

joined to one another by a series of nearly parallel N–F bonds at heights of  $z=0.5$ . The prominent (001) face is also explained by this layer structure. The remaining prominent morphological forms are also related to layer arrangements, though less distinctive, of the coordination groups along other directions. These are seen in Fig. 2(a) parallel to (100), in the  $c$  axis view [Fig. 2(b)] parallel to (110), and in the [101] zone-axis view [Fig. 2(c)] parallel to (11 $\bar{1}$ ).

The persistent simple twinning on (001) suggests that the structure is such that reflection across a plane parallel to (001) results in a twin boundary configuration common to the two individuals with only slight distortion in the relative position of near neighbors. A configuration across the twin boundary identical to that of the single crystal is not to be expected, for in that case the twinning would likely be polysynthetic, and this has not been observed. Three possible twinning operations can be considered: (1) reflection at  $z=1/4$ , (2) reflection at  $z=0$  and (3) glide reflection at  $z=0$  with a translation of  $a/2$ . The first case results in a distortion of the U–F coordination, the second and third cases result in a distortion of the N–F coordination. In case (1) two F–F bonds of 2.84 Å within the polyhedron change to 2.53 and 3.13 Å. In case (2) the N–F bonds across the cleavage plane change from 2.75 and 2.85 Å to 3.17 and 2.44 Å, respectively. The average bond angle for N(1) increases to 116° but does not change significantly for N(2). In case (3) the N–F bonds across the cleavage plane change from 2.75 and 2.85 Å to 2.59 and 2.49 Å, respectively, with no significant change in the average bond angles. It is difficult to make a valid choice between these possibilities although case (2) appears least likely because of the great increase in the N(1)–F bond. Case (1) appears most like-

ly since, if a distortion of the polyhedron is permitted at all, the short F–F bond (2.53 Å) could be lengthened and the corresponding N–F bonds adjusted slightly while still retaining all the bond lengths within the range that exists in the single crystal structure.

### References

- ASPREY, L. B., KRUSE, F. H. & PENNEMAN, R. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 544.  
 ASPREY, L. B. & PENNEMAN, R. A. (1962). *Inorg. Chem.* **1**, 134.  
 BENZ, R., DOUGLASS, R. M., KRUSE, F. H. & PENNEMAN, R. A. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 799.  
 BROWN, D. & SMITH, A. J. (1965). *Chemical Comm.* **21**, 554.  
 BRUNTON, G. D. (1966). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3913, p. 10.  
 BRUNTON, G. D. (1967). *J. Nuc. Inorg. Chem.* **29**, 1631.  
 BURNHAM, C. W. (1962). I. U. Cr. *World List of Crystallographic Computer Programs*, Program 338.  
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.  
 EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KEENAN, T. K. (1963). Private communication.  
 KRUSE, F. H. (1967). *Inorg. Chem.* In the press.  
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664.  
 LARSON, A. C., ROOF, R. B., JR & CROMER, D. T. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 555.  
 PENNEMAN, R. A. (1966). Private communication.  
 PENNEMAN, R. A., KRUSE, F. H., GEORGE, R. S. & COLEMAN, J. S. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 309.  
 RYAN, R. R., KRUSE, F. H. & LARSON, A. C. (1967). To be published.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

*Acta Cryst.* (1970). B26, 44

## Die Kristallstruktur von Triisopropylidencyclopropan

VON HANS DIETRICH

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Deutschland*

(Eingegangen am 15. Januar 1969)

The crystal structure of triisopropylidencyclopropane has been determined from X-ray diffraction data. The space group is  $P6_1$  and the cell data are  $a=9.39$ ;  $c=21.36$  Å;  $V=1631$  Å<sup>3</sup>;  $n=6$ . The flat molecules are arranged in sheets perpendicular to the hexagonal axis. The bond lengths within the cyclopropane ring are shortened (1.451 Å) because of the three adjacent double bonds, whereas the double bonds (1.333 Å) are of normal length. The crystalline substance is sensitive to X-rays.

Die Molekülstruktur des von Köbrich und Mitarbeitern (Köbrich & Heinemann, 1965; Köbrich, Heinemann & Zündorf, 1967) synthetisierten Triisopropylidencyclopropan ist von Interesse wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von drei an Doppelbindungen beteiligten Kohlenstoffatomen. Die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen im Triisopropylidencyclopropan und

ähnlichen gekreuzt konjugierten Systemen war daher auch schon Gegenstand quantenchemischer Berechnungen (Weltin, Gerson, Murrell & Heilbronner, 1961; Heilbronner, 1966).

Elementarzelle und Raumgruppe ( $P6_1$ ,  $C_6^2$ ) der Substanz waren schon früher von Dunitz & Mugnoli (1966) bestimmt worden. Die Zellparameter konnten

wir nicht bestätigen. Wir fanden (Dietrich & Dierks, 1968)  $a=9,39$ ;  $c=21,36$  Å;  $V=1631$  Å<sup>3</sup>,  $n=6$ , woraus sich die Röntgendichte  $0,9912$  g.cm<sup>-3</sup> ergibt.

Wie auch schon von Dunitz und Mitarbeitern gefunden worden war, haben die aus Äthanol gezüchteten Kristalle erhebliche Baufehler. Das zeigt sich z. B. auf Weissenberg-Aufnahmen, indem alle Reflexe längs  $c^*$  stark ausgezogen sind. Die sich so zu erkennen gebende Unordnung im Kristallgitter konnte jedoch nach einem Vorschlag von Herrn Dr Köbrich durch 24-stündiges Tempern der Kristalle bei 120°C weitgehend beseitigt werden. Sämtliche Messungen wurden an getemperten Kristallen ausgeführt. Die aus Äthanol gezüchteten Kristalle zeigen auch eine Abweichung von der hexagonalen Symmetrie, da stets mehrere Kristalle längs einer  $a$ -Achse zu länglichen Aggregaten zusammengewachsen sind, so dass diese Achse eine Vorzugsrichtung darzustellen scheint. Das würde auf monokline Symmetrie hindeuten. Es wurde daher auch ein Teil der (von getemperten Kristallen gewonnenen) Intensitätsdaten auf die Symmetrie hin untersucht. Der Vergleich von Reflexen, die beim Übergang von hexagonaler zu monokliner Indizierung nicht mehr symmetrieverwandt sind, ergab jedoch keine eindeutige Abweichung von der hexagonalen Symmetrie. Auch die Tatsache, dass später in einer Differenzsynthese die meisten Wasserstoffatome klar erkennbar waren und ihre Lagen nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden konnten, spricht für die angenommene hexagonale Symmetrie.

Zur Messung der Reflexintensitäten wurden Weissenberg-Aufnahmen der Ebenen ( $0kl$ ) bis ( $8kl$ ) mit Nifilterter Cu-Strahlung hergestellt. Aus 55 Filmen wurden insgesamt 4152 Messungen durch visuelle Schätzung mit geeichten Vergleichsfilmen gewonnen. Die resultierenden 55 Datensätze wurden mit meinem Datenkorrelationsprogramm DATKØR mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert und zu einem Einheitssatz von 1226 unabhängigen Reflexen (davon 977 beobachtet) verschmolzen.

Während der Aufnahmen zeigte sich, dass die Reflexintensitäten eines Kristalls mit steigender Strahlendosis schwächer wurden. Der Vergleich von etwa 40 Reflexen vor und nach längerer Bestrahlung ergab jedoch, dass dabei das Intensitätsverhältnis zwischen verschiedenen Reflexen innerhalb der Messfehler erhalten bleibt. Daraus kann man schliessen, dass die Röntgenstrahlung nicht eine gleichmässig über den Kristall verteilte Unordnung der Moleküllagen verursacht, sondern, dass grosse zusammenhängende Bereiche (Mosaikblöckchen) des Kristalls intakt bleiben. Dafür spricht vor allem auch die Tatsache, dass ein Kristall, der solange bestrahlt worden war, bis die Intensität seiner Reflexe auf etwa  $\frac{1}{2}$  des ursprünglichen Wertes abgenommen hatte, immer noch Weissenberg-Aufnahmen mit scharf begrenzten Reflexen und gleichbleibender relativer Intensitätsverteilung lieferte.

Für die Abnahme des Kristallanteils  $x$  mit der Bestrahlungsdauer  $t$  errechnet sich unter Annahme der

Gleichung  $x=x_0 \cdot \exp[-\alpha(t-t_0)]$  für Strahlung aus einer mit 30 kV und 25 mA betriebenen Röntgenröhre vom Typ Müller MC50/Cu, einem Abstand zwischen Brennfleck und Kristall von 15,5 cm und Ni-Filter von 0,04 mm Dicke der Koeffizient  $\alpha=1,3 \cdot 10^{-5}$  min<sup>-1</sup>. Ohne Ni-Filter ergab sich erwartungsgemäss ein viel höherer Wert ( $3,1 \cdot 10^{-5}$  min<sup>-1</sup>).

Einige Betrachtungen über die Art der Reaktion, die zur Zerstörung des Kristalls führt, werden anhand der gefundenen Kristallstruktur im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit angestellt.

Die Strahlungsempfindlichkeit der Kristalle machte eine Korrektur der Intensitätsmesswerte für Absorption und Sekundärestinktion schwierig und unsicher, so dass auf diese Korrekturen verzichtet wurde.

### Strukturbestimmung

Wie schon Dunitz & Mugnoli (1966) aus der grossen Intensität der Reflexe 001 geschlossen hatten, war zu erwarten, dass die Moleküle in ebenen Schichten senkrecht zu  $c$  angeordnet sind. Unter Berücksichtigung der Starrheit der Moleküle und der Länge der  $a$ -Achse führten Packungsbetrachtungen zunächst zu einer Vorstellung über die Orientierung der Moleküle innerhalb einer Ebene. Mit Hilfe der dreidimensionalen Patterson-Funktion konnte dann die so abgeleitete Packung bestätigt und der Durchstocspunkt der hexagonalen Schraubenachse durch die Molekülschicht ermittelt werden.

Die Verfeinerung erfolgte zunächst durch Fourier-synthesen, dann mit dem Kleinsten-Quadrate-Verfeinerungsprogramm 5FLS. Schliesslich konnten einer Differenzsynthese die von der Molekülebene weit entfernten Wasserstoffatome entnommen werden. Die Maxima hatten alle eine Höhe von  $0,3$  e.Å<sup>-3</sup>. Dagegen waren die in der Nähe der Molekülebene befindlichen Wasserstoffatome (in Fig. 1 und Tabelle 2 mit  $H_{nm3}$  bezeichnet) nicht eindeutig lokalisierbar. Sie wurden bei der weiteren Verfeinerung mit Programm 5FLS nach sterischen Gesichtspunkten eingesetzt, während die Lageparameter der lokalisierten Wasserstoffatome mit verfeinert wurden. Als Temperaturparameter wurden die der zugehörigen Methyl-Kohlenstoffatome übernommen, vermehrt um einen isotropen Beitrag von  $0,5$  Å<sup>2</sup> bei den verfeinerten Wasserstoffatomen, bzw.  $1$  Å<sup>2</sup> bei den eingesetzten Wasserstoffatomen. Der Fehlerindex betrug schliesslich  $R=0,098$ .

Die Berechnungen wurden ausser mit eigenen Programmen teilweise mit dem Programmsystem X-ray 63 (I.U.Cr. 1966) im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt durchgeführt.

### Ergebnisse

Eine Gegenüberstellung der gemessenen mit den berechneten Strukturamplituden findet sich in Tabelle 1. In Tabelle 2 sind die Atomparameter zusammengestellt. Soweit sie nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden, sind die aus der

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Strukturamplituden

Es liegen die Formfaktortabellen aus International Tables for X-ray Crystallography (1962) zugrunde. Jede Gruppe von vier Spalten enthält nacheinander h, |0|F<sub>o</sub>|, 10|F<sub>c</sub>| und Phasenwinkel (1000=360°).

\* gibt unbeobachtete Reflexe an, deren 10|F<sub>c</sub>| dem zehnfachen Wert der Beobachtungsgrenze entspricht.

Table with multiple columns containing numerical data for various reflections, including indices (h, k, l), observed amplitudes (|0|F<sub>o</sub>|), calculated amplitudes (10|F<sub>c</sub>|), and phase angles. The table is organized into groups based on the h, k, l indices.

# HANS DIETRICH

## Tabelle 1 (Fort.)

*(The table contains a dense grid of numerical data, likely representing variance-covariance matrix elements or similar statistical values. The data is organized into columns and rows, with some cells containing small sub-headers like H1, H2, H3, etc., and others containing numerical values with signs.)*

Varianz-Kovarianz-Matrix abgeschätzten Standardfehler angegeben. Diese Fehler wurden zur Schätzung der Fehler der Bindungslängen in Tabelle 3 und der Bindungswinkel in Tabelle 4 verwendet. Fehler der Gitterkonstanten ( $<0,2\%$ ) beeinflussen die in Tabellen 3 und 4 gegebenen Zahlen nur in beschränktem Umfang, weil alle C-C-Bindungen praktisch parallel zu  $xy$  verlaufen. Die Winkel zwischen C-C-Bindungen sind daher unabhängig von Fehlern der Gitterkonstante  $a$  ab. In den Tabellen 3 und 4 sind chemisch äquivalente Bindungslängen hängen nur von der gefasst und ihre Mittelwerte mit den aus der Streuung der Einzelwerte geschätzten Standardfehlern angegeben.

Wie schon erwähnt, sind die Moleküle in ebenen Schichten senkrecht zu  $c$  angeordnet. Die Molekülebene des Einzelmoleküls ist fast parallel zur Schichtebene, wie aus Tabelle 5 hervorgeht. In der Tabelle sind die Parameter für zwei nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das Kohlenstoffskellett angepasste Ebenen zusammengestellt. Die eine Ebene wurde an alle Kohlenstoffatome des Moleküls angepasst. Wie die Tabelle zeigt, weichen einige Methylgruppen besonders weit von dieser Ebene ab. Daher wurde an den Kern des Moleküls (ohne Methylgruppen) eine zweite Ebene angepasst. Da die Ebenen fast senkrecht zur  $c$ -Achse verlaufen, kann man zur Beurteilung der Abstände der C-Atome von den Ebenen die Standardfehler  $\sigma(z)$  ihrer  $z$ -Koordinaten (multipliziert mit  $\cos \theta$ ) verwenden.

Tabelle 2. Atomparameter

Hinter den Parametern sind in Klammern die Standardfehler (bezogen auf die letzte Dezimalstelle) angeführt. Die Temperaturparameter beziehen sich auf die Gleichung  $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
C <sub>1</sub>	0,4816 (3)	0,2820 (3)	0,0000	0,0135 (4)	0,0153 (4)	0,0027 (1)	0,0082 (3)	0,0008 (2)	-0,0000 (2)
C <sub>11</sub>	0,4525 (3)	0,1275 (3)	-0,0009 (2)	0,0193 (5)	0,0136 (4)	0,0028 (1)	0,0089 (4)	-0,0002 (2)	-0,0004 (1)
C <sub>111</sub>	0,5895 (4)	0,0899 (4)	-0,0023 (2)	0,0237 (6)	0,0200 (5)	0,0038 (1)	0,0143 (5)	-0,0011 (2)	-0,0013 (2)
H <sub>111</sub>	0,562 (5)	0,022 (5)	0,029 (2)	0,0256	0,0219	0,0041	0,0152	-0,0011	-0,0013
H <sub>112</sub>	0,596 (4)	0,055 (4)	-0,049 (2)	0,0256	0,0219	0,0041	0,0152	-0,0011	-0,0013
H <sub>113</sub>	0,701	0,184	0,008	0,0275	0,0237	0,0044	0,0162	-0,0011	-0,0013
C <sub>12</sub>	0,2808 (4)	-0,0190 (3)	-0,0040 (2)	0,0242 (7)	0,0148 (5)	0,0041 (1)	0,0074 (5)	-0,0003 (2)	-0,0002 (2)
H <sub>121</sub>	0,247 (5)	-0,093 (4)	0,032 (2)	0,0261	0,0167	0,0043	0,0084	-0,0003	-0,0002
H <sub>122</sub>	0,254 (5)	-0,068 (4)	-0,049 (2)	0,0261	0,0167	0,0043	0,0084	-0,0003	-0,0002
H <sub>123</sub>	0,227	0,049	0,001	0,0280	0,0186	0,0046	0,0093	-0,0003	-0,0002
C <sub>2</sub>	0,4184 (3)	0,3963 (3)	-0,0001 (2)	0,0158 (4)	0,0129 (4)	0,0027 (1)	0,0080 (4)	0,0007 (2)	0,0006 (1)
C <sub>21</sub>	0,2914 (3)	0,4225 (3)	-0,0011 (2)	0,0142 (4)	0,0200 (5)	0,0028 (1)	0,0099 (4)	0,0001 (1)	0,0006 (2)
C <sub>211</sub>	0,1164 (4)	0,2835 (4)	-0,0010 (3)	0,0142 (5)	0,0245 (6)	0,0049 (1)	0,0094 (6)	-0,0005 (2)	0,0007 (3)
H <sub>211</sub>	0,054 (5)	0,301 (5)	0,027 (2)	0,0160	0,0264	0,0052	0,0103	-0,0005	0,0007
H <sub>212</sub>	0,037 (4)	0,261 (4)	-0,043 (2)	0,0160	0,0264	0,0052	0,0103	-0,0005	0,0007
H <sub>213</sub>	0,126	0,185	0,010	0,0179	0,0283	0,0055	0,0113	-0,0005	0,0007
C <sub>212</sub>	0,3152 (4)	0,5918 (3)	-0,0012 (2)	0,0243 (5)	0,0199 (5)	0,0038 (1)	0,0156 (5)	-0,0001 (2)	-0,0004 (2)
H <sub>221</sub>	0,279 (4)	0,617 (4)	0,034 (2)	0,0262	0,0218	0,0040	0,0166	-0,0001	-0,0004
H <sub>222</sub>	0,225 (4)	0,576 (4)	-0,039 (2)	0,0262	0,0218	0,0040	0,0166	-0,0001	-0,0004
H <sub>223</sub>	0,428	0,683	-0,012	0,0281	0,0237	0,0043	0,0175	-0,0001	-0,0004
C <sub>3</sub>	0,5932 (3)	0,4578 (3)	0,0015 (2)	0,0132 (4)	0,0147 (4)	0,0029 (1)	0,0072 (4)	-0,0004 (2)	-0,0001 (2)
C <sub>31</sub>	0,7469 (3)	0,5830 (3)	0,0052 (2)	0,0168 (5)	0,0160 (5)	0,0029 (1)	0,0078 (4)	-0,0008 (2)	-0,0003 (2)
C <sub>311</sub>	0,7848 (4)	0,7381 (3)	0,0069 (2)	0,0217 (6)	0,0155 (5)	0,0038 (1)	0,0062 (4)	0,0001 (2)	0,0007 (2)
H <sub>311</sub>	0,847 (5)	0,810 (4)	0,039 (2)	0,0233	0,0173	0,0040	0,0071	0,0001	0,0007
H <sub>312</sub>	0,827 (5)	0,808 (4)	-0,038 (2)	0,0233	0,0173	0,0040	0,0071	0,0001	0,0007
H <sub>313</sub>	0,677	0,753	0,014	0,0254	0,0193	0,0043	0,0081	0,0001	0,0007
C <sub>312</sub>	0,8909 (3)	0,5588 (4)	0,0073 (3)	0,0132 (5)	0,0183 (5)	0,0045 (1)	0,0075 (4)	-0,0003 (2)	-0,0007 (2)
H <sub>321</sub>	0,946 (4)	0,597 (4)	0,044 (2)	0,0151	0,0202	0,0048	0,0084	-0,0003	-0,0007
H <sub>322</sub>	0,969 (4)	0,625 (4)	-0,016 (2)	0,0151	0,0202	0,0048	0,0084	-0,0003	-0,0007
H <sub>323</sub>	0,858	0,442	-0,001	0,0170	0,0221	0,0050	0,0093	-0,0003	-0,0007

Tabelle 3. Bindungslängen in Triisopropylidencyclopropan und Vergleich chemisch äquivalenter Bindungen

In Klammern sind die aus den Koordinatenfehlern errechneten Standardfehler angeführt, bei den Mittelwerten die sich aus der Streuung der äquivalenten Längen ergebenden Fehler

Bindungstyp	Abstand	(Å)	Mittlere Abweichung vom Mittelwert (Å)
C-C (Ring)	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,464 (5)	0,011
	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1,447 (3)	
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,443 (4)	
	Mittel	1,451 (7)	
C=C	C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	1,335 (4)	0,001
	C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	1,332 (4)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	1,332 (3)	
	Mittel	1,333 (1)	
C-C (Methyl)	C <sub>11</sub> -C <sub>111</sub>	1,495 (6)	0,011
	C <sub>11</sub> -C <sub>112</sub>	1,509 (3)	
	C <sub>21</sub> -C <sub>211</sub>	1,503 (3)	
	C <sub>21</sub> -C <sub>212</sub>	1,490 (5)	
	C <sub>31</sub> -C <sub>311</sub>	1,499 (4)	
	C <sub>31</sub> -C <sub>312</sub>	1,479 (5)	
	Mittel	1,496 (4)	
C-H	C <sub>111</sub> -H <sub>111</sub>	0,88 (4)	0,10
	C <sub>111</sub> -H <sub>112</sub>	1,05 (4)	
	C <sub>112</sub> -H <sub>121</sub>	0,97 (4)	
	C <sub>112</sub> -H <sub>122</sub>	1,05 (4)	
	C <sub>211</sub> -H <sub>211</sub>	0,91 (5)	
	C <sub>211</sub> -H <sub>212</sub>	1,11 (4)	
	C <sub>212</sub> -H <sub>221</sub>	0,90 (4)	
	C <sub>212</sub> -H <sub>222</sub>	1,12 (4)	
	C <sub>311</sub> -H <sub>311</sub>	0,87 (4)	
	C <sub>311</sub> -H <sub>312</sub>	1,05 (4)	
	C <sub>312</sub> -H <sub>321</sub>	0,91 (5)	
	C <sub>312</sub> -H <sub>322</sub>	0,85 (3)	
	Mittel	0,97 (3)	

Tabelle 4. Bindungswinkel in Triisopropylidencyclopropan und Mittelung über chemisch äquivalente Winkel

In Klammern sind die aus den Koordinatenfehlern errechneten Standardfehler angegeben, bei den Mittelwerten die nach der Streuung der äquivalenten Winkel geschätzten Fehler der Mittelwerte.

Typ	Winkel	Grad	Mittlere Abweichung vom Mittelwert (Grad)
C <sub>R</sub> -C <sub>R</sub> -C <sub>R</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	59,7 (2)	0,8
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	60,9 (2)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	59,4 (2)	
	Mittel	60,0 (5)	
C=C <sub>R</sub> -C <sub>R</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	149,8 (2)	1,0
	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	150,3 (3)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	151,4 (3)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub>	150,5 (2)	
	C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub>	149,2 (2)	
	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub>	148,7 (3)	
	Mittel	150,0 (4)	
C <sub>R</sub> =C-C <sub>M</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>111</sub>	121,6 (2)	0,4
	C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>112</sub>	122,4 (3)	
	C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>211</sub>	122,0 (3)	
	C <sub>2</sub> -C <sub>21</sub> -C <sub>212</sub>	121,8 (2)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub> -C <sub>311</sub>	121,8 (3)	
	C <sub>3</sub> -C <sub>31</sub> -C <sub>312</sub>	122,4 (3)	
	Mittel	122,0 (2)	

Tabelle 4 (Fort.)

$C_M-C-C_M$	$C_{111}-C_{11}-C_{112}$	115,9 (3)	
	$C_{211}-C_{21}-C_{212}$	116,2 (3)	
	$C_{311}-C_{31}-C_{312}$	115,7 (2)	
	Mittel	115,9 (1)	0,2
$C-C_M-H$	$C_{11}-C_{111}-H_{111}$	100 (3)	
	$C_{11}-C_{111}-H_{112}$	106 (3)	
	$C_{11}-C_{112}-H_{121}$	116 (2)	
	$C_{11}-C_{112}-H_{122}$	111 (2)	
	$C_{21}-C_{211}-H_{211}$	111 (2)	
	$C_{21}-C_{211}-H_{212}$	120 (2)	
	$C_{21}-C_{212}-H_{221}$	114 (3)	
	$C_{21}-C_{212}-H_{222}$	99 (2)	
	$C_{31}-C_{311}-H_{311}$	111 (3)	
	$C_{31}-C_{311}-H_{312}$	107 (2)	
	$C_{31}-C_{312}-H_{321}$	110 (3)	
	$C_{31}-C_{312}-H_{322}$	113 (3)	
	Mittel	110 (2)	6
$H-C_M-H$	$H_{111}-C_{111}-H_{112}$	123 (4)	
	$H_{121}-C_{122}-H_{112}$	119 (3)	
	$H_{211}-C_{211}-H_{212}$	98 (4)	
	$H_{221}-C_{212}-H_{222}$	105 (4)	
	$H_{311}-C_{311}-H_{312}$	117 (3)	
	$H_{321}-C_{312}-H_{322}$	97 (3)	
	Mittel	110 (5)	11

Tabelle 5. Kleinste-Quadrate-Ebene durch das Kohlenstoffskelett des Moleküls

	$C \cdot \sigma(z)$	Unter Berücksichtigung aller C-Atome	Ohne Berücksichtigung der Methyl-C-Atome
Abstand der Atome von der Ebene (Å). Zum Vergleich sind hinter den Atomsymbolen die Standardfehler von den C-Koordinaten angegeben	$C_1$ 0,0	-0,001	0,001
	$C_{11}$ 0,004	-0,012	-0,004
	$C_{111}$ 0,005	0,038	
	$C_{112}$ 0,005	-0,006	
	$C_2$ 0,003	0,008	0,001
	$C_{21}$ 0,004	0,009	-0,004
	$C_{211}$ 0,005	-0,052	
	$C_{212}$ 0,005	0,044	
	$C_3$ 0,003	0,019	0,017
	$C_{31}$ 0,004	-0,009	-0,011
	$C_{311}$ 0,004	-0,009	
	$C_{312}$ 0,006	-0,029	
Standard-Abweichung (Å)		0,0265	0,0095
Abstand des Ursprungs von der Ebene (Å)		-0,143	-0,149
Schwerpunkte der die Ebene definierenden Atome	$x$	0,4968	0,4974
	$y$	0,3777	0,3782
	$z$	0,0009	0,0008
Gleichung der Ebene $px + qy + rz = s$	$p$	-0,1970	-0,2404
	$q$	-0,1683	-0,1209
	$r$	21,344	21,344
	$s$	-0,1429	-0,1488

ziert mit  $c$ ) zum Vergleich heranziehen. Die Produkte  $c \cdot \sigma(z)$  sind daher in Tabelle 5 aufgenommen. Danach scheint das Molekül nicht völlig eben zu sein, was vielleicht auf eine über normale van der Waals-Kontakte hinausgehende intermolekulare Wechselwirkung hindeutet.

Fourier-Schnitte parallel  $xy$  durch die Kohlenstoffatome zeigt Fig. 1. Die untere Hälfte der Fig. 1 enthält die Zuordnung der in den Tabellen 1-5 verwendeten Bezeichnungen für die Atome, sowie die Lage der Wasserstoffatome.

## Diskussion

Die gefundenen Längen der Doppelbindungen (1,333 Å) sind als normal zu bezeichnen und bestätigen die von Heilbronner (1966) durch quantenchemische Berechnungen gewonnene Aussage, dass die Doppelbindungen des gekreuzt konjugierten Systems im wesentlichen lokalisiert und nur locker gekoppelt sind. Die durch die Koppelung bedingte Verkürzung der Bindungen im Cyclopropanring [1,451 Å verglichen mit 1,52 Å im Cyclopropan (Dunitz, Feldman & Shoemaker,

1952)] ist beträchtlich und stimmt gut mit dem von Heilbronner (1966) vorhergesagten Wert (1,43 Å) überein.

Während der Verfeinerung der vorliegenden Struktur erschien eine Arbeit über die Molekularstruktur des unsubstituierten [3]-Radialens (Dorko, Hencher & Bauer, 1968), das innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen C-C-Bindungsängen zeigt.

Die eingangs erwähnten Befunde über die Strahlungsempfindlichkeit der Kristalle von Triisopropylidencyclopropan hatten die erstaunliche Tatsache ergeben, dass grosse zusammenhängende Bereiche des Kristallgitters frei von Strahlungsschäden bleiben, auch wenn der überwiegende Teil des Kristalls bereits zerstört ist. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, dass die Zerstörung in relativ wenigen aber grossen Schritten

vor sich geht, indem ein Molekül durch ein Röntgenquant ionisiert oder gespalten wird und eine Kettenreaktion auslöst. Es liegt nahe, dabei zunächst an eine Polymerisationsreaktion zu denken, insbesondere, da nach Köbrich, Heinemann & Zündorf (1967) auch schon beim Erhitzen der Substanz auf 200°C Polymerisation einsetzt. Da im Kristall die gegenseitige Orientierung der Moleküle fixiert ist, kann man versuchen, aus der Molekülpackung Hinweise auf den Reaktionsmechanismus abzuleiten. Um dies anschaulicher zu machen, sind in Fig. 2 drei aufeinanderfolgende Molekülschichten (Abstand je  $c/6 = 3,56$  Å) angedeutet. Man sieht, dass die Moleküle um die sechszählige Schraubenachse herum wendeltreppentartig aneinandergereiht sind, derart, dass an jeder Stufe zwei  $sp^2$ -hybridisierte Atome in einem Abstand von nur 3,576 Å übereinander zu liegen kommen. Zum Beispiel steht das gestrichelt gezeichnete Molekül über solche von der Waals-Kontakte seiner Atome  $C_{11}$  und  $C_{21}$  in Verbindung mit dem darunter- (punktiert gezeichnet) und dem darüberliegenden Molekül (volle Linien).

Die Atomgruppierung

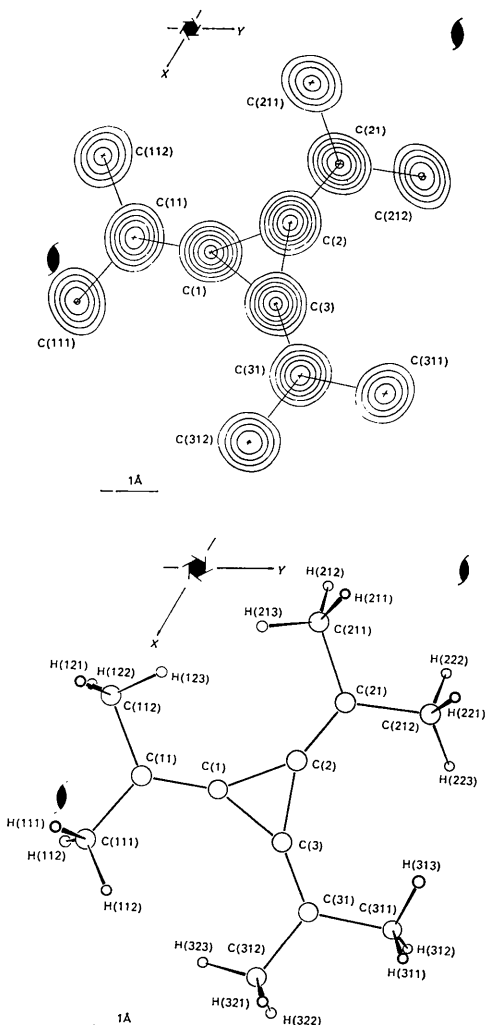
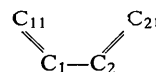


Fig. 1. Oben: Fourier-Schnitte senkrecht zu  $c$  durch die Schwerpunkte der C-Atome. Konturen der Elektronendichte beginnend bei  $2 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  in Abständen von je  $1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ . Unten: Skizze mit Zuordnung der Wasserstoffatome.

jedes Moleküls ist also über van der Waals-Kontakte 1,4-verknüpft mit seinen Nachbarn in der Molekülschicht. Fig. 3 bringt eine Seitenansicht von drei aufeinanderfolgenden derartigen Butadien-Gruppierungen. Wegen des kurzen Abstandes von 3,576 Å der sich mit ihren  $\pi$ -Elektronen berührenden  $sp^2$ -Atome wäre es denkbar, dass bei der Anregung oder Ionisierung eines Moleküls aus einem derartigen van der Waals-Kontakt eine Einfachbindung werden und damit den Anstoss zu einer durch die Molekülschicht fortlaufenden 1,4-Polymerisation geben könnte. Den Fig. 2 und 3 kann man entnehmen, dass sich die Moleküle während einer solchen Reaktion ohne Behinderung um eine etwa durch  $C_3-C_{31}$  zu denkende Achse drehen und gleichzeitig auf die hexagonale Schraubenachse hin verschieben könnten. Dadurch würde die Dichtezunahme der polymeren Spirale in einer radialen Kontraktion bestehen, während eine axiale Kontraktion notwendigerweise zum Abbruch der Kettenreaktion führen müsste. Die Bildung einer solchen Polymeren-Spirale würde also einen langen Kanal im Kristallgitter schaffen, der durch das Reaktionsprodukt locker ausgefüllt wäre, ähnlich wie bei den sogenannten Kanaleinschlussverbindungen (Schlenk, 1949). Ein Versuch zum Nachweis eindimensional geordneter Einschlüsse durch eine Röntgenaufnahme eines stehenden Kristalls (Primärstrahl senkrecht zu  $c$ ) (Borchert, 1952; Dietrich, 1953) verlief negativ, d.h. der Film zeigte keine kontinuierlichen Schichtlinien und auch kein Faserdiagramm. Ausser diesem Befund spricht gegen die Bildung solcher Spiral-Moleküle, dass die Kettenreaktion keinen grösseren, kompakten Bereich des Kristallgitters erfassen würde, wie oben gefordert.



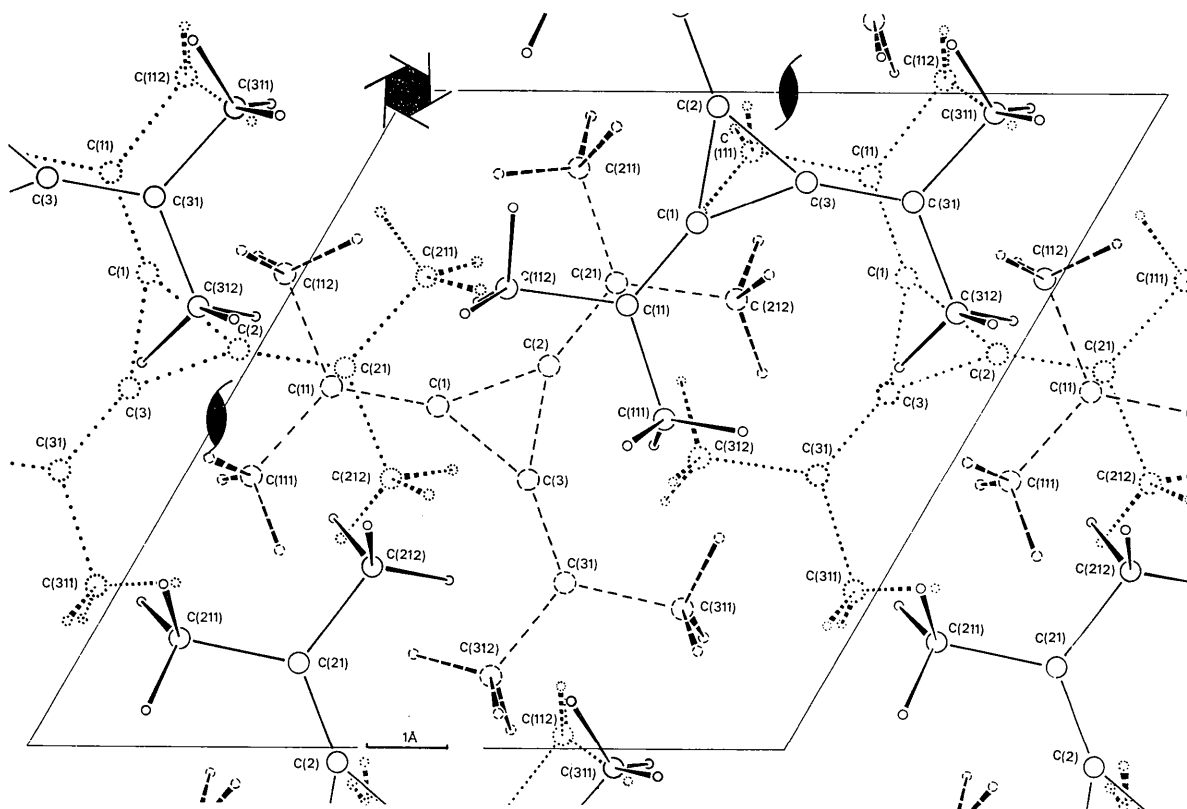
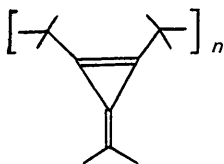


Fig. 2. Projektion der Molekülschichten bei  $z = -1/6$  (punktiert),  $z = 0$  (gestrichelt) und  $z = +1/6$  (ausgezogen) längs  $c$ .

Auch vom chemischen Standpunkt wäre die Bildung dieses Polymeren



wegen der antiaromatischen (siehe z.B. Breslow, 1968) Methylencyclopropan-Gruppen ungewöhnlich.

Schliesslich kann ein vernetztes Polymeres ausgeschlossen werden, da sich ein weitgehend zerstörter Kristall genau so schnell in Pentan löst, wie ein nicht bestrahlter.

Herrn Professor R. Brill danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr G. Köbrich für die Anregung des Problems, die Kristalle und Unterstützung der Intensitätsmessungen. Für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Professor G. Manecke und Herrn Dr Grunder, für die Messung der Reflexintensitäten Frau E. Klein, Frau A. Dreissig und Fräulein S. Rincke. Dem Deutschen Rechenzentrum danke ich für Rechenzeit.

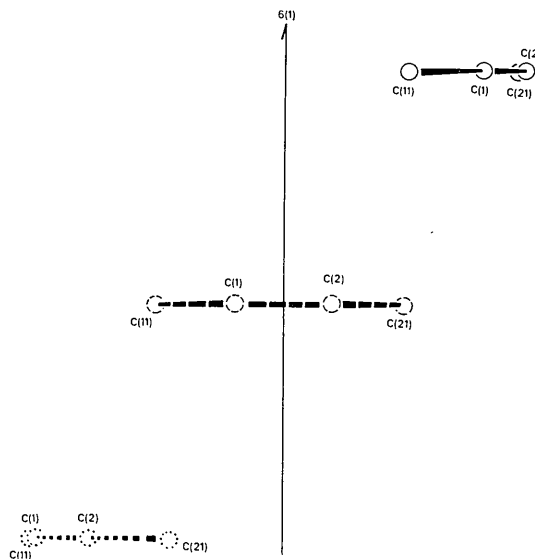


Fig. 3. Skizze zu den van der Waals-Kontakten zwischen  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen ( $C_{11}$  und  $C_{21}$ ) längs der sechs-zähligen Schraubenachse.

## Literatur

- BORCHERT, W. (1952). *Miner. Petrogr.* **2**, 124.  
 BRESLOW, R. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 573.  
 DIETRICH, H. (1953). Diplomarbeit, Heidelberg.  
 DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1968). *Angew. Chem.* **80**, 487;  
*Angew. Chem. International Ed.* **6**, 465.  
 DORKO, F. A., HENCHER, J. L. & BAUER, S. H. (1968).  
*Tetrahedron*, **24**, 2425.  
 DUNITZ, J. D., FELDMAN, H. G. & SHOEMAKER, V. (1952).  
*J. Chem. Phys.* **20**, 1708.  
 DUNITZ, J. D. & MUGNOLI, A. (1966). *Helv. chim. Acta*,  
**49**, 1680.  
 HEILBRONNER, E. (1966). *Theor. chim. Acta.* **4**, 64.  
 I.U.Cr. (1966). *World List of Crystallographic Computer  
 Programs*. 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.  
 KÖBRICH, G. & HEINEMANN, H. (1965). *Angew. Chem.* **77**,  
 590; *Angew. Chem. International ed.* **4**, 594.  
 KÖBRICH, G., HEINEMANN, H. & ZÜNDORF, W. (1967).  
*Tetrahedron*, **23**, 565.  
 SCHLENK, W., JR (1949). *Liebigs Ann.* **565**, 204.  
 WELTIN, E., GERSON, F., MURRELL, J. N. & HEILBRONNER,  
 E. (1961). *Helv. chim. Acta*, **44**, 1400.

*Acta Cryst.* (1970). **B26**, 53

## The Crystal and Molecular Structure of 1-(1-Phenylcyclohexyl) piperidine hydrochloride

BY PATRICK ARGOS\*, R. E. BARR† AND A. H. WEBER

*Physics Department, Saint Louis University, Saint Louis, Missouri 63103, U.S.A.*

(Received 21 November 1968)

1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrochloride ( $C_{17}H_{25}N \cdot HCl$ ) is monoclinic with space group  $P2_1/c$ ,  $a = 8.880$ ,  $b = 13.866$ ,  $c = 13.098$  Å,  $\beta = 104^\circ 33'$ , four molecules per unit cell, and measured density  $1.190$  g.cm $^{-3}$ . 1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrobromide ( $C_{17}H_{25}N \cdot HBr$ ), investigated also to aid in the elucidation of the chlorine atom position, is monoclinic with space group  $P2_1/c$ ,  $a = 8.888$ ,  $b = 14.132$ ,  $c = 13.396$  Å,  $\beta = 104^\circ 28'$ , four molecules per unit cell, and measured density  $1.322$  g.cm $^{-3}$ . For the hydrochloride, 2159 visually estimated reflection intensities corrected for extension, contraction, and absorption yielded Patterson-Harker sections to locate the chlorine atom, and Fourier difference syntheses to find the carbon, nitrogen, and hydrogen atom positions, refined by the block-diagonal least-squares approximation with anisotropic temperature factors. The final  $R$  index was 0.11.

The phenyl (1) ring is equatorial and the cyclohexane (2) and piperidine (3) rings are in chair conformations. The angles between normals to the mean planes of (1) and (2), (2) and (3), and (1) and (3) are  $110$ ,  $15$  and  $96^\circ$  respectively. Average bond lengths uncorrected for thermal motion are  $1.382$ ,  $1.536$  and  $1.512$  Å for C-C of (1), (2), and (3) respectively;  $1.508$  Å for C-N of (3);  $3.088$  Å for N-Cl (hydrogen bond); and  $1.09$  and  $1.03$  Å for  $C(sp^3)$ -H and  $C(sp^2)$ -H respectively. Average bond angles are  $120.0$ ,  $110.9$  and  $111.1^\circ$  for (1), (2), and (3) respectively;  $119.4^\circ$  for C-C-H of (1);  $108.7^\circ$  for N-C-H, C-C-H, and H-C-H of (2) and (3).

### Introduction

1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrochloride (also termed sernyl or phencyclidine hydrochloride) (SHCl,  $C_{17}H_{25}N \cdot HCl$ ) and sernyl hydrobromide (SHBr,  $C_{17}H_{25}N \cdot HBr$ ), supplied by Parke, Davis & Company, Ann Arbor, Michigan, are compounds with neurotropic effects of interest in chemistry and biology. Single crystals were grown in solutions of ethanol and butyl ether by slow evaporation at room temperature. Only the ( $y, z$ ) bromine position was determined in SHBr to elucidate the location of the chlorine atom in SHCl.

### Crystal data

The crystal data for SHCl and SHBr are shown in Table 1. The unit-cell parameters were determined from zero-layer  $a$  and  $b$  axis equi-inclination photographs calibrated by an aluminum powder diffraction pattern on the same film (Swanson & Tatge, 1953) with extrapolation correction (Taylor & Sinclair, 1945), excepting the SHBr  $b$ -dimension taken from a rotation photograph. The space group  $P2_1/c$  (No. 14, *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952) was uniquely determined by systematic absences  $h0l$  with  $l$  odd and  $0k0$  with  $k$  odd. The crystal densities were the same as those of isopropyl bromide at  $16.0^\circ C$  for SHBr and dimethyl phthalate at  $24.5^\circ C$  for SHCl. The SHCl crystal selected for analysis had dimensions  $0.76$ ,  $0.39$ , and  $0.41 \pm 0.01$  mm; the SHBr crystal was about  $0.5$  mm on a side.

\* Present address: Washington University School of Medicine; St. Louis, Missouri.

† Present address: University of Missouri; Columbia, Missouri.