

It is well known that sub-boundaries in metals are formed from dislocation arrays. It is likely that similar boundaries in molecular crystals are also arrays of dislocations although other defects such as vacancies, interstitial atoms and stacking faults may have some influence on the size of the blocks (Hirsch, 1956).

Coppens & Sabine (1969) have used the tensor formulation of the Zachariasen formulae (Coppens & Hamilton, 1969) to analyse neutron diffraction data from oxalic acid crystals grown under similar conditions to those here. In that analysis the average block size was found to be  $10^{-4}$  cm. If these domains are to be attributed to dislocations, a density of at least  $10^8$  lines  $\text{cm}^{-2}$  would be required. The present results indicate that these densities do not seem reasonable even for the most imperfect regions of the crystals. Furthermore, most crystals have relatively large regions free of dislocations. Although these crystals are not those used for the X-ray and neutron structure analyses, it is unlikely that the dislocation densities differ significantly since both sets of crystals were prepared in a similar way.

Thus there is a real discrepancy between the results of Coppens & Sabine and the defects revealed in topographs made by the Lang method. It appears that the application of Zachariasen's treatment to crystals containing this type of perfection will yield parameters which are physically unrealistic. Additional work is required to establish the relationship between defects and extinction with a view to enabling corrections to be applied which are directly related to the physical state of the crystal.

*Note added in proof:* – Ikeno, Maruyama & Kato (1968) have suggested that the low dislocation densities observed by them in crystals of sodium chloride grown from aqueous solutions are characteristic of the growth method. They have also pointed out that sodium chloride is usually assumed to have an ideal mosaic structure and that this is not consistent with their results.

#### References

- BELT, R. F. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**, 3063.  
 BUBAKOVA, R., DRAHOKOUPIL, J. & FINGERLAND, A. (1962). *Czech. J. Phys.* **B12**, 764.  
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1935). *X-rays in Theory and Experiment*, 2nd ed. Princeton, N.J.: Van Nostrand.  
 COPPENS, P. (1967). *Science*, **158**, 1577.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1969). *Acta Cryst.* In the press.  
 COPPENS, P. & SABINE, T. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2442.  
 DELAPLANE, R. G. & IBERS, J. A. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2423.  
 HIRSCH, P. B. (1956). *Progr. Metal Phys.* Ed. B. CHALMERS & R. KING, p. 6. New York: Pergamon Press.  
 IKENO, S., MARUYAMA, H. & KATO, N. (1968). *J. Crystal Growth*, **3**, **4**, 683.  
 JENKINSON, A. E. & LANG, A. R. (1962). In *Direct Observations of Imperfections in Crystals*. Ed. NEWKIRK & WERNICK. London: Interscience.  
 LANG, A. R. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 249.  
 MICHELL, D., ROBINSON, P. M. & SMITH, A. P. (1968). *Phys. Stat. Sol.* **26**, K93.  
 SABINE, T. M., COX, G. W. & CRAVEN, B. M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2437.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558.

*Acta Cryst.* (1969). **B25**, 2460

## Die Kristallstruktur des Dimethylnitrosaminkupfer(II)-chlorids, $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}\cdot\text{CuCl}_2$

VON ULRICH KLEMENT

*Institut für anorganische Chemie der Universität, D-8 München 2, Meiserstrasse 1, Deutschland*

(Eingegangen am 26. November 1968 und wiedereingereicht am 24. März 1969)

The structure of dimethylnitrosamine copper(II) chloride,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}\cdot\text{CuCl}_2$ , has been determined from three-dimensional X-ray data using Patterson and difference Fourier syntheses. Full-matrix least-squares refinement resulted in  $R=11.8\%$ . 4 formula units are contained in the orthorhombic cell (space group  $Pnam$ ) with  $a=6.376$ ,  $b=14.685$ ,  $c=7.265$  Å. All atoms except Cl are situated in the mirror plane  $xy\frac{1}{2}$ . The structure consists of slightly folded  $\text{CuCl}_2$  chains parallel to  $[100]$ . The Cl surround the Cu in an almost perfect square (Cu-Cl 2.295 Å). Perpendicular to the Cl plane two adjacent Cu in the chain are connected by the O and the nitroso N of one dimethylnitrosamine alternating on both sides of the  $\text{CuCl}_2$  chain. The Cu is surrounded by a distorted tetragonal bipyramid of 4 Cl, 1 O, and 1 N (Cu-O 2.29, Cu-N 3.02 Å).

### Einleitung

Nitrosamine bilden mit den Halogeniden der Metalle und Nichtmetalle Additionsverbindungen  $\text{Hal}\cdot\text{R}_2\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Hal}\cdot(\text{R}_2\text{N}_2\text{O})_2$ . Da beim Nitrosamin-Molekül alle Atome seines Grundgerüsts Koordinationsbindungen ausbilden können, sind schon mehrere Versuche un-

ternommen worden, die Koordinationsstellen zu suchen.

Bei den Nichtmetallhalogeniden wurde eine Koordination am Aminstickstoff angenommen (Goubeau, 1961), aber spätere Protonenresonanzmessungen sprechen für eine Bindung über den Sauerstoff (Schmidpeter, 1963; Brown & Coates 1962).

Die Zusammensetzung einiger Metallhalogenidkomplexe  $MCl_2 : R_2NNO = 1:1$  spricht dafür, dass das Nitrosamin als zweizähliger Ligand auftritt, also noch eine zweite Koordinationstelle aktiv sein muss.

Um diese Bindungsfragen zu klären, wurde eine vollständige Strukturanalyse des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids durchgeführt.

### Experimentelles

Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorid,  $(CH_3)_2NNO \cdot CuCl_2$ , lässt sich aus den Komponenten leicht herstellen und in grossen Kristallen gewinnen (Schmidpeter, 1963). An Luft verwittern die Kristalle rasch. Zu allen Messungen mussten sie in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen werden, in denen sie unbegrenzt haltbar sind.

Die intensiv braun-roten rhombischen Kristalle haben nadeligen Habitus, bei dem die Form  $\{110\}$  dominiert. Ferner treten  $\{011\}$  und manchmal  $\{010\}$  auf. Die Kristalle spalten nach  $(001)$  extrem leicht, nach  $(010)$  gut.

Wegen der intensiven Farbe und der mässigen Qualität der Kristalle lassen sich die optischen Eigenschaften nur qualitativ angeben. Spaltstücke parallel zu  $(001)$  zeigen gerade Auslöschung und Pleochroismus. Wenn die Schwingungsrichtung parallel zu  $[100]$  ist, tritt starke Absorption auf, parallel zu  $[010]$  schwache. In den Spaltstücken liegt der grössere Brechungsindex parallel zu  $[100]$ . Diese Beobachtungen lassen sich mit der gefundenen Struktur gut erklären.

### Strukturbestimmung

Die wichtigsten Zahlenwerte für das Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorid sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gitterkonstanten wurden aus Zählrohr-

Tabelle 1. Kristalldaten des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids

$a = 6,376 \pm 3 \text{ \AA}$	$\rho_o = 2,07 \text{ g.cm}^{-3}$
$b = 14,685 \pm 8$	$\rho_c = 2,04 \text{ g.cm}^{-3}$
$c = 7,265 \pm 6$	$\mu_{CuK\alpha} = 113,1 \text{ cm}^{-1}$
$V = 680,2 \pm 6 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
$M = 208,51$	$\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$

Raumgruppe  $Pnam (D^{16}_{2h})$  (Aufstellung gegenüber den *International Tables for X-ray Crystallography*, 1962 um  $[100]$  um  $90^\circ$  gedreht).

daten vom Einkristall gewonnen und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Hier, wie im Folgenden sind die Fehler in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

Cu-Strahlung erfasst etwa 850 Reflexe. Bei 722 (davon 34 unter der Erfassungsschwelle) wurden integrierte Intensitäten mit Zählrohr und Diskriminator gemessen. Der Kristall war auf einer dreikreisigen Eulerwiege montiert. Es wurde mit  $\theta/2\theta$ -Abtastung gearbeitet. Mit einer selbst entwickelten Automatik (unveröffentlicht) wurde dabei das Maximum abgetastet und je ein gleich grosser anschliessender Bereich bei grösserem und kleinerem  $2\theta$  zur Untergrundmessung abgefahren.

Wegen der leichten Spaltbarkeit kann der Kristall nicht zu einer Kugel geschliffen werden. Die ungünstige Nadelform und der hohe Absorptionskoeffizient verlangen eine möglichst genaue Absorptionskorrektur. Sie wurde nach der Methode von Busing & Levy (1957) mit dem Rechenmaschinen-Programm *ORAB* (Wehe, Busing & Levy, 1962) durchgeführt, wobei an 512 Stützpunkten integriert wurde.

Die Lp-Faktoren lieferte das Programm für die Winkeleinstellung der Euler-Wiege.

Die dreidimensionalen Patterson-Synthesen\* liessen sich nur schwer deuten, da die stärksten Maxima durch Überlagerung sehr dicht beieinanderliegender Kupfer- und Chlor-Maxima verschiedenen Gewichtes entstanden, wie sich aus der endgültigen Struktur ergab. Ausserdem traten sehr starke Cu-Cl-Maxima auf. Aus der Patterson-Synthese ergaben sich schliesslich die Kupfer- und Chlorkoordinaten, wobei es wegen der Überlagerung mehrere Modelle gab. Aber nur eines davon lieferte bei einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese\* mit den Kupferatomen die übrigen Atome, ausgenommen den Wasserstoff. Mit diesem Modell lassen sich alle starken Patterson-Maxima deuten. Die übrigen Modelle lassen sich auch nicht verfeinern.

Bis auf das Chlor, das die allgemeine Lage  $8(d)$  (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1959) besetzt, liegen alle Atome in der Spiegelebene  $xy \frac{1}{2} [4(c)]$ . Um diese Planarität zu sichern, wurde in der

\* Mit dem 'X-Ray 63'-System der Universitäten von Maryland und Washington gerechnet. Es wurde eine vom Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München, überarbeitete Fassung verwendet. Ich möchte den Mitarbeitern des Institutes für ihre Hilfe danken.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren

$$\exp [-\frac{1}{4}(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + hka^*b^*B_{12} + hla^*c^*B_{13} + klb^*c^*B_{23})]$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Cu	$0,2063 \pm 3$	$0,2386 \pm 1$	$0,2500$	$2,2 \pm 1$	$2,5 \pm 1$	$3,9 \pm 1$	$-0,09 \pm 6$	$0,0$	$0,0$
O	$0,813 \pm 2$	$0,4101 \pm 8$	$0,2500$	$3,6 \pm 6$	$2,1 \pm 4$	$5,9 \pm 8$	$-0,4 \pm 4$	$0,0$	$0,0$
N	$0,003 \pm 2$	$0,422 \pm 1$	$0,2500$	$4,0 \pm 7$	$2,5 \pm 6$	$3,7 \pm 7$	$0,0 \pm 5$	$0,0$	$0,0$
$N_{Amin}$	$0,064 \pm 2$	$0,506 \pm 1$	$0,2500$	$4,1 \pm 7$	$2,2 \pm 5$	$3,8 \pm 7$	$-0,3 \pm 5$	$0,0$	$0,0$
C(1)	$0,291 \pm 4$	$0,524 \pm 2$	$0,2500$	$3,5 \pm 9$	$5,5 \pm 12$	$11,5 \pm 23$	$-1,9 \pm 9$	$0,0$	$0,0$
C(2)	$0,909 \pm 4$	$0,579 \pm 1$	$0,2500$	$6,1 \pm 12$	$2,2 \pm 7$	$8,6 \pm 17$	$0,2 \pm 8$	$0,0$	$0,0$
Cl	$0,4491 \pm 4$	$0,2826 \pm 2$	$0,0344 \pm 5$	$2,3 \pm 1$	$3,4 \pm 1$	$4,1 \pm 1$	$-0,03 \pm 9$	$-0,03 \pm 9$	$0,5 \pm 1$



Table 3 (cont.)

5, K, 4	2	-12	0	2	-12	-13	4, K, 6	3, K, 7				
2	89	85	4	109	-110	4	89	-95	1	-12	3	
3	13	-15	5	142	117	5	-12	-7	2	51	-65	
4	107	-118	6	-12	8	6	79	52	3	66	-91	
5	133	146	7	221	-208	7	111	128	4	87	103	
6	112	130	8	192	-176	8	52	-55	5	63	-91	
7	29	-32	9	253	220	9	72	-93	6	112	-140	
8	191	-107	10	175	153	10	61	74	7	87	-114	
9	102	107	11	218	-198	11	93	79	8	110	137	
10	70	84	12	127	-133	12	211	-199	9	95	-120	
11	190	-114	13	189	210	13	225	224	10	95	-120	
12	89	106	14	157	-153	14	91	65	11	95	-120	
13	196	-192	15	196	-192	15	196	-192	12	196	-192	
16, K, 4	0	76	-28	3, K, 5	1	86	101	1, K, 6	1	-5	2	
1	82	-24	1	86	101	1	86	101	2	15	16	
2	41	38	2	99	-64	2	99	-64	3	16	15	
3	80	66	3	153	-160	3	142	125	4	44	-6	
4	63	-61	4	59	66	4	89	85	5	79	-90	
5	91	-77	5	267	208	5	70	21	6	63	64	
6	33	-38	6	53	-57	6	86	-57	7	110	110	
7	105	87	7	241	-246	7	71	10	8	150	119	
8	-6	-8	8	35	-41	8	150	119	9	170	-62	
9	-17	-15	9	273	269	9	169	-141	10	142	127	
10	7, K, 4	11	147	-156	10	142	127	11	45	34		
11	104	76	12	59	-58	11	45	34	12	170	-88	
12	104	76	13	103	137	12	170	-88	13	170	-88	
13	103	137	14	103	137	14	103	137	15	103	137	
16, K, 5	1	869	-869	0	468	416	0	278	258	1	233	-5
1	869	-869	1	207	-219	1	167	187	2	50	-35	
2	463	-463	2	468	-527	2	167	187	3	159	-147	
3	400	388	3	119	135	3	169	-101	4	135	110	
4	-12	-23	4	296	365	4	171	146	5	93	-112	
5	44	48	5	124	-155	5	171	146	6	104	-103	
6	45	53	6	298	-259	6	123	-100	7	135	110	
7	65	-95	7	92	103	7	188	150	8	65	70	
8	1, K, 5	8	73	83	8	73	83	9	78	80	4	
1	-12	-21	9	12	-4	9	12	-4	10	107	-107	
2	105	-98	10	55	-64	10	55	-64	11	63	-55	
3	67	72	11	39	19	11	39	19	12	19	21	
4	75	76	12	19	21	12	19	21	13	63	-55	
5	176	-322	13	63	-55	13	63	-55	14	97	-77	
6	128	120	14	97	-77	14	97	-77	15	97	-77	
7	293	244	15	97	-77	15	97	-77	16	97	-77	
8	58	-69	16	97	-77	16	97	-77	17	97	-77	
9	293	-268	17	97	-77	17	97	-77	18	97	-77	
10	77	62	18	97	-77	18	97	-77	19	97	-77	
11	143	125	19	97	-77	19	97	-77	20	97	-77	
12	139	-114	20	97	-77	20	97	-77	21	97	-77	
13	96	-51	21	97	-77	21	97	-77	22	97	-77	
14	96	-51	22	97	-77	22	97	-77	23	97	-77	
2, K, 5	0	27	43	0	24	37	0	24	37	0	24	37
0	27	43	1	32	28	1	32	28	2	32	28	28
1	-22	48	2	32	28	2	32	28	3	32	28	28

Tabelle 4. Bindungswinkel

Cl(1)-Cu(1)-C(16)	86,06 ± 1°
Cl(1)-Cu(1)-Cl(7)	93,13 ± 1
Cl(6)-Cu(1)-Cl(7)	171,30 ± 1
Cu(1)-Cl(1)-Cu(4)	88,74 ± 1
Cu(1)-Cu(4)-Cu	167,99 ± 1
Cl(7)-Cl(1)-Cl'	146,57 ± 1
O(4)-Cu(1)-Cl(1)	93,91 ± 1
O(4)-Cu(1)-Cl(6)	93,91 ± 1
Cl(1)-Cu(1)-N(4)	78,34 ± 3
Cl(6)-Cu(1)-N(4)	78,34 ± 3
N(4)-Cu(4)-O(1)	171,58 ± 6

den gleichen Abstand wie von dem anderen Kupfer-Atom [Cu(4)] hat. Ob sich dabei wirklich eine Bindung ausbildet, lässt sich hier nicht entscheiden. Somit bleibt eine 4 + 1 + 1-Koordination.

Andere Komplexe des Kupfer(II)-chlorids haben keine vier gleich langen Kupfer-Chlor-Bindungen. In Tabelle 5 sind einige Komplexe aufgeführt, die mit dem vorliegenden verglichen werden können.

Da Dimethylnitrosamin hier als zweizähliger Komplexbilder auftritt, sind Abweichungen in der Koordination gegenüber dem Wasser- und Pyridin-Komplexen zu erwarten. Interessant ist, dass die Jahn-Teller-

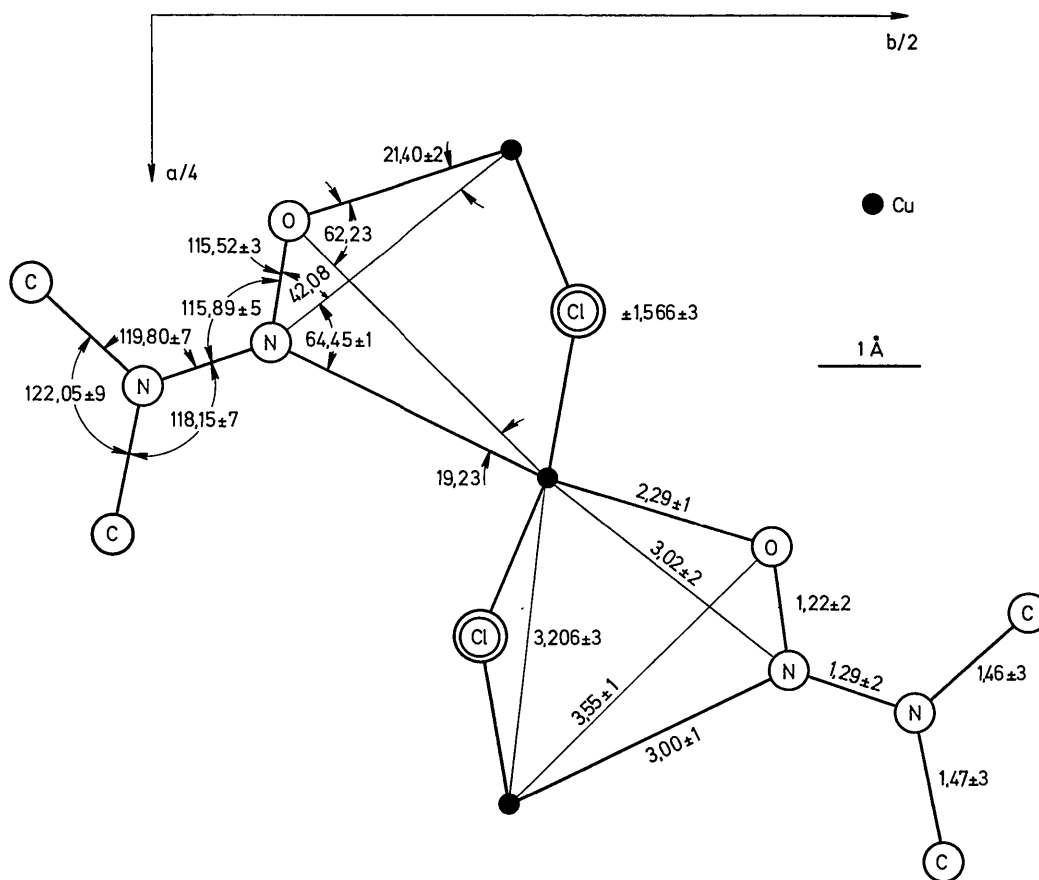
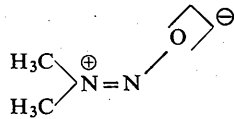


Fig. 1. Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorid. Projektion auf (010), nur zwei Formeleinheiten gezeichnet. Die Fehler beziehen sich auf die letzte Stelle.

Verzerrung senkrecht zu den Chlor-Atomen erfolgt. Dies ist zu erwarten, weil die beiden Koordinationsstellen des Nitrosamins verschieden stark sind. Offen-sichtlich sind die Ligandenfeldstärken von Sauerstoff und Chlor etwa gleich, was sich in der tetragonal-pyramidalen Umgebung des Kupfers äussert. Auch die schwache Beteiligung des Nitroso-stickstoffs an der Bindung, ausgedrückt durch seinen grossen Abstand, ist erklärlich. Bei seiner Bindung treten nämlich zwei benachbarte positive Partialladungen auf, wie man aus der Grenzformel des Nitrosamins, die seine Bindungen am besten beschreibt, erkennen kann:



Ausserdem ist der Nitroso-Stickstoff bei der Bindung

behindert. Er kann die Oktaederecke nicht erreichen, weil er durch die N-O-Bindung festgehalten wird.

Die Kupfer-Atome in den Ketten sind  $3,21 \text{ \AA}$  voneinander entfernt, der Abstand ist also geringer als zum Beispiel beim Kupferkomplex des *N*-Methyl-salicylaldimins (Lingafelter, Simmons, Morosin, Scheringer & Freiburg, 1961) bei dem er  $3,3 \text{ \AA}$  beträgt, und wo eine Metall-Metall-Bindung angenommen wird. Allerdings sind beim Salicylaldimin-Komplex am Kupfer noch Koordinationsstellen frei, während das Kupfer im Nitrosamin-Komplex bereits von sechs Liganden umgeben ist. Ob hier der kurze Metall-Metall-Abstand auf eine Bindung schliessen lässt, sollen weitere Versuche klären.

Bei dem recht kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand im Nitrosamin-Komplex ist eine Austauschkoppelung zwischen den Metallatomen sehr wahrscheinlich. Über die Stärke der Koppelung sollen Suszeptibilitätsmessungen Aufschluss geben.

Tabelle 5. Bindungslängen in verschiedenen Kupferkomplexen

Verbindung	Cu-Koordina-tion	Abstand ( $\text{\AA}$ )				Autor
		Cu-Cl		Cu-N	Cu-O	
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2+2+2	2,27	2,95		1,93	Harker (1936); Peterson & Levy (1957); MacGillavry & Bijvoet (1936)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Pyridin}$	2+2+2	2,28	3,05	2,02		Dunitz (1957)
1,2,4-Triazol-CuCl <sub>2</sub>	2+2+2	2,34	2,77	1,98		Jarvis (1962)
Dimethylnitrosamin-CuCl <sub>2</sub>	4+1+1	2,29		3,00	2,29	
Cu-glutamat · 2H <sub>2</sub> O	4+1+1			2,00	3 × 1,98	2,30 2,59
$\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$	4+1+1				4 × 1,98	2,53 3,43

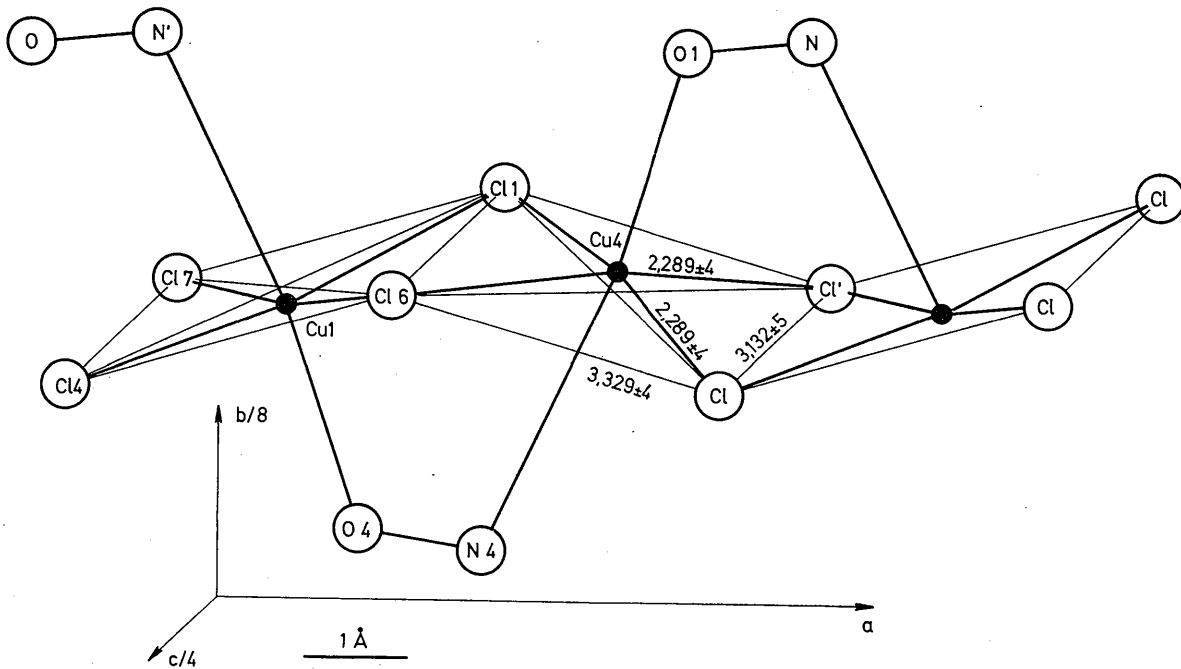


Fig. 2. Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorid. Umgebung des Kupfers.

Die Koppelung sollte beim entsprechenden Mangan-Komplex, falls er isotyp ist, wesentlich stärker sein. Entsprechende Versuche sind bereits im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mit Sachbeihilfen, Rechenzeit und Geräten diese Arbeit unterstützt hat, sei bestens gedankt. Herr Dr A. Schmidpeter hat freundlicherweise die Kristalle zur Verfügung gestellt.

### Literatur

- BERGERHOFF, G. & KASPER, H. (1968). *Acta Cryst.* B24, 388.
- BROWN, R. D. & COATES, G. E. (1962). *J. Chem. Soc. (London)*, p. 4723.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* 10, 180.
- DUNITZ, J. D. (1957). *Acta Cryst.* 10, 307.
- GOUBEAU, J. (1961). *Angew. Chem.* 73, 305.
- GRAMMACCIOLI, C. M. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* 21, 594.
- HARKER, D. (1936). *Z. Kristallogr.* 93, 136.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* 3, 210.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- JARVIS, J. A. J. (1962). *Acta Cryst.* 15, 964.
- LINGAFELTER, E. C., SIMMONS, G. L., MOROSIN, B., SCHE-RINGER, C. & FREIBURG, C. (1961). *Acta Cryst.* 14, 1222.
- MACGILLAVRY, C. H. & BIJVOET, J. M. (1936). *Z. Kristallogr.* 94, 231.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A., (1957). *J. Chem. Phys.* 26, 220.
- RADEMACHER, P., STØLEVIK, R. & LÜTTKE, W. (1968). *Angew. Chem.* 80, 842.
- SCHMIDPETER, A. (1963). *Chem. Ber.* 96, 3275.
- TEMPLETON, D. H. (1962). University of California, Bericht UCRL-9146.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Oak Ridge National Laboratory, Bericht ORNL-229.

*Acta Cryst.* (1969). B25, 2465

## The Structure of 5-Norbornene-2,3-*endo*-dicarboxylic Anhydride

BY RICCARDO DESTRO, GIUSEPPE FILIPPINI, CARLO MARIA GRAMACCIOLI AND MASSIMO SIMONETTA

*Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano, Milano, Italy*

(Received 3 February 1969)

The crystal and molecular structure of 5-norbornene-2,3-*endo*-dicarboxylic anhydride\* has been determined and refined by least-squares methods. The crystals are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $a = 13.539$ ,  $b = 9.565$ ,  $c = 5.972$  Å and four molecules per unit cell. Intensity data were collected visually from Weissenberg photographs about two crystal axes. The final  $R$  index is 0.071; the average standard deviation in the atomic positions is about 0.004 Å. The anisotropic temperature factors of the heavier atoms in the molecule can be accounted for by a Schomaker-Trueblood rigid-body treatment; on this basis, corrections to the observed bond distances are in the range 0.007–0.010 Å.

In the norbornene nucleus, the bridgehead angle C(1)–C(7)–C(4) is  $93.5^\circ$ . The geometry of the anhydride group is closely similar to that found in succinic anhydride. The two C–C single bonds which connect the anhydride ring with the cyclopentene ring are found to be significantly longer (1.57 and 1.58 Å) than normal. A similar feature observed in cyclopentadiene dimer probably accounts for its chemical reactivity in the Cope rearrangement.

### Introduction

The conformation of molecules with internal strain is a subject of considerable recent interest. Among these molecules, the derivatives of norbornane and other related polycyclic hydrocarbons have been the object of several methods of structural investigation, including electron diffraction in the gas phase (Hamilton, 1954; Morino, Kuchitsu & Yokozochi, 1967) and X-ray diffraction of crystals (Baenziger, Doyle & Carpenter, 1961; Ferguson, Fritchie, Robertson & Sim, 1961; Bruechner, Hamer, Robertson & Sim, 1962; Csur &

Grant, 1965; Baenziger, Richards & Doyle, 1965; MacDonald & Trotter, 1965*a, b*; Destro, Gramaccioli & Simonetta, 1968; Bellobono, Destro, Gramaccioli & Simonetta, 1969). At the same time, several techniques of semi-empirical calculations for the determination *a priori* of molecular geometry have been developed and applied to these substances (Wilcox, 1960; Gleicher & Schleyer, 1967; Allinger, Hirsch, Miller, Tyminski & Van Catledge, 1968; Simonetta Favini, Mariani & Gramaccioli, 1968; for a review of these methods see Williams, Stang & Schleyer, 1968). For further applications of these methods, precise structural data on some additional norbornene derivatives were considered desirable. For 5-norbornene-2,3-*endo*-dicarboxylic anhydride(I), a particular point of interest arises from

\* Bicyclo[2,2,1]hept-5-ene-2,3-*endo*-dicarboxylic (acid) anhydride.