

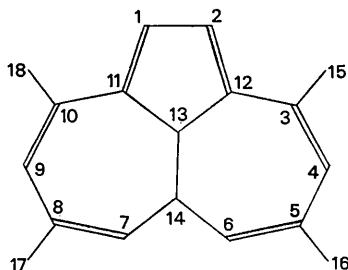
Acta Cryst. (1969). **B25**, 1198

Kristallstrukturanalyse der monoklinen Modifikation des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclohept-azulen. Von R. QASBA, F. BRANDL, W. HOPPE und R. HUBER, *Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München und Physikalisch-Chemisches Institut der TH München, Abteilung Strukturforschung, Deutschland*

(Eingegangen am 26. August 1968)

The crystal structure of the monoclinic modification of 3,5,8,10-tetramethylcycloheptazulene has been determined. All hydrogen atoms were found in a difference-Fourier synthesis. The C-C bond length and angles are, within the limits of error, in accordance with the values determined by Carstensen-Oeser & Habermehl in the orthorhombic modification.

Der Kohlenwasserstoff 3,5,8,10-Tetramethyl-cycloheptazulen ($C_{18}H_{18}$)



wurde von Hafner synthetisiert (Hafner & Hafner-Schneider, unveröffentlicht).* Carstensen-Oeser & Habermehl

* Wir danken Herrn Prof. Dr K. Hafner für die Überlassung von 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclohept-azulen.

(im folgenden C. u. H. genannt) bestimmten kürzlich die Kristallstruktur einer orthorhombischen Modifikation dieser Verbindung (Carstensen-Oeser & Habermehl, 1968).

Wir haben die Struktur einer monoklinen Modifikation ($a=8,45$, $b=13,24$, $c=12,45$ Å, $\beta=107,8^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, 4 Moleküle pro Elementarzelle), die aus Hexan kristallisiert wurde, aufgeklärt.†

Die Intensitätsmessungen (1991 unabhängige Reflexe) führten wir mit einem Siemens-AED-Diffraktometer durch. Die Strukturanalyse mit Verwendung der Faltmolekülmethode verlief ohne Schwierigkeiten (Hoppe, 1957; Huber, 1965).

† Wir danken Frau Dr I. Strell für die Kristallisationsversuche. Ferner danken wir den Herren Dipl.-Chem. N. Brodherr, Dipl.-Chem. M. Röhl und Dipl.-Phys. W. Steigemann für ihre Mitarbeit.

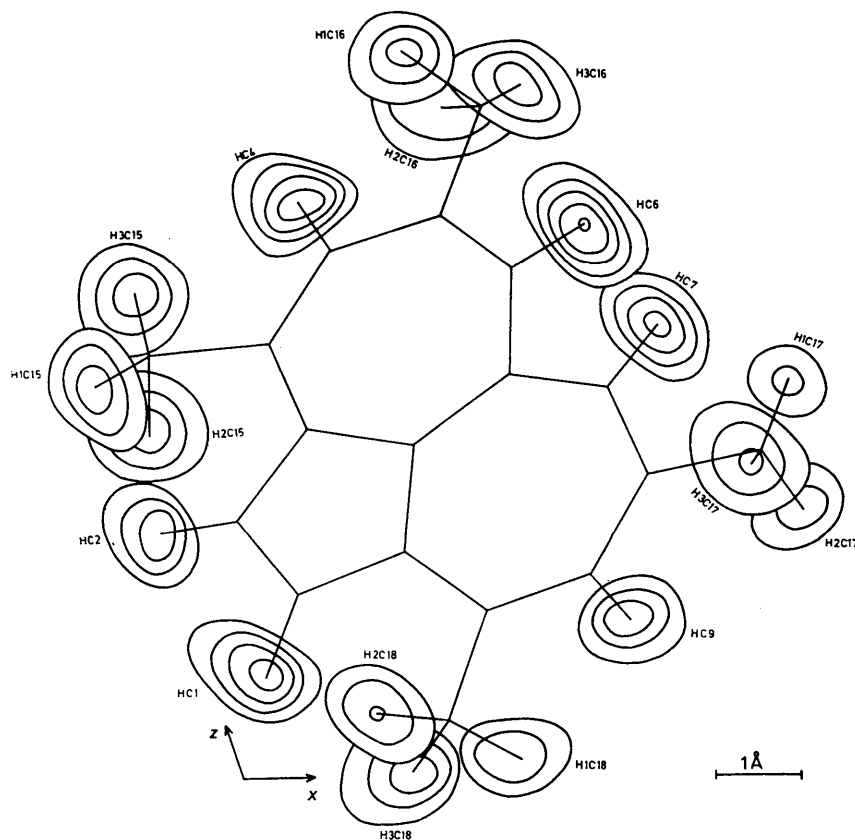
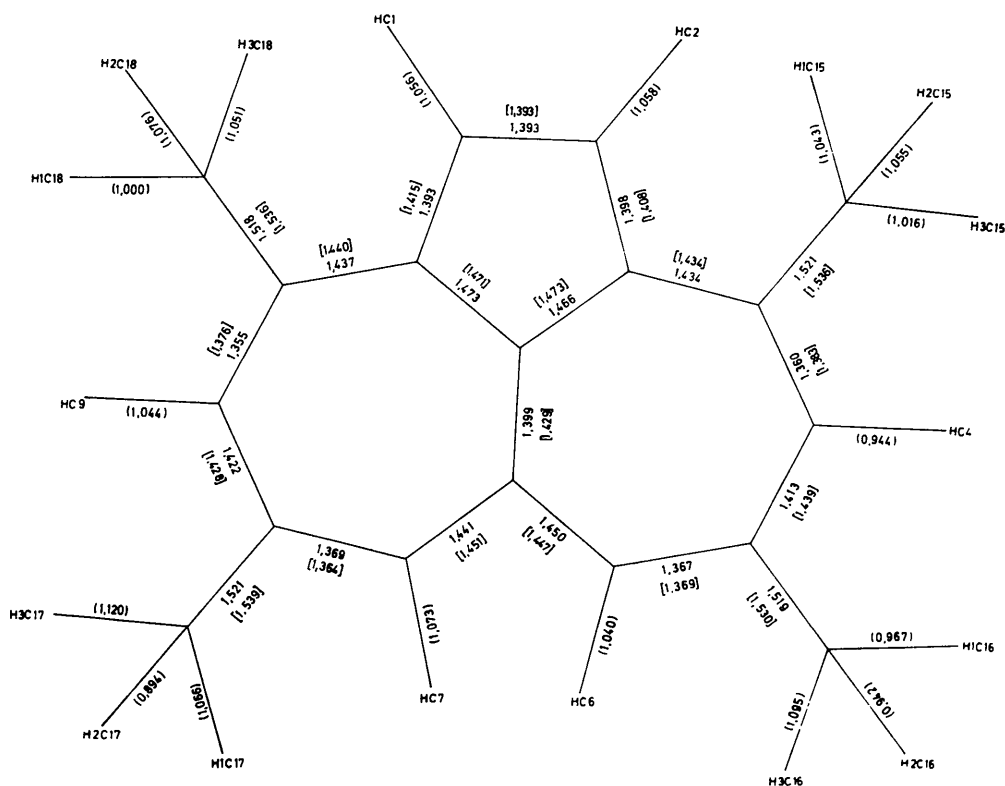
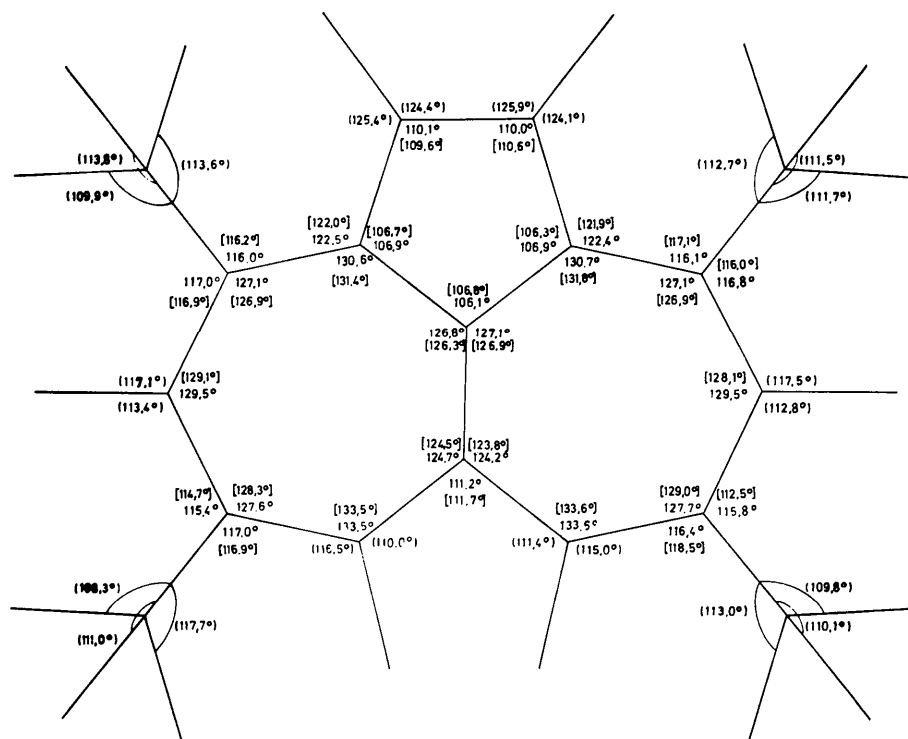


Fig. 1. Differenzfouriersynthese; Kohlenstoffatome subtrahiert; Projektion entlang b.



(a)



(b)

Fig.2. (a) Bindungslängen (Å) und (b) Bindungswinkel. C-H-Bindungslängen- und -winkelangaben sind eingeklammert, um die Bestimmungsunsicherheit anzudeuten. In eckigen Klammern sind die Werte von C.u.H. angegeben.

Nach einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung berechneten wir eine Differenzfouriersynthese, die alle Wasserstoffatome aufzeigte (Fig. 1).

Die Verfeinerung der Lageparameter der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und der anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome führte zu einem R -Wert von 4,3%.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Fig. 2(a) und (b) dargestellt. Für die Bindungsabstände und Winkel der Wasserstoffatomkonfiguration sind nur Genauigkeiten in der Grössenordnung von Zehntel Å und von 5–10° zu erwarten. Sie sind deshalb in der Fig. 2(a) und (b) eingeklammert. Der berechnete mittlere Fehler σ für die Bindungslängen und -winkel der C–C-Bindungen beträgt etwa 0,004 Å bzw. 0,3°. Man hat ein gutes internes Genauigkeitsmass in der Spiegelsymmetrie des Moleküls: Die grösste Abweichung von der Spiegelsymmetrie beträgt 0,009 Å bzw. 0,6°. Die in eckigen Klammern angegebenen Zahlen geben zum Vergleich die entsprechenden Werte aus der Arbeit von C. u. H. wieder.

Die von C. u. H. ermittelten Bindungslängen und -winkel im Kohlenstoffskelett sind mit unseren Messungen im Einklang, wenn in den Fehlerangaben von C. u. H. statt 'maximaler Fehler' 'mittlerer Fehler' (σ) gesetzt wird. ‡ Die grösste Bindungslängenabweichung ergibt sich zu 0,03 Å, die grösste Winkelabweichung zu 3°. Überraschend ist, dass die Bindungslängen systematisch verkürzt erscheinen. Unsere Messungen zeigen ferner, dass das Kohlenstoffgerüst des Moleküls (im Gegensatz zur Analyse von C. u. H.) beträchtliche Abweichungen von der ebenen Konfiguration zeigt (Tabelle 1). Ob diese Abweichungen durch Kristallgitterkräfte hervorgerufen wird, können wir nicht entscheiden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der

‡ In unseren Messungen wäre der maximale Fehler (mit einer Signifikanz von 0,03%) 0,012 Å bzw. 1° ($=3\sigma$). Da C.u.H. in ihrer Analyse etwa die Hälfte an unabhängigen Reflexen vermessen haben und zudem zu einem grösseren R -Faktor gelangten, lässt sich abschätzen, dass ihre mittleren Fehler die Grössenordnung der von C.u.H. angegebenen maximalen Fehler haben sollten. In diesem Zusammenhang sei betont, dass der mittlere Fehler ('standard deviation') ein sehr optimistisches Mass für die Genauigkeit darstellt, da er bedeutet, dass nur 68% Wahrscheinlichkeit besteht, dass der wahre Wert innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Im übrigen gelten alle statistischen Fehlerangaben nur, wenn keine systematischen Fehler (z.B. Absorption) vorhanden sind.

Tabelle 1. Abstände der Kohlenstoffatome und der Wasserstoffatome von der besten Ebene durch die 14 Kohlenstoffatome C(1) bis C(14) in Å

C(1)	–0.030
C(2)	–0.045
C(3)	–0.001
C(4)	0.042
C(5)	0.035
C(6)	–0.005
C(7)	–0.069
C(8)	–0.041
C(9)	0.059
C(10)	–0.073
C(11)	0.001
C(12)	–0.009
C(13)	–0.004
C(14)	–0.014
C(15)	–0.038
C(16)	0.048
C(17)	–0.144
C(18)	0.167
H(C1)	–0.06
H(C2)	–0.07
H(C4)	0.01
H(C6)	–0.02
H(C7)	–0.14
H(C9)	0.10
H(1) [C(15)]	–0.80
H(2) [C(15)]	0.83
H(3) [C(15)]	0.02
H(1) [C(16)]	–0.66
H(2) [C(16)]	0.80
H(3) [C(16)]	–0.13
H(1) [C(17)]	–0.29
H(2) [C(17)]	0.58
H(3) [C(17)]	–0.99
H(1) [C(18)]	0.28
H(2) [C(18)]	–0.67
H(3) [C(18)]	0.94

Badischen Anilin- & Sodafabrik unterstützt. Für die hochherzige Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

Literatur

- CARSTENSEN-OESER, E. & HABERMEHL, G. (1968). *Angew. Chemie* **80**, 564.
 HOPPE, W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 750.
 HUBER, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 353.