

for providing the samples and Mr D. Heijdenrijk for his valuable assistance in the X-ray experiments.

### References

- BEINTEMA, J. (1971). Private communication.  
 BENCI, P., STAM, C. H. & MACGILLAVRY, C. H. (1971). *Tetrahedron Letters*. In the press.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem*, p. 45. New York: Pergamon Press.  
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonds in Solids*. New York: Benjamin.  
 HOFFMANN, R. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 1397.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849.  
 MEER, H. VAN DER (1970). *Mol. Phys.* **18**, 401.  
 SCHENK, H. (1969). *Automation of the Symbolic Addition Method*. Amsterdam-London: North Holland Publishing Company.  
 SCHENK, H., MACGILLAVRY, C. H., SKOLNIK, S. & LAAN, J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 423.  
 STAM, C. H. & EVERS, H. (1965). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **84**, 1496.  
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. London: The Chemical Society.  
 VELZEN, J. C. VAN, KRUK, C. & DE BOER, TH. J. (1971). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*. In the press.  
 VELZEN, J. C. VAN, KRUK, C., SPAARGAREN, K. & DE BOER, TH. J. (1971). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*. To be published.  
 VISSER, J. W., MANASSEN, J. & DE VRIES, J. L. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 288.  
 VOOREN, M., SCHENK, H. & MACGILLAVRY, C. H., (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1483.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 543

## Bestimmung der Wirtsstruktur von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff, ein Beitrag zur Bestätigung eines allgemeinen Bauprinzips für die Einschlussverbindungen des Harnstoffs und des Thioharnstoffs

VON J. OTTO

*Kristallographisches Institut der Universität, 3550 Marburg, Deutschland*

(Eingegangen am 25. Februar 1970 und wiedereingereicht am 25. Mai 1971)

Hermann's general structure principle of addition compounds of urea and thiourea is applied to the structures of 18 adducts with the chemical composition  $X \cdot (CH_2)_n \cdot X$ -urea with  $X = CH_2Cl, CH_2Br, CH_2OH$  and  $COOH$ . Twelve of these compounds – especially the derivatives with dialcohols – crystallize in the normal hexagonal type, while the structures of two compounds with dicarboxylic acids are not based on the ordinary structure principle. The derivatives with 1,4-dichlorobutane, 1,5-dichloropentane, 1,6-dichlorohexane and 1,6-dibromohexane possess approximately the orthorhombic cell of the ordinary hexagonal type. Hermann's principle allows exactly two host structure forms to have this cell: one, originating from the ordinary hexagonal type of rhombic deformation and a new structure with a different channel type, which has been found by structure determination of the host structure of 1,4-dichlorobutane-urea; 1,5-dichloropentane-urea and 1,6-dibromohexane-urea seem to have the same host structure. For 1,6-dichlorohexane-urea the present material permits no decision between the two possible host structure forms.

### 1. Einleitung

(a) *Beschreibung der normalen Wirtsstruktur-Formen in den Einschlussverbindungen des Harnstoffs und des Thioharnstoffs*

Die Aufklärung der normalen, d.h. am weitesten häufigsten gefundenen Wirtsstruktur-Form in den Harnstoff-Einschlussverbindungen durch C. Hermann (zit. in Schlenk, 1949) und auf anderem Wege durch Smith (1952) ergab, dass sich die Harnstoffmoleküle darin in Form einer *Bienenwabe* mit regelmässigen, sechskantigen, prismatischen Kanälen anordnen. Das Gleiche wurde auch für die bisher stets gefundene Wirtsstruktur der Thioharnstoff-Einschlussverbindungen festgestellt (Hermann & Renninger, 1950; Lenné, 1954).

Fig. 1 zeigt eine grob schematische Darstellung dieser Wirtsstruktur-Form. Die kurzen Striche sollen darin die Projektion der den Kanalwänden angenähert parallelen, ebenen Harnstoff- bzw. Thioharnstoffmoleküle auf eine zu den Kanalachsen senkrechte Ebene (Zeichenebene) andeuten. Die Kanalwände sind in Fig. 2 dargestellt. Man sieht, sie sind ebenfalls prinzipiell gleich gebaut.

Die normale Harnstoff-Wirtsstruktur besitzt eine der beiden enantiomorphen Raumgruppen  $P6_122$  oder  $P6_522$ , die Thioharnstoff-Wirtsstruktur  $R\bar{3}c$ . Die primitive Elementarzelle ist sonach beim Harnstoff hexagonal und beim Thioharnstoff rhomboedrisch. Beide Wirtsstrukturen haben dreizählige Schraubenachsen in den Kanalkanten, beim Harnstoff mit gleichem Schrau-

bungssinn und beim Thioharnstoff mit von Kante zu Kante alternierendem Schraubungssinn. Als Bindungen werden in beiden Wirtsstrukturen Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoffatomen und Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen benachbarter Moleküle angenommen; und zwar verbinden sie ein Sauerstoff- bzw. Schwefelatom mit vier Stickstoffatomen, ein Stickstoffatom mit zwei Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen. Die Bindungsart, die Koordinationszahlen und bis auf kleinere Abweichungen auch die Koordinationsabstände sind die gleichen wie im reinen, tetragonalen Harnstoff bzw. im reinen, rhombischen Thioharnstoff.

Im Normalfall füllen die Gastmoleküle, ohne Zwischenräume aufeinanderfolgend, die Kanäle der Wirtsstruktur ohne Bevorzugung bestimmter Kanalplätze aus. Die Bindung erfolgt also durch van der Waals Kräfte.

Gelegentlich treten zusätzlich lokalisierte Kräfte auf mit rationalen Verhältnissen der Gitterkonstanten von Wirts- und Gaststruktur. In solch einem Falle, der auch bei dem hier hauptsächlich behandelten 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff vorliegt, besitzt die Wirtsstruktur tatsächlich die grössere Zelle der Gesamtstruktur. Die Bestimmung der Wirtsstruktur bei hinreichend genau erfüllter Annahme ihrer kleineren Zelle kann nur die Mittelwerte der Lageparameter liefern, während sich die Abweichung der tatsächlichen Werte in Form von Satellitenreflexen und einer Erhöhung der Parameterfehler sowie der Temperaturparameter äussert.

#### (b) Abweichende Strukturen und das Hermannsche Bauprinzip

Schlenk (1949) fand nun bei seiner Untersuchung der Harnstoff-Einschlussverbindungen gelegentlich auch Abweichungen von der oben beschriebenen Normalform. Für zwei dieser 'Aussenseiter' konnte jedoch der Verf. wahrscheinlich machen, dass der Harnstoff auch hier eine Wirtsstruktur nach dem gleichen Prinzip bildet wie im Normalfall. C. Hermann postulierte 1957 darauf hin noch vor seinem Tod ein Bauprinzip für alle Einschlussverbindungen des Harnstoffs und des Thioharnstoffs. Als 'Bauelemente' boten sich ihm die in Fig. 2 dargestellten Kanalwände an, als 'Bauplan' die Zusammenstellung der Kanalwände zu einer Bienenwabe mit sechskantigen, aber nicht unbedingt streng hexagonalen prismatischen Kanälen. Dabei sollen sich die Wirtsstruktur-Moleküle immer um die jeweiligen Kanalkanten anordnen wie um dreizählige Schraubachsen, ebenso wie im oben beschriebenen Normalfall, ohne dass jedoch dreizählige Schraubensymmetrie für die ganze Wirtsstruktur gefordert wird.

Bindungen, Koordinationszahlen und Koordinationsabstände sind die gleichen wie die im Normalfall.

Das geschilderte Bauprinzip lässt nun neben den oben beschriebenen Wirtsstruktur-Formen noch weitere erwarten. Dies liegt daran, dass die dreizählige Schrauben symmetrie nur für die Moleküle einer Kante gefordert wird und nicht für die ganze Wirtsstruktur. Diese Forderung legt zusammen mit der Form der

Kanalwände fest, wie oft ein bestimmter Schraubungssinn in einem Kanal vorkommen kann, nämlich 0 oder 3 oder 6 mal. *Frei* bleibt aber dabei die *Reihenfolge* von Kanalkanten mit verschiedenem Schraubungssinn in einem Kanal. Dadurch ergeben sich neben den bekannten Kanaltypen zwei weitere. Alle zusammen sind in Fig. 3 dargestellt. *L* bedeutet darin Anordnung der Moleküle um die jeweilige Kanalkante im Sinne einer

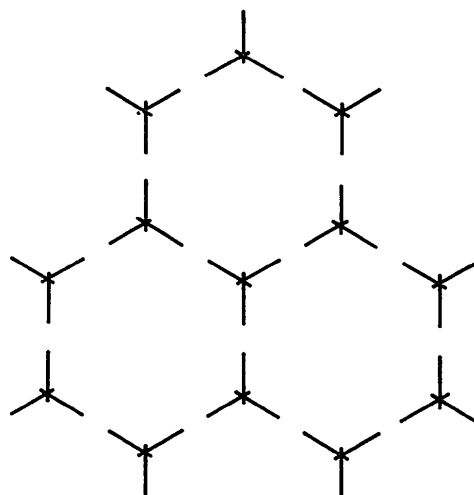


Fig. 1. Schematische Darstellung der normalen Wirtsstruktur-Form ('Bienenwabe') in den Einschlussverbindungen des Harnstoffs und des Thioharnstoffs. Die kurzen Striche sollen die Projektion der ebenen, den Kanalwänden angenähert parallelen Wirtsstruktur-Moleküle auf eine zu den Kanalachsen senkrechte Ebene andeuten.

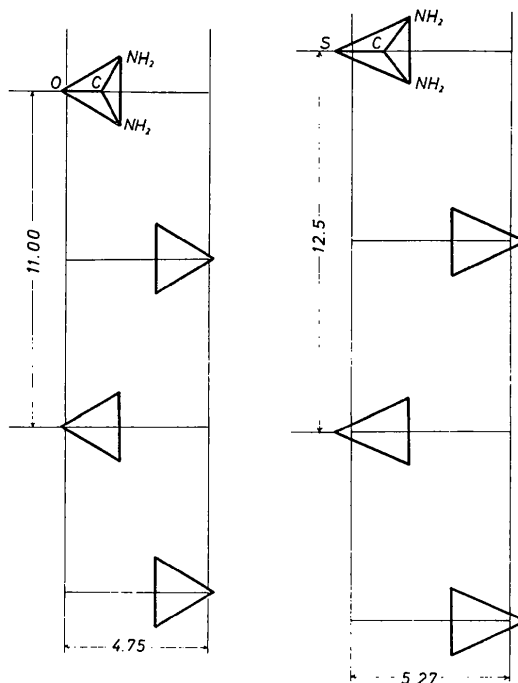


Fig. 2. Die Kanalwände in den normalen Wirtsstrukturen des Harnstoffs und des Thioharnstoffs. Einheit: Å.

Linksschraube, *R* im Sinne einer Rechtsschraube. In der normalen, hexagonalen Wirtsstruktur des Harnstoffs sind die Kanäle vom Typ 1 mit lauter *L*-Kanten; oder sie sind alle von dem dazu enantiomorphen Typ 2 mit lauter *R*-Kanten. Die rhomboedrische Wirtsstruktur des Thioharnstoffs ist aufgebaut aus Kanälen vom Typ 3 mit von Kante zu Kante wechselndem Schraubungssinn. Dieser Typ ist auch bei Harnstoff-Einschlussverbindungen gefunden worden (Laves & Niggli, 1956; Lenné, 1963*b*; Lenné, Mez & Schlenk, 1968). Die Kanaltypen 4 und 5 sind bislang unbekannt. Beim Typ 4 handelt es sich um drei aufeinanderfolgende *L*-Kanten und drei aufeinanderfolgende *R*-Kanten in einem Kanal. Den Kanaltyp 5 kann man aus dem Kanaltyp 3 gewinnen, indem man beim Typ 3 den Schraubungssinn zweier benachbarter Kanalkanten umkehrt. Die Wirtsstrukturen, welche sich aus einem Zusammenbau von Kanälen des Typs 4 oder solchen des Typs 5 zwangsläufig ergeben, sind in Fig. 4(a) und (b) dargestellt. Eine Kombination verschiedenen Kanaltypen in einer Wirtsstruktur ist nach dem Hermannschen Bauprinzip ebenfalls möglich. Professor Hermann hat – als interessante Beispiele zweidimensionaler Fehlordnung – speziell auch statistische Kombinationen erwartet. Sie konnten tatsächlich von Lenné (1963*b*) nachgewiesen werden.

## 2. Vorläufige Untersuchungen

Mit der vorliegenden Arbeit sollte nun das Hermannsche Bauprinzip überprüft werden an einer Gruppe von Harnstoff-Einschlussverbindungen, bei denen Abweichungen von der normalen, hexagonalen Wirtsstruktur gefunden bzw. erwartet worden waren. Das waren nach den ausführlichen Untersuchungen von Schlenk (1949) vor allem Verbindungen des Harnstoffs mit bifunktionellen aliphatischen Substanzen. Aus diesem Grunde wurde die Untersuchung von vorneherein auf derartige Verbindungen beschränkt; und zwar wurden als Gastsubstanzen gewählt  $\omega$ ,  $\omega'$ -Dihalogenverbindungen, Dialkohole und Dicarbonsäuren.

Die Kristalle wurden aus der Lösung nach einem

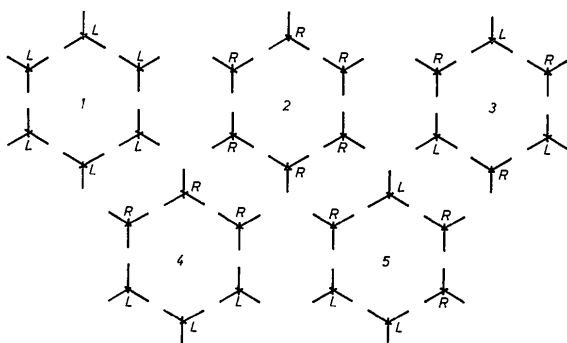


Fig. 3. Die fünf, aus dem Hermannschen Bauprinzip folgenden Kanaltypen. *L*: Anordnung der Wirtsstruktur-Moleküle um die Kanalkante im Sinne einer Linksschraube, *R*: im Sinne einer Rechtsschraube.

von Schlenk (1949) verwendeten Verfahren gewonnen; als Lösungsmittel diente Methanol, in welchem der Harnstoff vorher bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur aufgelöst worden war. Die erhaltenen Kristalle

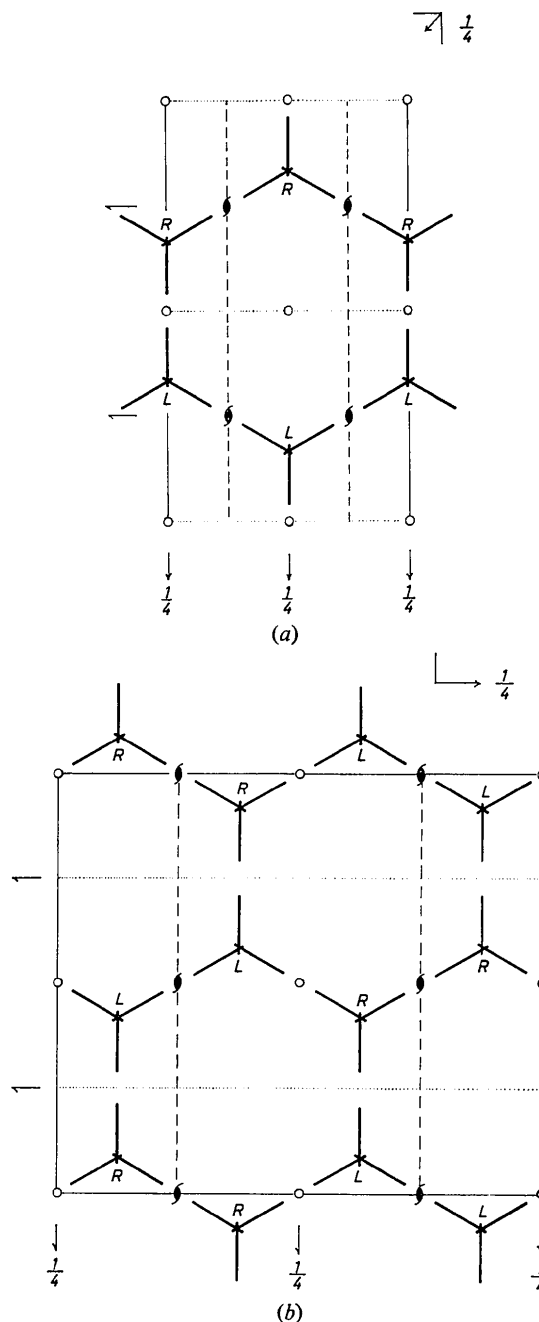


Fig. 4 (a) Theoretische Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4. Raumgruppe *Pbcn*. Gitterkonstanten bei Harnstoff (unter Verwendung der in Fig. 2 angegebenen Abmessungen der Kanalwände):  $a = \sqrt{3} \cdot 4,75 = 8,23 \text{ \AA}$ ,  $b = 3 \cdot 4,75 = 14,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,00 \text{ \AA}$ . (b) Theoretische Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 5. Raumgruppe *Pbca*. Gitterkonstanten bei Harnstoff (unter Verwendung der in Fig. 2 angegebenen Abmessungen der Kanalwände):  $a = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot 4,75 = 16,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 3 \cdot 4,75 = 14,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,00 \text{ \AA}$ .

waren nadelförmig, meistens von mehr oder weniger ausgeprägtem hexagonalem Querschnitt, bis zu 0,5 mm dick und bis zu 2 cm lang. Die Kristalle aus 1,5-Dichlorbutan-Harnstoff, auf die sich die späteren Untersuchungen konzentrierten, zerfielen an der Luft, durch Entweichen des 1,4-Dichlorbutans aus dem Kristallverband wegen seines relativ hohen Dampfdruckes und Rückkehr des Harnstoffs in seine tetragonale Struktur (in Pulverform). Zur Konservierung wurden diese Kristalle in eine Glaskapillare unter einer 1,4-Dichlorbutan-Atmosphäre eingeschlossen.

Bereits mit Hilfe von einfachen Drehkristallaufnahmen erwiesen sich die Einschlussverbindungen mit nachfolgenden Gastsubstanzen als durchweg dem hexagonalen Typ angehörend:

1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan, 1,9-Dibromnonan;  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ,  $n=2, 3, 7$ ; 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Oktandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Dekandiol;  $\text{HO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{OH}$ ,  $n=6, 7, 8, 9, 10$ ; Korksäure, Sebacinsäure, Dodekandisäure, Tetradekandisäure;  $\text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  $n=6, 8, 10, 12$ .

Die Aufnahmen dieser Einschlussverbindungen zeigten bei den Halogenderivaten und Säuren neben den Reflexen der hexagonalen Wirtsstruktur noch kontinuierliche Schichtlinien senkrecht zur Achsenrichtung der Kanäle. Einzelne dieser Verbindungen wiesen zusätzlich diskrete Reflexe auf den kontinuierlichen Schichtlinien auf. Derartige Erscheinungen sind schon häufig beobachtet (Smith, 1952; Lenné, 1961, 1963a) und speziell von Lenné eingehend untersucht worden. Die von diesen Autoren gegebene Erklärung gilt auch hier: die kontinuierlichen Schichtlinien zeigen, dass die Gastmoleküle innerhalb der Kanäle der Wirtsstruktur *eindimensional* periodische Strukturen bilden, deren absolute Höhenlage in den Wabenzellen je nach dem Auftreten zusätzlicher diskreter Reflexe mehr oder weniger statistisch verteilt ist.

Verschieden vom hexagonalen Typ erwiesen sich dagegen die Harnstoff-Verbindungen der folgenden Kohlenwasserstoffderivate:

1,4-Dichlorbutan, 1,5-Dichlorpentan, 1,6-Dichlorhexan;  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $n=2, 3, 4$ ; 1,6-Dibromhexan;  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ; Pimelinsäure, Azelainsäure;  $\text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  $n=5, 7$ .

Die erhaltenen Komplexe des Harnstoffs mit Pimelinsäure und Azelainsäure dürften keine Einschlussver-

bindungen sein. Denn das Molverhältnis Harnstoff/Dicarbonsäure besitzt für beide nach persönlicher Mitteilung von Herrn Dr W. Schlenk, BASF Ludwigshafen, bzw. nach der freundlicherweise von ihm durchgeführten Analyse den Wert 2:1, während bei Einschlussverbindungen des Harnstoffs mit Dicarbonsäuren dieser Kettenlänge mit einem um etwa den Faktor 3 bzw. 4 grösseren Wert für das Molverhältnis zu rechnen ist (Lenné, Mez & Schlenk, 1970). Die Untersuchung wurde deshalb beschränkt auf die Verbindungen des Harnstoffs mit den zuerst genannten Halogenderivaten. Für diese wurde nun – unter Heranziehung von Retigraph- und Precession-Aufnahmen – festgestellt, dass sie alle angenähert die gleiche Elementarzelle besitzen (Tabelle 1). Die aus dem Hermannschen Bauprinzip folgende Harnstoff-Struktur aus Kanälen vom Typ 4 (drei aufeinanderfolgende *L*-Kanten und drei aufeinanderfolgende *R*-Kanten in einem Kanal) besitzt eine derartige Elementarzelle [s. § 1(b)]. Ausserdem kommt hierfür noch die rhombisch verzerrte, hexagonale Wirtsstruktur in Frage. Andere dem Hermannschen Bauprinzip folgende Wirtsstrukturen mit einer derartigen Elementarzelle gibt es nicht. Wie sich nämlich leicht zeigen lässt, haben in solchen Wirtsstrukturen diejenigen Kanalkanten, welche sich in Form von Ziehharmonikawänden in Richtung der *a*-Achse anordnen, den *gleichen* Schraubungssinn. Da zwei dieser Ziehharmonikawände die Elementarzelle passieren [s. Fig. 4(a)], haben entweder alle Kanalkanten den gleichen Schraubungssinn, d.h. es liegt eine rhombisch verzerrte, Wirtsstruktur vor, oder aber die Kanalkanten benachbarter Ziehharmonikawände haben entgegengesetzten Schraubungssinn, d.h. es liegt die Wirtsstruktur aus Kanälen mit drei aufeinanderfolgenden *L*- und drei aufeinanderfolgenden *R*-Kanten, also der Typ 4 vor. Bei 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff kann es sich nicht um eine rhombische Verzerrung der hexagonalen Wirtsstruktur handeln. Denn die gefundene Auslöschung von *h0l* für  $l=2n+1$  (s. Tabelle 1) verlangt, dass die Projektion der Wirtsstruktur auf die *a,c*-Ebene die Gitterkonstante *c/2* besitzt, während eine rhombisch verzerrte, hexagonale Wirtsstruktur in dieser Projektion die Gitterkonstante *c* besitzt. Wenn also 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff dem Hermannschen Bauprinzip überhaupt folgt, so muss seine Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4 aufgebaut sein. Die Interpretation der

Tabelle 1. Vorläufige Ergebnisse für vier Harnstoff-Verbindungen mit angenähert gleicher Elementarzelle

Verbindung	Kristall-System	Gitterkonstanten [Å]			Auslöschung für	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	von	für
1,4-Dichlorbutan-Harnstoff	rhombisch	<i>a</i> = 8,34 (2)	<i>b</i> = 14,15 (3)	<i>c</i> = 10,96 (2)*	0 <i>kl</i>	<i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1
1,5-Dichlorpentan-Harnstoff	rhombisch	<i>a</i> = 8,26	<i>b</i> = 14,14	<i>c</i> = 10,86	<i>h0l</i>	<i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1
1,6-Dibromhexan-Harnstoff	monoklin	<i>a</i> = 8,69	<i>b</i> = 13,80	<i>c</i> = 11,03	<i>hk0</i>	<i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1
1,6-Dichlorhexan-Harnstoff	rhombisch	<i>a</i> = 8,43	<i>b</i> = 14,06	<i>c</i> = 10,97	<i>hk0</i>	<i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1
			* ( <i>a,b</i> ) = 92,6°		00 <i>l</i>	<i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1
					00 <i>l</i>	<i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1

\* Bei den Werten in Klammern handelt es sich um die Standardabweichungen der Gitterkonstanten von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff, bestimmt unter Verwendung des Wertes 5,639 Å für die Gitterkonstante des zur Eichung benutzten Steinsalzkrystals.

gefundenen Auslöschungen (s. Tabelle 1) durch die Raumgruppe  $Pbcn$  der theoretischen Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4 wird damit nahegelegt [s. Fig. 4(a)]. In 1,5-Dichlorpentan-Harnstoff und 1,6-Dibromhexan-Harnstoff dürfte ebenfalls die Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4 vorliegen. Denn eine Interpretation der für beide Substanzen gefundenen Auslöschung von  $hk0$  für  $h+k=2n+1$  als Spezialfall der Auslöschungen einer  $C$ -Translationsgruppe, welche zumindest näherungsweise in einer rhombisch, bzw. annähernd rhombisch deformierten, hexagonalen Wirtsstruktur realisiert ist, lässt sich sehr wahrscheinlich nicht in Einklang bringen mit den übrigen Reflexen, weil diese anscheinend auch nicht annähernd dem Auslöschungsgezet einer  $C$ -Translationsgruppe folgen. Für die Wirtsstrukturen in 1,5-Dichlorpentan-Harnstoff und 1,6-Dibromhexan-Harnstoff ist demnach eine mit der theoretischen Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4 im Einklang stehende  $n$ -Ebene senkrecht zur  $c$ -Achse zu erwarten. – Bei 1,6-Dichlorhexan-Harnstoff kann die Möglichkeit einer rhombisch deformierten, hexagonalen Wirtsstruktur an Hand des vorhandenen Materials nicht ausgeschlossen werden.

Auf den Drehkristallaufnahmen von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff mit der  $c$ -Achse parallel zur Drehachse tritt neben dem Schichtliniensystem, das mit den angegebenen Gitterkonstanten indizierbar ist, ein zweites, wesentlich schwächeres Schichtliniensystem mit diskreten Reflexen auf, das in Analogie zu den oben erwähnten mehr oder weniger kontinuierlichen Schichtlinien im Wesentlichen einer von den 1,4-Dichlorbutan-Molekülen gebildeten *Gaststruktur* zugeschrieben wurde.

Diese erwies sich ebenfalls als rhombisch mit zu  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  parallelen Gitterkonstanten  $a' = a$ ,  $b' = 3b$ ,  $c' = 3c$ . Zwischen Wirts- und Gaststruktur sind also neben den normalen van der Waals Kräften zusätzlich lokalisierte Bindungen zu erwarten. – Diese haben zur Folge [s. das Ende von § 1(a)], dass in die schwachen, mit  $3c$  indizierbaren Schichtlinien auch Streuanteile der Wirtsstruktur eingehen. Der Einfachheit halber werde aber dafür der Ausdruck 'Gaststruktur-Schichtlinien' verwendet. – Wegen der Schwäche dieser Schichtlinien wird für die Wirtsstruktur in erster Näherung weiter die kleinere, in Tabelle 1 angeführte Elementarzelle angenommen.

Die Untersuchung konzentrierte sich nun darauf, am Beispiel einer nicht hexagonalen Verbindung die Brauchbarkeit der genannten Bauhypothese mit einer möglichst genauen Strukturaufklärung zu erweisen. Gewählt wurde 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff, und zwar aus folgenden Gründen: da die Gitterkonstanten der Gaststruktur – wie oben angegeben – ganzzahlige Vielfache der ihnen parallelen Gitterkonstanten der Wirtsstruktur sind, fällt hier zwar jeder Reflex der Wirtsstruktur prinzipiell mit einem Reflex der Gaststruktur zusammen. Jedoch treten in Gaststruktur-Schichtlinien mit ungerader Schichtliniennummer  $l'$  nur sehr wenige und äusserst schwache Reflexe auf. Dies legt den Schluss nahe, dass die Gaststruktur in  $\mathbf{c}$ -Richtung in

erster Näherung nur die Gitterkonstante  $1,5c$  besitzt, und damit die Wirtsstruktur-Reflexe mit ungeradem  $l$  näherungsweise ungestört sind. Gestützt wird diese Annahme noch durch den Wert 4,5 des Molverhältnisses Harnstoff/1,4-Dichlorbutan (Schlenk, 1949); danach fallen in einem Kanal vier 1,4-Dichlorbutanmoleküle auf die Strecke  $3c$  und lassen damit die näherungsweise Realisierung der Gitterkonstante  $1,5c$  für die Gaststruktur zu. Unter diesen Umständen erschien der Versuch einer Bestimmung der Wirtsstruktur von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff unabhängig von der Gaststruktur lohnend. Bei den anderen drei Verbindungen der Tabelle 1 war dies von vorneherein aussichtslos, da sie jeweils ein einheitliches Schichtliniensystem besitzen.

Die ausschliessliche Verwendung von Struktur Faktoren mit ungeradem  $l$  kann unter Umständen nur zu einer beschränkten Strukturaufklärung führen. So liefert die mit allen diesen Struktur Faktoren berechnete Fouriersynthese nicht die Elektronenzahldichte  $\varrho(x, y, z)$  selbst sondern nur  $\varrho^* = \frac{1}{2}[\varrho(x, y, z) - \varrho(x, y, z + \frac{1}{2})]$ . Infolgedessen lässt sich ein Strukturvorschlag nur nachprüfen bis auf Atome, deren Verbindungsvektor in der Nähe von  $c/2$  liegt; zwei gleiche, exakt um  $c/2$  auseinanderliegende Atome verschwinden z.B. ganz aus  $\varrho^*$ . Ausserdem ist damit zu rechnen, für die vorliegende Raumgruppe  $Pbcn$  mit Sicherheit, dass sich exakt oder ungefähr um  $c/2$  auseinanderliegende Atome beim least squares nicht verfeinern lassen, weil sonst die Matrix der Normalgleichungen singular würde bzw. ihre Determinante so klein, dass unnötig grosse Parameteränderungen resultierten. Diese Beschränkungen sind allerdings für den zu prüfenden Strukturvorschlag – nämlich die theoretische Wirtsstruktur aus Kanälen vom Typ 4 – nicht vorhanden. Für diesen liegen in  $\mathbf{c}$ -Richtung ungefähr übereinander die Sauerstoffatome mit  $\Delta z = \frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  und jeweils die beiden Stickstoffatome eines Harnstoffmoleküls mit  $|\Delta z| < \frac{1}{3}$ . Die Abweichungen der Atomabstände in  $\mathbf{c}$ -Richtung von  $\frac{1}{2}$  sind dementsprechend mindestens gleich bzw. grösser als  $c/6 = 1,8 \text{ \AA}$ , sodass sich  $\varrho(x, y, z)$  und  $\varrho(x, y, z + \frac{1}{2})$  nicht überlappen. Die ausschliessliche Verwendung von Struktur Faktoren mit ungeradem  $l$  reicht also im vorliegenden Falle zu einer vollständigen Nachprüfung des in Rede stehenden Strukturvorschlages aus.

Die Störung der zu verwendenden Wirtsstruktur-Reflexe durch die verbliebenen Streuanteile der Gaststruktur ist nicht als völlig vernachlässigbar zu veranschlagen. Unter der mit dem vorhandenen Aufnahme-Material im Einklang stehenden Annahme, dass die Gaststruktur kein Symmetriezentrum besitzt, ist für die Wirts-Struktur Faktoren mit  $l=1$  im Mittel mit einer Störung vom 1,5-fachen Betrage der Gast-Struktur Faktoren mit  $l'=1$  zu rechnen, d.h. bei dem schätzungsweise 2 Grössenordnungen betragenden Verhältnis der Intensitätsmittelwerte dieser beiden Schichtlinien mit einer Störung der Wirts-Struktur Faktoren in der Gegend von 15%.

3. Bestimmung der Wirtsstruktur von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff

Zur Bestimmung der Wirtsstruktur wurden die näherungsweise von der Gaststruktur ungestörten Schichtlinien mit l=2n+1, n=0, 1, ..., 5 verwendet...

Die Intensitätsmessungen erfolgten an mit Cu Kalpha-Strahlung hergestellten Retigraphaufnahmen. Die bei diesem Aufnahmetypus gewöhnlich auftretende Kreuzform der Reflexe wurde durch Verwendung einer nur halbkreisförmigen Schichtlinienblende vermieden...

Die F-Wert-Berechnung aus den Intensitäten einschliesslich Absorptionskorrektur erfolgte mit eigenem Programm in der hiesigen Zentralen Rechenanlage (TR 4). Es wurde der Absorptionskoeffizient mu=33,4 cm^-1 verwendet...

In Hinblick auf etwaige Intensitätsverfälschungen durch Mehrfach-Reflexionen (Renninger, 1937; Zachariasen, 1965; und andere) wurde für zwei Reflexe (021 und 215) die Leistung des reflektierten Strahles bei Kristalldrehung um die jeweilige Netzebenenormale registriert...

Ausgegangen wird vom Strukturvorschlag einer Wirtsstruktur mit Kanälen vom Typ 4, wegen der gefundenen Übereinstimmung hinsichtlich Elementarzelle und Auslöschungen [s. § 1(b)]. Nachdem ein anfänglicher Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren schon eine erfolgsversprechende Übereinstimmung ergeben hatte...

der dann nach Fig. 5 vorgenommenen, und dort näher beschriebenen Berücksichtigung der Wasserstoffatome ergab sich mit festgehaltenen Wasserstoff-Parametern eine geringfügige Verringerung des R-Wertes auf 0,114...

Anschliessend wurden zwar noch einige Zyklen mit anisotropen Temperaturparametern gerechnet, wieder unter Festhalten der H-Parameter. Es ergab sich ein R-Wert von 0,095, doch blieben die anisotropen Temperaturparameter innerhalb der ausgedruckten Fehlergrenzen...

Der insgesamt erreichte R-Wert von 0,114 liegt erheblich über der durch die vorhandene Reproduzierbarkeit der experimentellen Strukturfaktoren gegebenen unteren Schranke von 0,04. Dies war aufgrund der Störung durch die Gaststruktur durchaus zu erwarten...

Tabelle 2. Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren

FO = :SL . Fbeob., FC = :A. Hinsichtlich der getroffenen Auswahl der FO siehe den Anfang dieses Abschnittes.

Table with 16 columns: O, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC, H, K, L, FO, FC. It contains numerical data comparing observed (FO) and calculated (FC) structure factors for various reflections.

Tabelle 3. Scale-Faktoren mit Standardabweichungen

Table with 3 columns: L, SL, sigma(SL). It lists scale factors for different reflections and their standard deviations.

Tabelle 4. Endparameter mit Standardabweichungen in Klammern

Molekül Nr.	Atom Nr.	Element	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$B[\text{Å}^2]$
I	1	O	4821 (10)	1602 (6)	5824 (8)	2,5 (2)
	2	C	6164 (17)	2076 (9)	5823 (14)	2,5 (3)
	3	N	6967 (17)	2169 (9)	6881 (12)	3,1 (3)
	4	N	6725 (18)	2402 (8)	4796 (13)	3,2 (3)
	5	H	8001	2507	6930	4,0
	6	H	6508	1878	7666	4,0
	7	H	6066	2339	4007	4,0
	8	H	7733	2779	4757	4,0
II	9	O	5000	1821 (8)	2500	2,1 (2)
	10	C	5000	924 (14)	2500	2,6 (4)
	11	N	4715 (17)	466 (9)	3528 (11)	3,0 (3)
	12	H	4688	-234	3568	4,0
	13	H	4471	840	4308	4,0

Tabelle 5. Angaben über die besetzten Punktlagen

Atome Nr.	Punktsymm.	Koordinaten von symmetrisch äquivalenten Punkten der Punktlage
1-8, 11-13	1	$x y z$ ; $\bar{x}+0,5 y+0,5 z$ ; $x \bar{y} z+0,5$ ; $x+0,5 y+0,5 \bar{z}+0,5$ ; $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$ ; $\bar{x}+0,5 \bar{y}+0,5 \bar{z}$ ; $\bar{x} y \bar{z}+0,5$ ; $\bar{x}+0,5 \bar{y}+0,5 z+0,5$ .
9, 10	$2_y$	$0,5 y 0,25$ ; $0 y+0,5 0,25$ ; $0,5 \bar{y} 0,75$ ; $0 \bar{y}+0,5 0,75$ .

Für die beabsichtigte Nachprüfung des Hermannschen Bauprinzips ist die mit  $R=0,114$  erreichte Genauigkeit durchaus hinreichend. Tabelle 2 zeigt den Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern, Tabelle 3 die scale-Faktoren und Tabelle 4 die Endparameter, je mit zugehörigen Standardabweichungen. Tabelle 5 enthält die erforderlichen Angaben über die besetzten Punktlagen.

#### 4. Beschreibung und Diskussion der Wirtsstruktur

Fig. 6 zeigt die Projektion der so bestimmten Wirtsstruktur auf die  $a,b$ -Ebene. Man sieht die betreffenden Forderungen des Hermannschen Bauprinzips sind er-

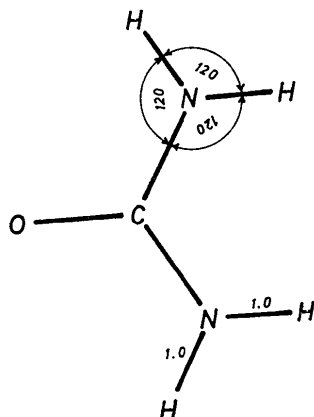


Fig. 5. Angenommene Lagen der H-Atome im Harnstoffmolekül: 1. In der Ebene  $E_{18}$  kleinster Summe der Abstandsquadrate für die Atome, O, C, N, N. 2. Im Abstand 1,0 Å von der Projektion der N-Atome auf  $E_{18}$ . 3. Bindungswinkel in der Projektion auf  $E_{18}$  120°. - Für eines der beiden in der asymmetrischen Einheit liegenden Harnstoffmoleküle [Molekül (II)] liegen die Atome O, C, N, N aus Symmetriegründen in einer Ebene (s. Tabellen 4 und 5). Diese Ebene ist dann also mit  $E_{18}$  identisch.

füllt. Die Wirtsstruktur bildet eine Bienenwabe, deren Kanäle einen praktisch hexagonalen Querschnitt besitzen. Die Kanalwände haben den geforderten Aufbau, d.h. innerhalb einer Kanalwand unterscheiden sich die Höhen von verschiedenen Kanten angehörenden Molekülen um 0,5 (s. Fig. 2). Die Harnstoffmoleküle gruppieren sich angenähert im Sinne dreizähliger Schraubenachsen um die Kanalkanten. Die Winkel zwischen den C-O-Bindungen fallen dabei in der Projektion auf die  $a,b$ -Ebene innerhalb der Fehlergrenzen mit ihrem theoretischen Wert von 120° zusammen, ebenso die Höhenunterschiede gleicher Atome der beiden in der asymmetrischen Einheit liegenden Harnstoffmoleküle (I) und (II) mit ihrem theoretischen Wert  $\frac{1}{3}$ , wie man Tabelle 6 entnimmt. Eine Hälfte der Kanäle besteht aus drei L-Kanten (die untere Hälfte in Fig. 6), die andere Hälfte aus drei R-Kanten.

Tabelle 6. Höhenunterschiede gleicher Atome von Molekül I und II mit Standardabweichungen

Element	$\Delta z$ $\times 10^4$	$\sigma(\Delta z)$ $\times 10^4$
O	3323	14
C	3324	8
N	3353	16
N	3324	17

Reelle Abweichungen von der theoretischen Wirtsstruktur sind in kleinerem Umfange vorhanden. So besitzt Molekül (I) von der Kanalachse durch (0 0) einen grösseren Abstand als Molekül (II) von der Kanalachse durch (0,5 0,5); für die C-Atome beträgt dieser Unterschied 0,15 (3) Å (Standardabweichung in Klammern). Ausserdem bilden die Kanäle auch nicht innerhalb der Fehlergrenzen hexagonale Prismen; das entnimmt man schon der Abweichung des experimentellen Wertes 1,697 (5) für  $b/a$  vom theoretischen  $\frac{1}{3}$ . Als Verletzung

des Hermannschen Bauprinzips können diese Abweichungen nicht angesehen werden. Denn dieses muss in quantitativer Hinsicht einen gewissen Spielraum lassen aufgrund etwaiger lokalisierter Wechselwirkungen mit der Gaststruktur, zusätzlich zur van der Waals-Anziehung. Solche lokalisierten Bindungskräfte wurden mehrfach von Lenné (1954, 1963a, 1963b) festgestellt und müssen auch für die vorliegende Struktur erwartet werden, weil sich die Verhältnisse der Gitterkonstanten von Gast- und Wirtsstruktur durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lassen (s. § 2).

Zur Feststellung der Koordinationen genügt es, die Umgebung der beiden in der asymmetrischen Einheit liegenden Sauerstoffatome zu betrachten. Fig. 7 zeigt die Umgebung von Sauerstoffatomen, Fig. 7(a) eines solchen auf der zweizähligen Drehachse in der Projektion auf die (010)-Ebene, Fig. 7(b) in allgemeiner Punkt-lage in der Projektion auf die (110)-Ebene; die Blickrichtung ist in Fig. 6 durch gestrichelte Pfeile markiert. Man sieht, jedes Sauerstoffatom hat als nächste Nachbarn aus Nachbarmolekülen vier Stickstoffatome und jedes Stickstoffatom zwei Sauerstoffatome. Die zugehörigen Atomabstände liegen ganz in der Nähe der Vergleichswerte 3,038 (5) Å, 2,985 (6) Å des tetragonalen Harnstoffs (Caron & Donohue, 1964, 1969). Die Bindungswinkel (N-H-O) der Wasserstoffbrücken liegen für die angenommenen H-Positionen (s. Fig. 5) zwischen 159 und 165°, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem von Caron & Donohue (für beide Wasserstoffbrücken) im tetragonalen Harnstoff gefundenen Wert 166 (5)°. Nach Smith (1952) besitzt in der hexagonalen Wirtsstruktur eine Hälfte der Wasserstoffbrücken, nämlich diejenige zwischen Molekülen verschiedener Kanalkanten, den merklich kürzeren Wert 2,93 (2) Å. In der vorliegenden Struktur ist dies, wie man sieht, nicht der Fall, durchaus im Einklang mit unserem Bauprinzip. Dieses ist also in der vorliegenden Wirtsstruktur auch hinsichtlich der Koordinationen erfüllt, d.h. ohne Einschränkung.

Tabelle 7. Vergleich der Abmessungen in den Harnstoffmolekülen (I) und (II) und im tetragonalen Harnstoff nach Caron & Donohue (1964, 1969).

Abmessungen	Standardabweichungen in Klammern		
	I	II	Caron & Donohue
C-O [Å]	1,306 (16)	1,269 (23)	1,270 (7)
C-N [Å]	{ 1,345 (20) 1,303 (21)	1,321 (16)	1,326 (6)
* (N, C, N) [°]	122,0 (2,9)	121,2 (2,5)	118,1 (0,6)
* (N, C, O) [°]	{ 118,5 (2,3) 119,4 (2,4)	119,4 (2,5)	121,0 (0,3)

Tabelle 7 zeigt den Vergleich zwischen den Abmessungen der beiden in der asymmetrischen Einheit liegenden Harnstoffmoleküle untereinander und mit denjenigen im tetragonalen Harnstoff nach Caron & Donohue (1964, 1969). Die Bezeichnung ist dabei so gewählt,

dass alle Atome von Molekül (I) die allgemeine Punkt-lage einnehmen, während sich bei Molekül (II) die C- und O-Atome auf zweizähligen Drehachsen in **b**-Richtung befinden. Molekül (II) ist also aus Symmetriegründen eben und symmetrisch zur Geraden durch das C- und O-Atom. Für Molekül (I) gilt innerhalb der Fehlergrenzen das Gleiche; Tabelle 8 zeigt dabei die Abstände der Atome in Molekül (I) von der (mit eigenem Programm ermittelten) Ebene kleinster Summe der Abstandsquadrate. Auch hinsichtlich der übrigen Abmessungen besteht, wie man sieht, innerhalb der Fehlergrenzen vollständige Übereinstimmung zwischen Molekül (I) und (II), ausserdem auch Übereinstimmung mit den Vergleichswerten des tetragonalen Harnstoff.

Tabelle 8. Abstände der Atome in Molekül (I) von der Ebene kleinster Summe der Abstandsquadrate

Atom Nr.	Element	$d$ [Å]
1	O	-0,006
2	C	0,017
3	N	-0,006
4	N	-0,006

Den H-Atomen wurden die in Fig. 5 näher beschriebenen Lagen im Harnstoffmolekül zugeschrieben. Sie stimmen mit den von Worsham, Levy & Peterson (1957) im tetragonalen Harnstoff durch zweidimensio-

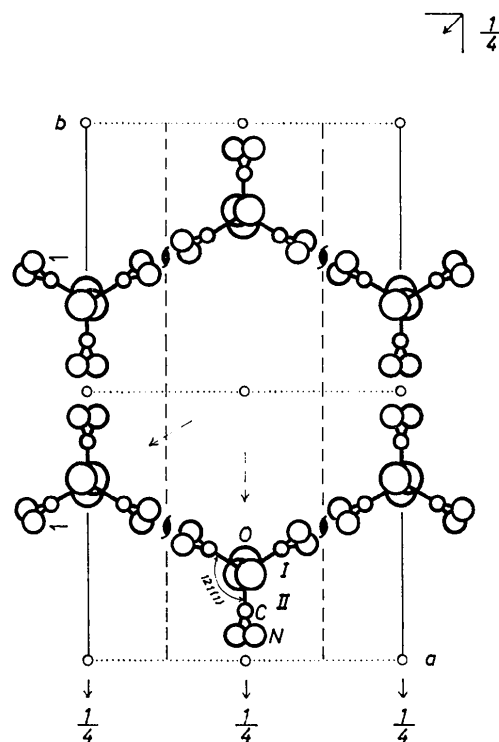


Fig. 6. Projektion der Wirtsstruktur von 1,4-Dichlorbutan-Harnstoff auf die  $a,b$ -Ebene. Einheit: Grad, Standardabweichung in Klammern.



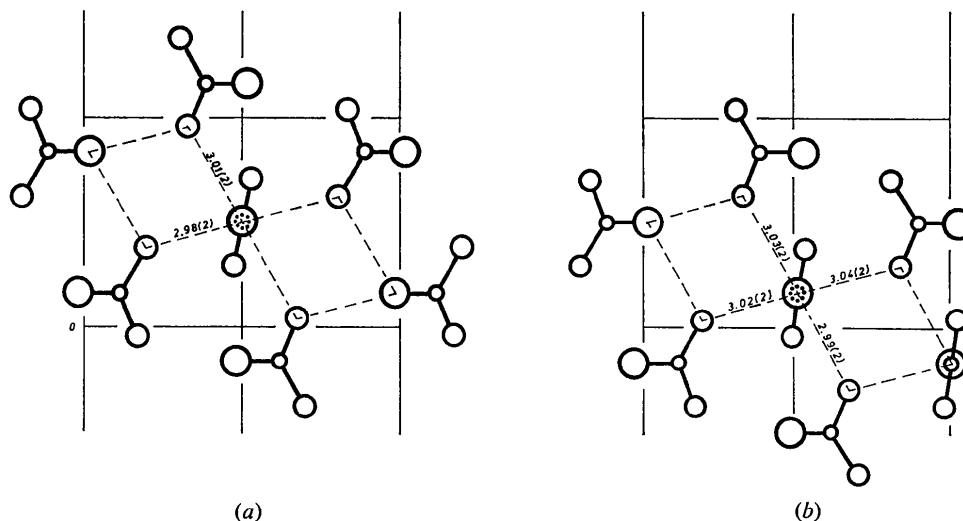


Fig. 7. Umgebung der Sauerstoffatome mit eingezeichneten Koordinationen. Einheit: Å, Standardabweichungen in Klammern. (a) Zeigt die Umgebung von Sauerstoffatomen auf zweizähligen Drehachsen (in *b*-Richtung) in der Projektion auf die (010)-Ebene. (b) Zeigt die Umgebung von Sauerstoffatomen in allgemeiner Punktlage in der Projektion auf die (110)-Ebene.

nale Neutronenbeugungs-Daten gefundenen H-Positionen überein. Caron & Donohue (1964, 1969) haben im tetragonalen Harnstoff mit dreidimensionalen Röntgen-Daten etwas abweichende H-Positionen erhalten, und zwar etwas kürzere N–H-Abstände 0,68 (7), 0,88 (8) Å. Eine Klärung dieser Verhältnisse war für die vorliegende Struktur im Rahmen der vorhandenen Genauigkeit nicht möglich.

Eine Fortsetzung der Arbeit durch den Autor ist zur Zeit nicht geplant.

Auch an dieser Stelle möchte ich noch einmal meinen Dank aussprechen an meinen viel zu früh verstorbenen Doktorvater Herrn Professor C. Hermann für die interessante Themenstellung und Ausgangs-Hilfe sowie Herrn Professor M. Renninger, der mir anschliessend alle Unterstützung und wertvolle Diskussionen zuteil werden liess. – Zu danken habe ich ferner: Herrn Professor E. Wölfel, Darmstadt, für fruchtbare Kritik, Herrn Dr W. Schlenk Jr, BASF Ludwigshafen, für Überlassung der Substanzen und Analysen, ferner ihm und Herrn Dr H.-U. Lenné für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr W. Fischer, Marburg, für die Überlassung von Programm-Unterlagen, den Damen und Herren im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, und in der Zentralen Rechenanlage, Marburg, für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen und schliesslich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für persönliche und sachliche Beihilfe.

#### Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARON, A. & DONOHUE, J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 544.
- CARON, A. & DONOHUE, J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 404.
- HERMANN, C. & RENNINGER, M. (1950). Vortrag auf der Hauptvers. Deutscher Chemiker.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 166, 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- KAAN, G. & COLE, W. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 38.
- LAVES, F. & NIGGLI, A. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6415.
- LENNÉ, H.-U. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 1.
- LENNÉ, H.-U. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 297.
- LENNÉ, H.-U. (1963a). *Z. Kristallogr.* **118**, 439.
- LENNÉ, H.-U. (1963b). *Z. Kristallogr.* **118**, 554.
- LENNÉ, H.-U., MEZ, H.-C. & SCHLENK, W. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 2435.
- LENNÉ, H.-U., MEZ, H.-C. & SCHLENK, W. (1970). *Liebigs Ann.* Im druck.
- OTTO, J. (1969). *Z. Kristallogr.* **128**, 148.
- RENNINGER, M. (1937). *Z. Phys.* **106**, 141.
- SCHLENK, W. (1949). *Liebigs Ann.* **565**, 204.
- SCHLENK, W. (1951). *Fortschr. Chem. Forsch.* **2**, 92.
- SMITH, A. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 224.
- WORSHAM, J. E., LEVY, H. A. & PETERSON, S. W. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 319.
- X-ray-63, Program System for X-ray Crystallography* (1965). Univ. of Maryland.
- ZACHARIASEN, W.H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 705.