

Strukturbestimmungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen.
IV. Die Kristall- und Molekularstruktur
von Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazadiboretidin

VON HEINZ HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Schellingstr. 26, 7 Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 30. Juli 1968 und wiedereingereicht am 7. Januar 1969)

The title compound, a four-membered boron-nitrogen ring system, was investigated by X-ray methods. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/a$ with $a=22.11$, $b=14.96$, $c=10.93$ Å, $\beta=108.6^\circ$, and four molecules in the unit cell. The structure determination is based on 3449 reflexion values, which were mainly obtained with the aid of an automatic diffractometer. Three-dimensional Patterson and Fourier syntheses were used for the structure determination. The structure was refined by least squares. The proposed structure could be confirmed. The four-membered ring is planar, within the limits of accuracy of the determination, and the substituents on the N atoms are also arranged in a plane. The Si atoms attached to the exocyclic N atoms lie, however, not in the plane of the four-membered ring, but almost perpendicular to it. This can be attributed to steric factors. The following average bond lengths were found: B-N 1.45, N-Si 1.75, Si-C 1.87 Å. The shortness of the exocyclic B-N bond is surprising since the substituent on the B and N atoms are arranged nearly perpendicularly to one another, not allowing the formation of a classical π -bond.

Einleitung

Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazadiboretidin wurde zuerst von Geymayer, Rochow & Wannagat (1964) und von Russ & McDiarmid (1964) beschrieben. Die Verbindung enthält einen Vierring aus alternierenden B- und N-Atomen, die aber im Gegensatz zu den entsprechenden Atomen in den Cycloborazanen dreibindig sind, ferner sind an die B-Atome je ein exocyclisches N-Atom gebunden. Dadurch ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Ausbildung von Doppelbindungen, über deren Realisierung von vorneherein wenig gesagt werden kann. Eine röntgenographische Untersuchung schien uns daher angebracht.

Experimentelles

Die Verbindung wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr Geymayer zur Verfügung gestellt. Während Sublimation und Umkristallisation aus Benzol keine brauchbaren Kristalle lieferten, erwies sich Petroläther als Lösungsmittel erfolgreich. Die Kristalldaten wurden wie üblich aus Dreh-, Präzessions- und mit KCl geeichten Weissenberg-Aufnahmen ermittelt. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurden zunächst integrierte Weissenberg-Aufnahmen um c , 0.-8. Schichtlinie, hergestellt. Während ihrer Photometrierung ergab sich dann die Möglichkeit, Intensitätsmessungen am automatischen Diffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg durchzuführen. Bei diesem Gerät, einem Zweikreis-Goniometer nach dem Weissenberg-Prinzip, handelt es sich um eine Eigenkonstruktion des genannten Instituts. An das Gerät war eine Rechenanlage Z 25 der Firma Zuse K.G. an-

geschlossen, das dessen Steuerung und die Verarbeitung der Messwerte in F_o -Werte vornahm. Ausserdem berechnete sie die Gewichte für die spätere Verfeinerung. Die Messungen wurden mit gefilterter Cu $K\alpha$ -Strahlung gemacht. Sämtliche Reflexe bis zu einem Streuwinkel von 50° wurden erfasst. Ausserhalb dieses Bereiches waren nur noch wenige Reflexe von messbarer Intensität vorhanden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Nach der Zusammenfassung der symmetriegleichen Reflexe lagen insgesamt 3449 unabhängige Reflexdaten vor, davon 1091 mit dem Wert $F_o=0$. Daneben standen noch 856 Photometerdaten zur Verfügung, die jedoch nicht zur Strukturklärung, sondern nur zu Korrekturzwecken verwendet wurden.

Die weiteren Rechnungen wurden mit Hilfe der Rechenanlage Telefunken TR 4 des Recheninstituts der Universität Stuttgart ausgeführt unter Anwendung eines institutseigenen Programmsystems (Autoren: K. Krogmann, R. Mattes, H. Thurn & H. Hess). Als Atomformfaktoren wurden die Werte von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) verwendet.

Kristalldaten

Die Kristalle sind monoklin und haben die Gitterkonstanten $a=22,11 \pm 0,02$, $b=14,96 \pm 0,02$, $c=10,93 \pm 0,02$ Å, $\beta=108,6 \pm 0,2^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 3426 Å³. Die experimentell nach der Schwebemethode mit einem Gemisch Xylol/CCl₄ ermittelte Dichte beträgt $1,004$ g.cm⁻³, daraus ergeben sich 4 Moleküle pro Elementarzelle ($d_{\text{rönt}}=1,002$ g.cm⁻³). Die systematischen Auslöschungen der Reflexe führen eindeutig zu der Raumgruppe $P2_1/a$. Da

die allgemeine Lage in dieser Raumgruppe vierzählig ist, befindet sich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit, das bedeutet, dass sich, von der Kristallsymmetrie her gesehen, keine Rückschlüsse auf die Molekularsymmetrie ziehen lassen.

Strukturbestimmung

Ausgangspunkt der Strukturbestimmung bildete die Patterson-Funktion. Bei ihrer Interpretation traten erhebliche Schwierigkeiten auf, einmal wegen des Fehlens eines ausgeprägten Schweratoms, vor allem aber wegen des Vorhandenseins einer ganzen Reihe von Atompaaren mit annähernd gleichen y -Koordinaten, was eine Lösung auf der Basis von Harkerschnitten und -linien unmöglich machte. Es gelang jedoch schliesslich, nach einer Reihe von Superpositionen und einer sorgfältigen Analyse der stärksten Vektoren die Lagen der 6 Si-Atome zu gewinnen, und, davon ausgehend, auch die der im Innern des Moleküls liegenden B- und N-Atome. Eine Fourier-Synthese, deren Vorzeichen einer die bekannten Atome einschliessenden Strukturfaktorrechnung ($R=0,39$) entnommen wurden, lieferte weiter die Koordinaten der peripheren C-Atome. Alle Atome wurden der allgemeinen Punktlage (e) gefunden.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate musste wegen der grossen Zahl der Parameter abschnittsweise vorgenommen werden. In einem Rechengang wurden jeweils 40 bis 108 Parameter gleichzeitig variiert. Nach 9 Rechengängen mit isotropen und 17 Rechengängen mit anisotropen Temperaturfaktoren waren R -Werte von 14,9 bzw. 10,6% erreicht.

Eine sich anschliessende Abstandsrechnung ergab eine relativ hohe Variationsbreite des Si-C-Abstandes (0,15 Å), die mit den Standardabweichungen nicht im Einklang stand. Auf Grund der bei der Strukturbestimmung des Tris-1,3,5-(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexans (vergl. vorstehende Arbeit) gemachten Erfahrungen wurden nunmehr auch hier die Wasserstoff-Atome in die Rechnung eingesetzt. Da sie in der Differenz-Fourier-Synthese nur als sehr diffuse Peaks zu erkennen waren, wurde ihre Lage unter der Annahme einer Bindungslänge C-H von 1,05 Å, der Tetraederkoordination am Kohlenstoff-Atom und einer Konformation 'auf Lücke' berechnet. Um die Rechenzeit in vernünftigen Grenzen zu halten, konnte die weitere Verfeinerung, nachdem 84 Atome statt 30 in der asymmetrischen Einheit vorhanden waren, nur mit isotropen Temperaturfaktoren durchgeführt werden. Bei den nachfolgenden Rechengängen (3 Zyklen), die die Koordinaten und die Temperaturfaktoren der Si-, N-, B- und C-Atome umfassten, kamen tatsächlich noch Koordinatenverschiebungen bis zum Fünffachen der Standardabweichung vor, die Variationsbreite der Si-C-Abstände schrumpfte auf die Hälfte zusammen. Eine Verfeinerung der Wasserstoff-Atome selbst war aus Gründen der Rechenzeit nicht vertretbar. Eine zum Abschluss ausgeführte Strukturfaktorrechnung, bei der die Koordinaten aus der letzten Verfeinerung und die zuletzt erhaltenen anisotropen Temperaturfaktoren eingesetzt wurden, brachte einen R -Wert von 8,6%. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen 1-3 enthalten.

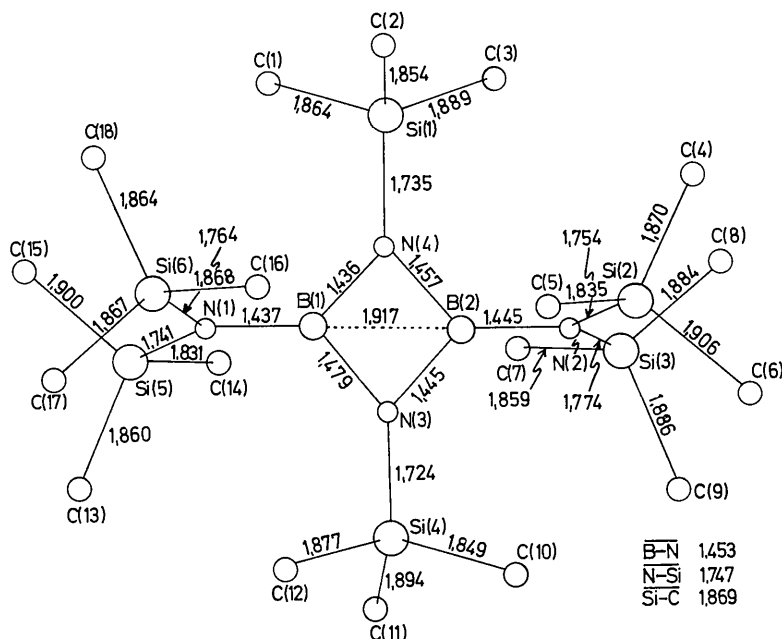


Fig. 1. Atomabstände (in Å. Standardabweichungen: B-N 0,015, N-Si 0,010, Si-C 0,020).

Tabelle 1. *Atomkoordinaten*

(Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte angegebene Dezimale.)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Si(1)	0,3902 (1)	0,2315 (2)	0,3540 (3)
Si(2)	0,5868 (1)	0,3386 (2)	0,4477 (3)
Si(3)	0,5968 (1)	0,1373 (2)	0,3839 (3)
Si(4)	0,5399 (1)	0,2768 (2)	0,0068 (3)
Si(5)	0,3350 (1)	0,1757 (2)	-0,0936 (3)
Si(6)	0,3220 (1)	0,3715 (2)	-0,0133 (3)
N(1)	0,3623 (3)	0,2681 (4)	0,0056 (7)
N(2)	0,5584 (3)	0,2489 (4)	0,3560 (7)
N(3)	0,4871 (3)	0,2577 (4)	0,1112 (7)
N(4)	0,4332 (3)	0,2512 (4)	0,2488 (7)
B(1)	0,4204 (4)	0,2600 (6)	0,1119 (11)
B(2)	0,5000 (4)	0,2497 (6)	0,2490 (11)
C(1)	0,3165 (5)	0,1678 (7)	0,2716 (12)
C(2)	0,3668 (5)	0,3391 (8)	0,4175 (13)
C(3)	0,4384 (5)	0,1629 (8)	0,4934 (13)
C(4)	0,5441 (5)	0,4379 (7)	0,3562 (12)
C(5)	0,5738 (5)	0,3396 (8)	0,6053 (13)
C(6)	0,6765 (5)	0,3513 (8)	0,4823 (12)
C(7)	0,5397 (5)	0,0522 (7)	0,2891 (12)
C(8)	0,6205 (5)	0,1104 (8)	0,5613 (13)
C(9)	0,6703 (5)	0,1318 (8)	0,3351 (13)
C(10)	0,6090 (4)	0,3251 (7)	0,0937 (11)
C(11)	0,5428 (5)	0,1686 (7)	-0,0714 (12)
C(12)	0,4864 (4)	0,3592 (7)	-0,1204 (11)
C(13)	0,3794 (4)	0,0745 (6)	-0,0146 (11)
C(14)	0,3467 (5)	0,1858 (7)	-0,2515 (12)
C(15)	0,2461 (5)	0,1582 (7)	-0,1260 (12)
C(16)	0,3760 (4)	0,4562 (7)	0,0923 (11)
C(17)	0,2999 (5)	0,4097 (7)	-0,1843 (13)
C(18)	0,2481 (5)	0,3689 (8)	0,0343 (13)

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Der bisher vorliegende Strukturvorschlag eines ebenen Vierrings konnte bestätigt werden. Aus den Fig. 1 und

2 und der Tabelle 4 ist der Bau des Moleküls zu ersehen. Die Bindungslängen innerhalb des Rings sind paarweise etwas verschieden (1,440 und 1,477 Å),

Tabelle 2. *Thermische Parameter*Die β -Werte sind mit 10^4 multipliziert.

	<i>B</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Si(1)	4,28	23	65	73	-3	27	0
Si(2)	4,59	19	60	77	-5	3	-15
Si(3)	4,52	21	50	102	9	4	15
Si(4)	3,43	16	53	64	-2	17	9
Si(5)	3,85	17	52	77	-7	7	-10
Si(6)	4,34	16	44	141	6	8	14
N(1)	2,86	11	37	60	0	4	9
N(2)	3,29	12	50	45	-2	-5	2
N(3)	2,70	16	45	22	2	12	4
N(4)	3,03	15	40	62	-2	17	0
B(1)	2,48	15	21	65	-3	21	2
B(2)	2,49	22	12	121	0	31	-5
C(1)	7,46	28	99	155	-30	44	-15
C(2)	6,39	53	62	190	8	70	-23
C(3)	7,72	40	92	124	15	30	57
C(4)	6,50	38	34	208	-3	-4	-5
C(5)	7,69	47	80	85	-8	16	-24
C(6)	6,96	14	105	263	-15	-17	-43
C(7)	6,73	38	40	166	-3	7	-13
C(8)	7,33	43	71	126	13	-13	43
C(9)	7,41	27	84	307	26	60	47
C(10)	5,54	15	82	152	-17	17	1
C(11)	6,64	54	63	172	1	75	-41
C(12)	5,49	30	63	120	6	31	49
C(13)	5,33	29	29	201	3	7	-2
C(14)	6,28	39	86	71	-1	24	-4
C(15)	5,97	9	88	179	-16	8	-12
C(16)	5,56	26	32	236	-2	18	-27
C(17)	7,25	45	78	146	14	-6	54
C(18)	7,36	15	71	445	10	60	-12

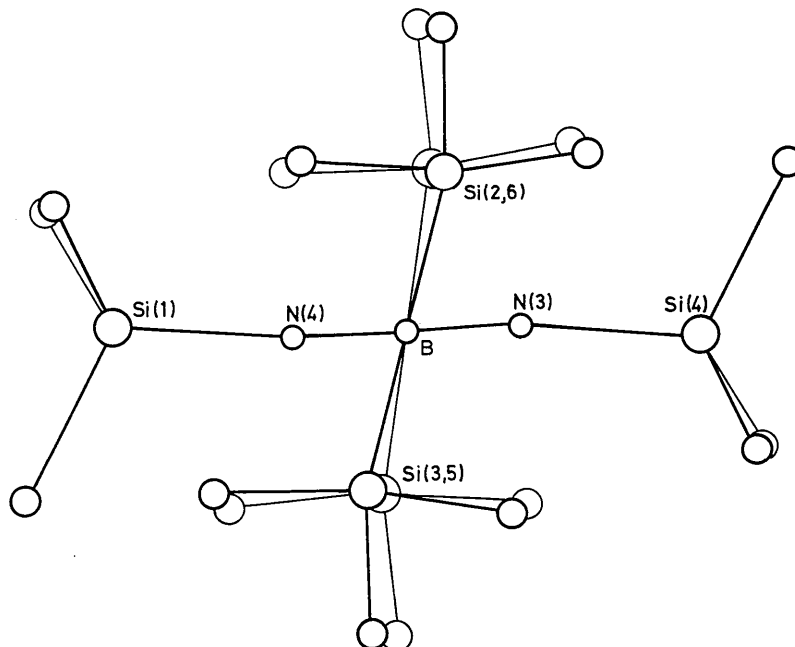


Fig. 2. Molekülstruktur. Blickrichtung längs der B-B-Achse (schematisch).

jedoch beträgt die Abweichung vom Mittelwert nur wenig mehr als die Standardabweichung, so dass man die Unterschiede kaum als bedeutsam ansehen kann. Die Ringwinkel an den N-Atomen sind mit einem Mittelwert von 82,1° deutlich kleiner als diejenigen an

den B-Atomen mit einem Mittelwert von 97,9°. Somit resultiert ein recht kurzer B...B-Abstand von 1,92 Å. Die Koordination um die B-Atome ist exakt eben, ebenso die um die exocyclischen N-Atome, bei den Ring-N-Atomen ist sie jedoch schwach pyramidal. Der

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die einzelnen Spalten geben: h, 10F_o, 10F_c an. Reflexe, die innerhalb des Bereiches von θ=50° für Cu Kα-Strahlung liegen und nicht beobachtet wurden, sind in der Tabelle nicht aufgeführt; sie sind jedoch bei der Verfeinerung berücksichtigt worden.

Table with multiple columns containing numerical data for h, 10F_o, and 10F_c across various indices. The table is organized into several sections, each with a header row indicating the column structure. The data is presented in a grid-like format with some rows containing additional labels or indices.

Table 3 (fort.)

H 9 6	H 0 -7	18 371 361	4 115 144	13 196 225	0 778 772	1 119 116	0 332 -351	H 17 -8	5 292 241
2 62 113	2 73 54	19 174 150	H 5 -7	16 83 -130	2 376 295	2 215 -241	1 237 -249	H 16 -134	6 273 249
4 91 -176	4 525 676	20 253 273	1 421 478	H 8 7	6 183 163	3 289 -276	3 128 -119	5 116	11 197 -143
6 93 128	6 69 7	H 3 7	2 257 -269	1 116 -156	4 65 -8	5 473 -473	H 6 -8	H 0 9	12 157 164
8 76 -112	8 207 227	1 112 -134	3 175 173	2 70 -149	H 7 -6	6 297 364	H 3 -8	0 565 573	16 157 -198
H 9 -6	14 53 3	5 375 440	5 -59 -95	3 137 -174	2 333 324	8 76 83	2 673 -659	2 195 -213	H 4 9
1 158 167	16 158 294	4 208 240	7 243 187	4 198 178	4 298 270	8 76 83	3 229 -265	4 143 -174	U 276 249
2 143 182	18 343 -53 9	9 94 -112	9 167 195	5 179 249	8 80 -179	H 3 -8	4 60 55	H 7 -9	2 383 391
3 374 378	20 486 -486	12 91 85	10 175 -226	6 176 177	10 340 421	5 171 -181	5 171 -181	H 7 6	3 258 252
4 262 -284	H 1 7	H 3 -7	12 764 -876	H 8 -7	12 380 430	3 122 99	6 216 225	H 4 145	H 4 -9
6 317 -319	1 114 -79	1 975 -974	14 273 -311	6 349 383	H 1 6	5 237 -204	11 92 -112	6 156 433	1 212 219
7 76 -178	3 289 -326	2 421 440	17 143 -137	7 201 144	H 7 6	7 476 694	12 143 -151	8 292 332	8 243 287
8 156 172	4 95 -153	3 315 -316	8 91 199	3 166 175	3 166 175	10 269 311	14 171 -217	14 94 -176	11 139 139
9 124 -138	4 87 -59	4 378 356	H 6 7	9 351 362	2 413 445	11 356 359	15 170 -83	12 129 -288	12 129 -288
15 174 174	8 59 77	5 121 141	10 313 -336	3 109 155	3 109 155	18 177 130	18 177 130	H 1 9	13 152 129
H 17 6	10 162 89	9 375 376	1 177 203	11 186 184	5 294 371	6 412 -394	H 4 6	H 7 6	U 362 -441
U 118 171	11 222 215	13 213 219	2 115 137	15 83 170	6 412 -394	H 4 6	H 7 6	U 362 -441	H 4 9
2 145 170	H 1 -7	12 729 742	5 156 -183	H 9 7	H 1 -8	0 325 349	0 234 -259	H 1 -9	0 157 *179
3 149 -197	1 437 411	13 185 -222	6 214 -259	5 274 277	2 116 111	3 73 94	3 80 -97	H 2 250	H 5 9
H 10 -6	2 316 -341	15 95 87	8 95 142	2 278 376	3 94 -93	7 125 159	4 141 162	2 366 375	1 280 160
1 158 -178	4 351 -384	17 179 162	H 4 -7	2 118 155	4 190 78	H 4 -8	5 84 78	H 7 -6	5 44 -120
2 113 176	6 144 145	H 4 7	1 172 -172	4 147 -153	6 128 156	H 4 -8	6 128 156	0 266 -354	3 258 271
3 96 -89	9 254 -273	2 49 -136	2 0 0	H 6 7	7 378 352	2 531 529	1 146 -174	H 195 -170	6 239 271
10 173 -169	10 818 925	3 192 168	3 192 168	1 95 62	10 390 -364	5 53 99	6 257 342	4 234 -264	12 136 -184
11 223 -230	13 175 163	3 234 277	4 87 -70	1 95 62	10 390 -364	5 53 99	6 257 342	H 1 6	H 6 9
12 110 124	14 486 -486	5 154 142	6 364 -368	5 91 176	10 110 -127	7 153 173	H 1 6	0 472 -445	0 146 -163
13 171 -142	16 87 -144	6 154 142	6 364 -368	5 91 176	10 110 -127	7 153 173	H 1 6	0 472 -445	0 146 -163
14 62 134	17 175 -81	7 118 -178	7 374 -379	9 99 105	H 2 8	11 276 259	0 362 324	2 344 -352	2 183 -204
H 11 0	18 119 119	14 147 137	11 112 -113	8 182 198	H 2 8	11 276 259	0 362 324	2 344 -352	2 183 -204
0 117 +164	19 140 -179	10 173 -166	7 246 -294	9 156 125	0 587 -614	13 173 160	3 103 -374	H 6 5	4 6 5
H 11 -6	4 87 -79	1 167 -158	14 95 -128	13 262 -272	3 80 -83	H 5 8	1 293 -144	H 2 9	5 107 51
2 167 175	5 79 66	3 279 -217	18 59 34	H 11 7	7 175 -142	U 176 238	5 312 249	0 217 -323	8 168 -177
4 171 -151	8 441 423	4 811 620	5 51 54	H 7 7	2 99 130	H 2 -8	3 191 253	5 159 197	9 204 -224
5 96 -75	9 156 -163	6 336 371	9 461 -445	H 17 -7	1 148 -140	0 186 -201	11 113 116	11 171 -172	12 227 279
H 12 6	11 156 -151	9 464 477	9 461 -445	H 17 -7	1 148 -140	0 186 -201	11 113 116	11 171 -172	4 7 9
U 223 -257	H 2 -7	17 151 -153	2 219 -227	1 97 -114	2 313 -317	3 349 334	H 5 8	H 9 0	U 126 177
H 12 -6	1 226 339	14 268 268	4 -93 129	5 73 -128	5 264 -244	5 80 -45	5 116 137	0 171 189	1 7 9
1 152 165	4 636 -710	17 173 184	H 7 -7	9 158 -169	10 223 -240	6 378 -420	0 171 189	1 133 -176	1 79 94
2 134 -160	6 624 -697	19 297 -247	10 83 95	H 11 -7	11 395 -281	7 241 295	4 5 -8	2 94 118	2 245 -272
3 145 -160	8 513 -643	19 59 -71	1 137 119	H 11 -7	13 162 175	9 113 151	H 3 -9	3 263 -279	5 315 -277
H 0 7	10 286 198	H 5 7	7 253 -248	1 224 -220	15 371 357	11 213 -240	3 113 120	1 426 -393	6 167 239
6 134 -110	14 196 -212	0 330 342	9 319 -359	2 149 142	H 3 8	17 192 -178	5 269 272	6 141 126	H 8 -9
8 65 193	17 231 -244	1 177 175	10 339 340	H 1 8	H 4 8	9 79 -71	3 74 -141	4 137 154	5 79 83

Tabelle 4. Bindungswinkel

N(3)-B(1)-N(4)	98,0°	C(4)-Si(2)-C(5)	107,0°
N(1)-B(1)-N(3)	129,3	C(5)-Si(2)-C(6)	106,2
N(1)-B(1)-N(4)	132,7	C(6)-Si(2)-C(4)	110,1
N(3)-B(2)-N(4)	97,7	N(2)-Si(3)-C(7)	108,1
N(2)-B(2)-N(3)	132,5	N(2)-Si(3)-C(8)	109,1
N(2)-B(2)-N(4)	129,7	N(2)-Si(3)-C(9)	113,8
B(1)-N(3)-B(2)	81,9	C(7)-Si(3)-C(8)	110,1
B(1)-N(3)-Si(4)	139,4	C(8)-Si(3)-C(9)	107,6
B(2)-N(3)-Si(4)	137,9	C(9)-Si(3)-C(7)	108,0
B(1)-N(4)-B(2)	82,4	N(3)-Si(4)-C(10)	110,6
B(1)-N(4)-Si(1)	137,6	N(3)-Si(4)-C(11)	110,5
B(2)-N(4)-Si(1)	139,1	N(3)-Si(4)-C(12)	109,8
B(1)-N(1)-Si(5)	118,7	C(10)-Si(4)-C(11)	108,2
B(1)-N(1)-Si(6)	117,2	C(11)-Si(4)-C(12)	110,0
Si(5)-N(1)-Si(6)	124,1	C(12)-Si(4)-C(10)	107,5
B(2)-N(2)-Si(2)	118,3	N(1)-Si(5)-C(13)	109,3
B(2)-N(2)-Si(3)	117,2	N(1)-Si(5)-C(14)	113,3
Si(2)-N(2)-Si(3)	124,5	N(1)-Si(5)-C(15)	111,0
N(4)-Si(1)-C(1)	110,1	C(13)-Si(5)-C(14)	107,0
N(4)-Si(1)-C(2)	110,4	C(14)-Si(5)-C(15)	106,5
N(4)-Si(1)-C(3)	111,7	C(15)-Si(5)-C(13)	109,7
C(1)-Si(1)-C(2)	107,4	N(1)-Si(6)-C(16)	108,8
C(2)-Si(1)-C(3)	108,4	N(1)-Si(6)-C(17)	113,8
C(3)-Si(1)-C(1)	108,7	N(1)-Si(6)-C(18)	110,3
N(2)-Si(2)-C(4)	108,5	C(16)-Si(6)-C(17)	106,6
N(2)-Si(2)-C(5)	114,2	C(17)-Si(6)-C(18)	108,3
N(2)-Si(2)-C(6)	110,9	C(18)-Si(6)-C(16)	108,9

paar des sp^2 -hybridisierten Stickstoffs am freien p -Orbital des ebenfalls sp^2 -hybridisierten Bors anteilig werden lässt. Man ist vielmehr gezwungen, eine π -Wechselwirkung über den Ring selbst unter Annahme von B-B-Bindungsanteilen zu formulieren. Für die

letzteren spricht auch die Kürze des $B \cdots B$ -Abstandes (1,92 Å), der etwa demjenigen in den μ -Aminodiboranen (1,92 und 1,93 Å, Hedberg & Stosick, 1952) entspricht und durchaus mit den B-B-Bindungen in polyedrischen Boranen verglichen werden kann, die B-B-

Abstände zwischen 1,60 und 2,07 Å aufweisen (vgl. Lipscomb, 1963).

Die mittlere Si–N-Bindungslänge 1,747 Å steht in guter Übereinstimmung mit bisher bekannten Werten. Solche sind röntgenographisch am Tetramethyl-*NN'*-bistrimethylsilyl-cyclodisilazan zu 1,718 (0,04) Å (Wheatley, 1962), am Octamethyl-cyclotetrasilazan zu 1,728 (0,010) Å (Smith & Alexander, 1963) und am $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ zu 1,72 (0,015) Å (Idrestedt & Brosset, 1964) bestimmt worden und durch Elektronenbeugung am Trisilylamin zu 1,738 (0,02) Å (Hedberg, 1955) und am Hexamethyl-cyclotrisilazan zu 1,78 (0,03) Å (Yokoi & Yamasahi, 1953). Da bei allen genannten Verbindungen die N-Atome zumindest annähernd planare Koordination haben, dürften sämtliche Si–N-Bindungen π -Bindungsanteile enthalten.

Die Si–C-Bindungslängen schwanken etwas. Die Abweichung im einzelnen beträgt bis zum Zweieinhalbfachen der Standardabweichung. Es ist jedoch kaum anzunehmen, dass die Unterschiede reell sind. Vielmehr fallen Fehler in den Messdaten bei diesen mit hohen Temperaturfaktoren ausgestatteten Atomen be-

sonders stark ins Gewicht. Der Mittelwert der Si–C-Bindungslänge (1,869 Å) steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Als solche seien angeführt: die bereits oben erwähnten Verbindungen Tetramethyl-*NN'*-bistrimethylsilyl-cyclodisilazan mit 1,876 (0,04) Å und das Octamethyl-cyclotetrasilazan mit 1,88 (0,018) Å, ferner das dimere Dibrom-trimethylsiloxyaluminium mit 1,86 (0,06) Å (Bonamico, 1966a), ein weiteres Aluminosiloxan der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{Al}_3\text{Br}_5\text{O}_6\text{Si}_4$ mit 1,90 (0,036) Å (Bonamico, 1966b) und das Okta(methylsilsesquioxan) mit 1,985 (0,04) Å (Larsson, 1960).

Die Moleküle sind im Kristall in Schichten parallel der Ebene (010) in Wechsellagerung (Gleitspiegelebene *a*) angeordnet. Die Ringebene ist dabei annähernd parallel zu dieser Ebene ausgerichtet. Die Verbindung der einzelnen Schichten erfolgt durch Schraubenachsen 2_1 bzw. Symmetriezentren (vgl. Fig. 3 und 4).

Der Verfasser ist folgenden Personen und Institutionen zu Dank verpflichtet: Herrn Professor Dr Dr E. h. J. Goubeau für sein Interesse und die Förderung

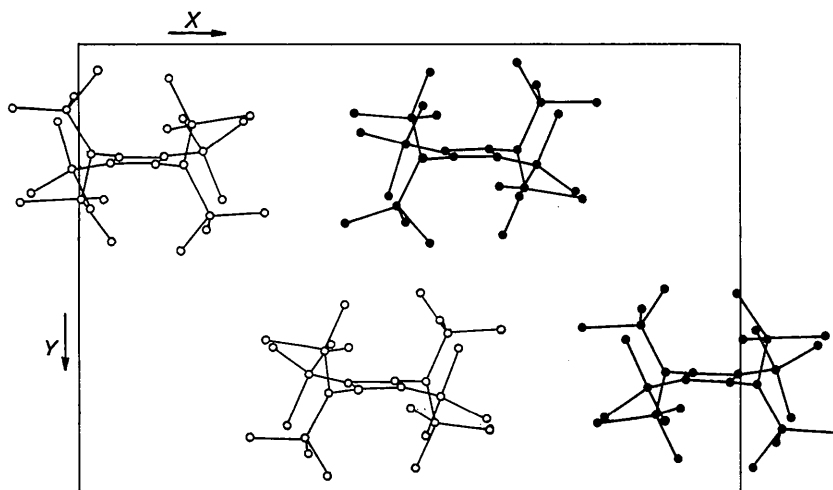


Fig. 3. Kristallstruktur, Projektion auf (001).

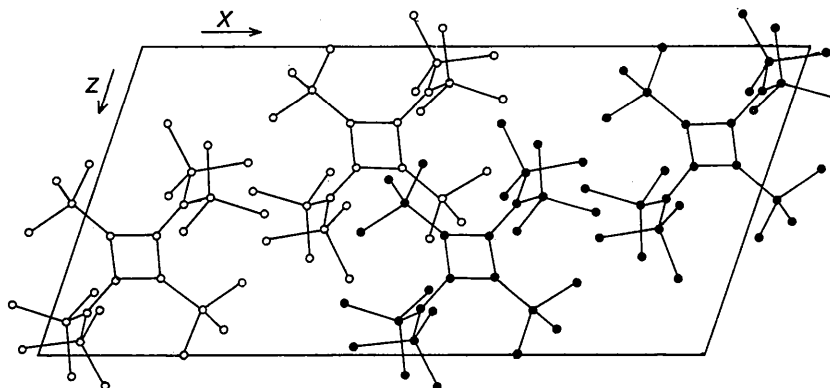


Fig. 4. Kristallstruktur, Projektion auf (010).

mit Institutsmitteln, Herrn Dr P. Geymeyer für die Überlassung einer Substanzprobe, Herrn Professor Dr E. Hellner und Herrn Dr H. Burzlaff für die Messungen am automatischen Diffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg, dem Recheninstitut der Universität Stuttgart (Direktor Professor Dr W. Knödel) für die Gewährung von Rechenzeit für die umfangreichen Rechnungen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Überlassung von Geräten.

Literatur

- BONAMICO, M. (1966a). *Chem. Comm.* p. 24.
 BONAMICO, M. (1966b). *Chem. Comm.* p. 135.
 GEYMAYER, P., ROCHOW, E. G. & WANNAGAT, U. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 499.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 HEDBERG, K. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6491.
 HEDBERG, K. & STOSICK, A. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 952.
 IDRESTEDT, I. & BROSSET, C. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1879.
 LARSSON, K. (1960). *Ark. Kemi*, **16**, 203.
 LIPSCOMB, W. N. (1963). *Boron Hydrides*. New York: W. A. Benjamin.
 RUSS, C. R. & MCDIARMID, A. G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 500.
 SMITH, G. S. & ALEXANDER, L. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1015.
 WHEATLEY, P. J. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 1721.
 YOKOI, M. & YAMASAKI, K. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4139.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 2349

The Crystal and Molecular Structure of 7-Chloro-1,2-benzisothiazolin-3-one

BY LUIGI CAVALCA, GIOVANNA FAVA GASPARRI, ALESSANDRO MANGIA AND GIANCARLO PELIZZI

Istituto di Chimica Fisica, Università degli Studi, Parma, Italy

(Received 29 July 1968 and in revised form 17 February 1969)

The crystal structure of 7-chloro-1,2-benzisothiazolin-3-one has been determined by three-dimensional X-ray analysis. There are four formula units, C_7H_4NOSCl , in the orthorhombic unit cell, $a=23.78$ (2), $b=7.96$ (2), $c=3.859$ (4) Å, space group $P2_12_12_1$. In each molecule the benzene and isothiazole rings are planar and their planes are nearly coincident, the dihedral angle being 179.3° . Steric hindrance between Cl and S is probably responsible for the distortion of the molecule and for the lack of biological activity in the compound. Packing is determined by $Cl \cdots Cl$ van der Waals contacts and by $NH \cdots O$ hydrogen bonds.

Introduction

The investigation of the crystal structure of 7-chloro-1,2-benzisothiazolin-3-one was undertaken as a part of a programme of study of the molecular structure of a series of antifungal compounds containing the isothiazole ring,* structural information being important in order to correlate the biological activity with the structure of these compounds. Chemical and biological studies (Gialdi, Ponci & Caccialanza, 1964; Ponci, Vitali, Mossini & Amoretti, 1967) have shown that in this series the antifungal activity is strongly reduced when the 7-position is occupied by any substituent and in accordance with this the compound described in the present paper is practically inactive.

A short preliminary account of this structure has already been given (Cavalca, Fava Gasparri, Mangia & Pelizzi, 1968).

Experimental

7-Chloro-1,2-benzisothiazolin-3-one occurs as very slender colourless orthorhombic needles elongated along [001]. Cell constants, determined from Weissenberg and rotation photographs taken around the elongation axis (Cu $K\alpha$, $\lambda=1.5418$ Å), are as follows (standard deviations given in parentheses are in units of the last decimal figure):

$$C_7H_4NOSCl, M=185.6; a=23.78 (2), b=7.96 (2), c=3.859 (4) \text{ \AA}; V=730.5 \text{ \AA}^3, Z=4, D_x=1.69 \text{ g.cm}^{-3} \\ \mu=66.1 \text{ cm}^{-1} (\text{Cu } K\alpha), F(000)=376.$$

Space group: $P2_12_12_1$ (from systematic absences and structure analysis).

Three-dimensional intensity data were determined photometrically on integrated and non-integrated inclination Weissenberg photographs taken around [001] up to the third layer (multiple-film technique, Cu $K\alpha$); 657 independent reflexions were observed out of a possible 900. By collecting data along the short

* This research is carried out in collaboration with the Istituto di Chimica Farmaceutica della Università di Parma.