ -Molekül auftretenden Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Von ihnen beansprucht der Abstand zwischen den beiden P-Atomen das grösste Interesse. Die kovalente P—P-Einfachbindung hat nach Pauling (1962) eine Länge von 2,20 Å. Dieser Wert ist gegenüber unterschiedlichem Substituenteneinfluss und Änderungen der Oxydationszahl des Phosphors auffallend konstant. So weisen nach einer Zusammenstellung von Corbridge (1974) von 40 Verbindungen der unterschiedlichsten Art (Metallphosphide ausgenommen), die (mindestens) eine P—P-Bindung enthalten, 36 einen P—P-Abstand im Bereich 2,17–2,24 Å auf. Der in der vorliegenden Arbeit berichtete Wert von 2,215 (3) Å

Tabelle 5. Vergleich von Strukturparametern des Tetracyclohexylbiphosphins und ähnlicher Verbindungen

	P—C	C—C	P—P—C	C—C—C
$(C_6H_{11})_4P_2^a$	1,883 Å	1,538 Å	104,5°	110,4°
$(C_6H_{11}P)_4^b$	1,874	1,521	102,7	111,5
$\{Pt_2[(C_6H_{11})_3P]_2\}^c$	1,865	1,543	—	110,3
$C_6H_{12}^d$	—	1,523	—	111,3
$C_6H_{12}^e$	—	1,528	—	111,6

Literatur: (a) Diese Arbeit. (b) Bart (1969). (c) Alcock & Leviston (1974). (d) Kahn, Fourme, André & Renaud (1973). (e) Davis & Hassel (1963).

entspricht genau der allgemein als 'normal' angegebenen Bindungslänge von 2,22 Å.

Für einen häufig in der Literatur diskutierten partiellen Doppelbindungscharakter der P—P-Bindung in P_2X_4 -Molekülen ergeben sich aus dem Bindungsabstand keinerlei Hinweise, obgleich kürzlich im Tetraäthylbiphosphin-kupfer(I)-bromid, $(C_2H_5)_4P_2 \cdot CuBr$, ein für die P—P-Bindung extrem kleiner Wert von nur 2,15 (1) Å gefunden wurde (Kaiser, Hartung, Lengies, Richter & Sieler, 1976). Die Summe der Paulingschen Kovalenz-Einfachbindungsradien für Phosphor und Kohlenstoff beträgt 1,87 Å, nach Korrektur für die Unterschiede in den Elektronegativitäten ergibt sich

Tabelle 6. Intra- und intermolekulare Abstände (Å)

In der Symbolik der H-Atome gibt die erste Zahl das benachbarte C-Atom an, die zweite Zahl die axiale (1) oder äquatoriale (2) Stellung am Cyclohexylring.

Intramolekulare Abstände zwischen H-Atomen unterschiedlicher Cyclohexylringe

H(C6-2) ... H(C13-1)	2,15	H(C18-2) ... H(C19-1)	2,24
H(C1-1) ... H(C14-2)	2,17	H(C2-2) ... H(C12-2)	2,38
H(C2-2) ... H(C7-1)	2,19		

Intermolekulare Abstände

Symmetrieoperatoren

(i) $-x, -y, -z$;	(iv) $-x + 1, -y, -z + 1$
(ii) $x - 1, y - 1, z - 1$;	(v) $-x, -y - 1, -z$
(iii) $-x, -y, -z + 1$;	(vi) $x, y - 1, z$

H(C10-1) ... H(C17-2 ⁱ)	2,21	H(C3-2) ... H(C19-1 ^{vi})	2,46
H(C16-2) ... H(C22-2 ⁱⁱ)	2,37	H(C5-2) ... H(C18-2 ⁱⁱⁱ)	2,47
H(C15-1) ... H(C21-2 ⁱⁱⁱ)	2,41	H(C5-1) ... H(C11-2 ^v)	2,48
H(C7-1) ... H(C22-1 ^{iv})	2,45	P(1) ... H(C8-2 ^{iv})	3,21
H(C2-2) ... H(C15-2 ^v)	2,46		

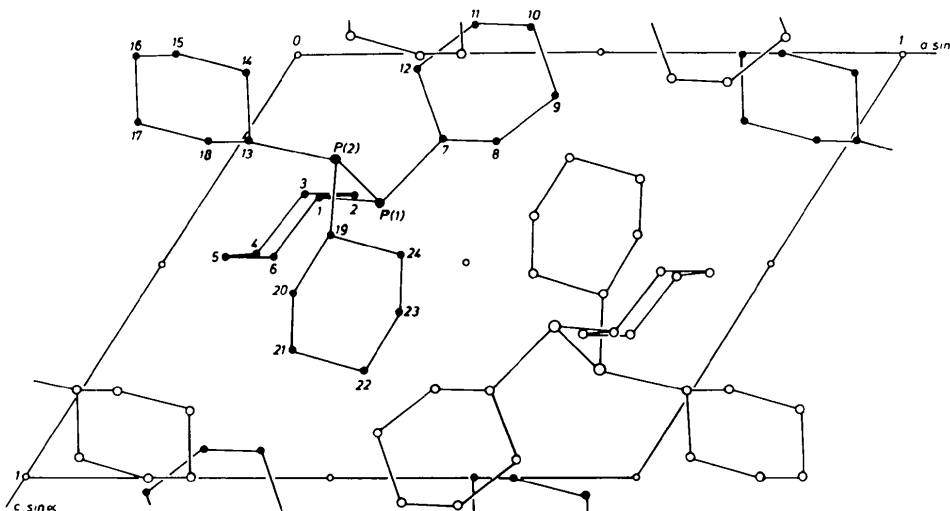


Fig. 5. Kristallstruktur von Tetracyclohexylbiphosphin.

eine Bindungslänge von 1,84 Å. Der mittlere P—C-Abstand im $(C_6H_{11})_4P_2$ -Molekül liegt damit sowohl etwas über dem Paulingschen Wert als auch über dem typischen P—C-Abstand von 1,83 Å in aliphatischen Verbindungen (Corbridge, 1974), ist aber in guter Übereinstimmung mit dem P—C-Abstand in Verbindungen, in denen Phosphor an eine Cyclohexylgruppe gebunden ist (Tabelle 5).

Die Bindungswinkel am dreibindigen P-Atom sollten bei einer sp^3 -Hybridisierung auf Grund der Platzbeanspruchung des freien Elektronenpaars weniger als $109,5^\circ$ betragen. Die experimentell ermittelten Werte entsprechen dieser Erwartung (Tabelle 4). Bei einer Betrachtung der P—P—C-Winkel fällt auf, dass an beiden P-Atomen in guter Übereinstimmung jeweils ein kleinerer (Mittelwert $101,2^\circ$) und ein grösserer Winkel (Mittelwert $107,7^\circ$) vorliegen. Dabei sind die kleineren Winkel den angenähert parallel zueinander und senkrecht zur P—P-Achse ausgerichteten Cyclohexylgruppen, die auf Lücke stehen, zugeordnet. Die Winkel aufweitung bei den beiden anderen Cyclohexylgruppen ist auf die intramolekulare Abstoßung zwischen den übereinander stehenden Ringen zurückzuführen.

Kristallstruktur

Fig. 5 zeigt die Anordnung der Moleküle im Kristall. Die aus Tabelle 6 zu entnehmenden intermolekularen H—H-Abstände gehen bis auf Werte hinunter, wie sie auch zwischen den verschiedenen Cyclohexylgruppen des gleichen Moleküls auftreten. Dies weist darauf hin, dass zu der beschriebenen Molekülgeometrie auch durch die Packung im Kristallgitter hervorgerufene sterische Effekte beitragen.

Acta Cryst. (1977). B33, 1892–1896

N-(*p*-Bromophenyl)phenothiazine

BY SHIRLEY S. C. CHU AND H. T. YANG

School of Engineering and Applied Science, Southern Methodist University, Dallas, Texas 75275, USA

(Received 28 September 1976; accepted 1 December 1976)

$C_{18}H_{12}NSBr$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 8$, $M_r = 354.26$, $a = 9.571(1)$, $b = 24.154(3)$, $c = 13.011(1)$ Å, $\beta = 91.63(1)^\circ$, $D_x = 1.565$, $D_m = 1.55$ g cm $^{-3}$ (by flotation), $\lambda(Cu K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu(Cu K\alpha) = 52.66$ cm $^{-1}$. Final residual $R = 0.040$. The two crystallographically independent molecules have the same conformation with the *p*-bromophenyl group planar.

Introduction

Samples of the compound (I) were obtained through the courtesy of Dr Edward R. Biehl, Chemistry

Die recht dichte Packung spiegelt sich in niedrigen isotropen Temperaturfaktoren wider. Die B_{iso} -Werte der P-Atome liegen bei 1,29 und 1,39 Å 2 und die der C-Atome zwischen 1,59 und 3,99 Å 2 .

Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa.
- ALCOCK, N. W. & LEVISTON, P. G. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 1834–1836.
- BART, J. C. J. (1969). *Acta Cryst.* B25, 762–770.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 23, 393. Amsterdam: Elsevier.
- DAVIS, M. & HASSEL, O. (1963). *Acta Chem. Scand.* 17, 1181.
- DURIG, J. R., THOMPSON, J. W. & WITT, J. D. (1972). *Inorg. Chem.* 11, 2477–2481.
- HODGES, H. L. S., SU, L. S. & BARTELL, L. S. (1975). *Inorg. Chem.* 14, 599–603.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ISSLEIB, K. & SEIDEL, W. (1959). *Chem. Ber.* 92, 2681–2694.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KAHN, R., FOURME, R., ANDRÉ, D. & RENAUD, M., (1973). *Acta Cryst.* B29, 131–138.
- KAISER, J., HARTUNG, H., LENGIES, E., RICHTER, R. & SIELER, J. (1976). *Z. anorg. allgem. Chem.* 422, 149–154.
- LEUNG, Y. C. & WASER, J. (1956). *J. Phys. Chem.* 60, 539–543.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 213. Weinheim: Verlag Chemie.
- WITT, J. D., THOMPSON, J. W. & DURIG, J. R. (1973). *Inorg. Chem.* 12, 811–817.

Department, Southern Methodist University. Single crystals in the form of clear prisms were grown from a mixed acetone, methanol and trichloroethylene solution. The unit-cell parameters were obtained