

within the cage, are both considerably longer than those of 1.371(6) and 1.362(11) Å for the bonds opposite to them in the benzene rings.

The restriction, caused by the caged structure, on the ability of the C–P–C angle in (II) to approach the tetrahedral angle is dramatically underlined by a comparison of its mean value (100.5(1)°) with that of 106.0° in Me₃P=O. This limitation on the adoption of *sp*³ hybridization at P leads to an increase in the *s* character of the P=O bond, as evidenced by its shortness in (II) (1.446(3) Å), compared to that of 1.479 Å in Me₃P=O. At the same time, the increase in the *s* character of the P–C bonds on going from (I) to (II) is significantly less than that observed in Me₃P and Me₃P=O. Thus the mean P–C length of 1.827(4) in (II) lies between that of 1.813 in Me₃P=O and the range of values 1.841–1.846 Å observed for (I) and Me₃P. Considerable distortion is necessary in the trigonal angles at C(1), C(2) and C(7) in (II) to enable the achievement of the C–P–C angle of 100.5(1)°. The mean value for internal P–C–C angles, within the P(CC)₃P cage, of 117.4(2)° is much smaller than that for the external angles of 122.6(2)°. As in (I), the C–C bonds within the P(CC)₃P cage, C(1)–C(2) and C(7)–C(7)', have lengths of 1.400(4) and 1.395(6) respectively, which are both considerably longer than those of 1.363(5) and 1.372(8) Å for the opposite bonds in the benzene rings, namely C(4)–C(5) and C(9)–C(9)'.

This work was carried out within the technology programme of the Ministry for research and technology of the Federal Republic of Germany. The calculations were carried out on the GMBF PDP-10 computer. We are indebted to Dr K. Weinberg of the Union Carbide Corporation, Tarrytown, New York for supplying the compounds, Professor R. Schmutzler for his support and Frau A. Borkenstein for her assistance throughout this work.

References

- BARTELL, L. S. & BROCKWAY, L. O. (1960). *J. Chem. Phys.* **32**, 512–515.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 HELLWINKEL, D. & SCHENK, W. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 1049–1050.
 LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1958). *J. Chem. Phys.* **29**, 914–920.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
 SHELDRIK, G. M. (1975). To be published.
 VAN WAZER, J. R., CALLIS, C. F., SHOOLERY, J. N. & JONES, R. C. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5715–5726.
 WANG, H. K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 879–882.
 WEINBERG, K. G. & WHIPPLE, E. B. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1801–1802.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2431

Molekül- und Kristallstruktur des 1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazolium-bromids

VON A. GIEREN UND F. PERTLIK

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I,
 8033 Martinsried bei München, Deutschland (BRD)*

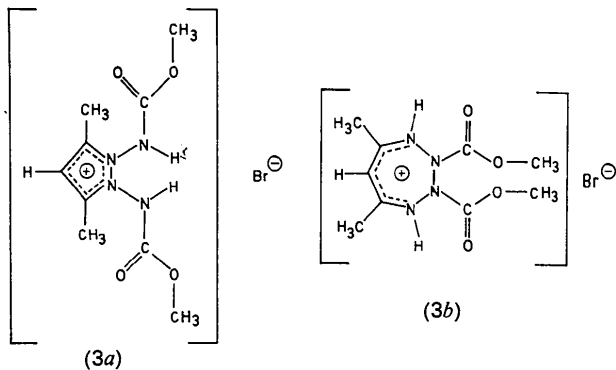
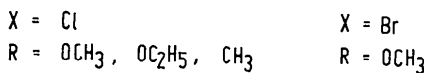
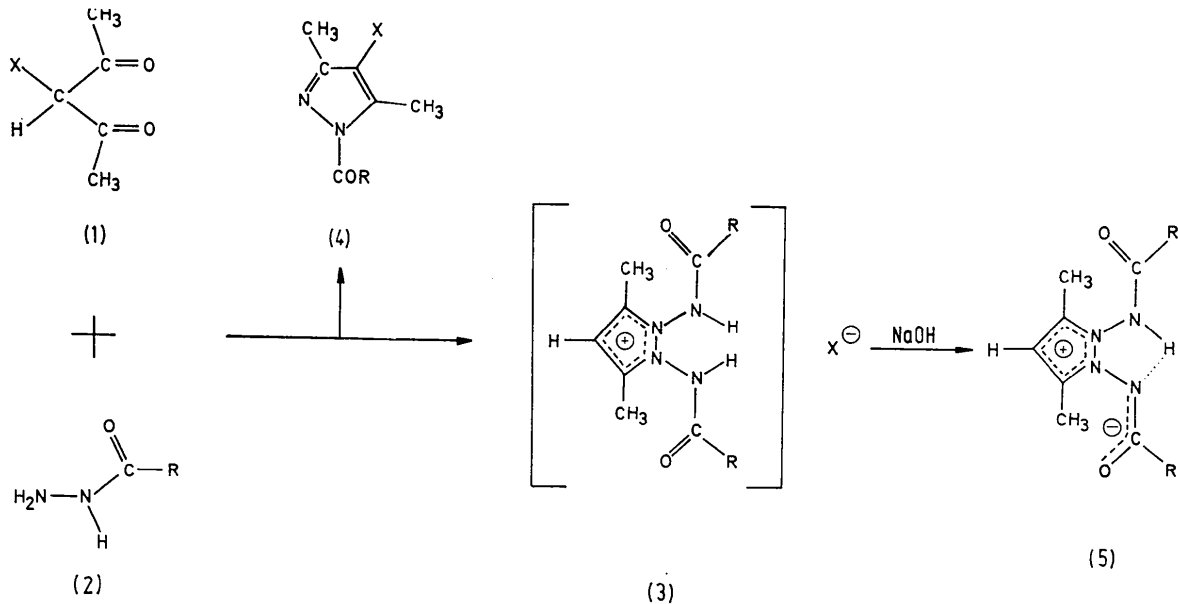
(Eingegangen am 7. August 1974; angenommen am 3. April 1975)

1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazolium bromide ([C₉H₁₅N₄O₄]⁺Br⁻) crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*a*; *a* = 14.36₅, *b* = 12.56₃, *c* = 8.25₃ Å, β = 108.3₂°; *Z* = 4. The structure has been determined by the heavy-atom method using three-dimensional X-ray intensity data. The final *R* value is 4.7% for 2362 observed reflexions. All hydrogen atoms have been located and included in the refinement. The molecule consists of an almost planar pyrazolium ring substituted by two rotameric forms of urethane groups on different sides of the pyrazolium ring. The molecules are connected by H···Br bridges along a twofold screw axis parallel to *b*.

Einleitung

Durch Umsetzung von 3-Halogen-2,4-pentandionen (1) mit Alkoxy- (bzw. Alkyl-) carbonylhydrazinen (2) und anschließender Behandlung des als Zwischen-

produkt auftretenden Pyrazoliumsalzes (3) mit Alkalilauge oder wässriger Alkalihydrogencarbonatlösung erhält man nach dem angegebenen Reaktionsschema die neuartigen *N*-Imine des Pyrazols (5) (Sommer & Gieren, 1974).



Entsprechend der allgemeinen Reaktionsgleichung liefert die Umsetzung von 3-Brom-2,4-pentandion mit Methoxycarbonylhydrazin neben 1-Methoxycarbonyl-3,5-dimethyl-4-brompyrazol [(4), R = OCH₃] auch 1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazoliumbromid [$[\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4]^+\text{Br}^-$] (3a). Die angewandten chemischen und spektroskopischen Methoden erlaubten keine eindeutige Entscheidung zwischen der Konstitution (3a) und derjenigen von (3b) und damit auch keine zweifelsfreie Charakterisierung des Endproduktes (5).

Die Röntgenstrukturanalyse von (3a) – eine Kurzmitteilung ist bereits erschienen (Gieren, Pertlik & Sommer, 1974) – sollte primär die Konstitution des Zwischenproduktes (3) aufklären. Ausserdem war es wünschenswert, die gesamte Geometrie von (3a) oder (3b) zu ermitteln, da für einige Bausteine beider Ver-

bindungen relativ wenig röntgenographisch bearbeitetes Vergleichsmaterial vorhanden war.

Experimentelles

Für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbare Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Äthanol gewonnen. Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 14,36_5$, $b = 12,56_3$, $c = 8,25_3$ Å, $\beta = 108,3_2^\circ$. Eine Dichte $\rho_{\text{exp}} = 1,52$ g cm⁻³ ergibt somit vier Formeleinheiten/Elementarzelle, bzw. eine Formeleinheit/asymmetrische Einheit ($\rho_{\text{ber}} = 1,52_1$ g cm⁻³). Da die Verbindung im Röntgenstrahl instabil ist, mussten sieben verschiedene Kristalle etwa gleicher Grösse (0,4 × 0,5 × 0,5 mm) vermessen werden. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Siemens-online-Diffraktometer mit Cu K α -Strahlung ($\theta/2\theta$ -Abtastung und Fünf-Wert-Messung) gesammelt. Von den bis $\theta = 70^\circ$ gemessenen 2665 Reflexen waren 303 nicht beobachtbar ($I \leq 2\sigma_I$). Für die verwendete Cu K α -Strahlung beträgt der lineare Absorptionskoeffizient $\mu = 45,3$ cm⁻¹.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Anhand einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Ortsparameter des Bromatoms eindeutig gefunden werden. Aus einer Fouriersynthese, phasiert mit den Vorzeichen, die aus der Lage des Bromatoms erhalten wurden, gelang es, alle Atome (ausser H-Atomen) eindeutig zu lokalisieren. Eine nachfolgende

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle bzw. in Dezimaldarstellung. Die anisotropen Temperaturparameter sind definiert nach $T = \exp [-\frac{1}{3}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \times 10^{-2}]$.

	$x(\times 10^5)$	$y(\times 10^5)$	$z(\times 10^5)$	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(1)	4818 (28)	25065 (31)	7998 (47)	397 (17)	388 (17)	384 (17)	30 (14)	134 (14)	19 (14)
C(2)	1086 (29)	17273 (36)	16091 (52)	341 (17)	527 (22)	451 (19)	00 (9)	149 (15)	42 (16)
C(3)	7265 (27)	8546 (31)	18963 (45)	362 (16)	432 (18)	310 (15)	-100 (14)	57 (13)	18 (13)
C(4)	1145 (48)	35925 (44)	1869 (75)	597 (28)	459 (24)	654 (29)	184 (22)	255 (24)	98 (21)
C(5)	6937 (43)	-1841 (43)	27631 (70)	587 (27)	491 (24)	512 (24)	-118 (21)	98 (21)	157 (19)
C(6)	15455 (34)	25151 (30)	-19966 (53)	606 (23)	300 (16)	436 (19)	61 (16)	274 (18)	65 (14)
C(7)	31208 (28)	6286 (34)	25968 (51)	348 (17)	487 (20)	443 (19)	14 (15)	131 (15)	67 (16)
C(8)	18472 (58)	30813 (60)	-44719 (69)	990 (43)	879 (41)	434 (24)	-96 (35)	294 (27)	18 (25)
C(9)	38574 (58)	13614 (114)	53293 (117)	580 (36)	1900 (98)	760 (42)	37 (46)	-201 (31)	-557 (59)
O(1)	7813 (24)	21450 (24)	-27701 (37)	583 (17)	454 (15)	446 (14)	-126 (13)	86 (13)	12 (12)
O(2)	22089 (25)	29785 (24)	-25711 (38)	761 (19)	499 (15)	502 (15)	-128 (14)	383 (14)	-31 (12)
O(3)	38667 (22)	2058 (30)	25654 (43)	403 (14)	803 (21)	676 (19)	123 (14)	209 (13)	98 (16)
O(4)	29983 (21)	12246 (29)	38261 (38)	382 (14)	820 (21)	446 (14)	-24 (14)	18 (11)	-191 (14)
N(1)	13096 (22)	21243 (23)	6202 (37)	377 (14)	308 (13)	363 (13)	9 (11)	150 (11)	33 (11)
N(2)	14507 (21)	10902 (22)	12574 (36)	341 (13)	292 (13)	343 (13)	6 (11)	75 (11)	23 (10)
N(3)	22622 (24)	5145 (26)	12943 (42)	417 (15)	382 (15)	367 (14)	90 (12)	72 (12)	-34 (13)
N(4)	19334 (25)	25228 (28)	-1790 (43)	408 (16)	367 (15)	427 (16)	-69 (13)	167 (13)	-8 (13)
Br	28550 (4)	44942 (4)	23752 (5)	596 (3)	613 (3)	391 (2)	-160 (2)	168 (2)	-21 (2)

Tabelle 1 (Fort.)

	$x(\times 10^4)$	$y(\times 10^4)$	$z(\times 10^4)$	B
H(N3)	2300 (30)	267 (33)	295 (54)	4,7 (1,0)
H(N4)	2244 (31)	3009 (33)	315 (53)	4,2 (1,0)
H(C2)	-464 (32)	1820 (35)	1956 (53)	5,4 (1,0)
H(41)	574 (59)	4075 (64)	611 (101)	13,8 (3,0)
H(42)	17 (—)	3658 (—)	-1153 (—)	15,7 (2,5)
H(43)	-427 (46)	3646 (48)	371 (75)	8,7 (1,8)
H(51)	1057 (36)	-779 (41)	2454 (62)	6,5 (1,3)
H(52)	1099 (36)	-212 (39)	3858 (66)	6,1 (1,2)
H(53)	33 (40)	-375 (42)	2784 (64)	7,5 (1,4)
H(81)	2349 (58)	3359 (60)	-4998 (101)	13,2 (2,4)
H(82)	1619 (—)	2303 (—)	-5010 (—)	20,5 (3,6)
H(83)	1132 (61)	3633 (69)	-4916 (98)	14,8 (2,8)
H(91)	4407 (86)	1352 (101)	4918 (148)	22,9 (5,3)
H(92)	3682 (47)	1946 (54)	5888 (86)	9,7 (2,0)
H(93)	3978 (—)	662 (—)	6117 (—)	22,5 (5,2)

Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Einheitsgewichte, volle Matrix) zuerst mit isotropen (bis $R=15,4\%$), dann mit anisotropen Temperaturparametern führte zu einem R -Wert von $6,6\%$ ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$). Eine in diesem Stadium berechnete Differenzfouriersynthese zeigte bis auf drei H-Atome von Methylgruppen [H(42), H(82), H(93)] alle H-Positionen. Im Laufe der weiteren Verfeinerung (gefundene H-Atome isotrop) konnten auch die noch fehlenden H-Atome in einer Differenzfouriersynthese gefunden werden, wobei sich jedoch die Lageparameter dieser Atome nicht verfeinern liessen. Die Struktur konvergierte bei einem R -Wert von $4,7\%$ (beobachtete Reflexe). In den letzten Verfeinerungszyklen wurden Strukturparameter mit $|AF| \geq 5$ nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Im letzten Verfeinerungszyklus waren dies nur fünf Reflexe. Von der im ORFLS-Programm des X-RAY-Systems (Stewart, 1967) vorgesehenen Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe wurde Gebrauch gemacht. (Es gilt für diese Reflexe: $I_o = \sqrt{2}\sigma_I$; sie werden nur zur Shiftberechnung herangezogen, wenn $|F_o| - |F_c| < 0$ ist.)

Die Atomformfaktoren für Wasserstoff stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965), jene für die übrigen Atome (C, O, N, Br⁻) wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Die im letzten Zyklus erhaltenen Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in Tabelle 1 angeführt. Tabelle 2 gibt einen Vergleich der mit diesen Parametern berechneten und beobachteten Strukturparameter. Die Computerrechnungen wurden im wesentlichen mit unserer Version (Hoppe, Gassmann & Zechmeister, 1970) des X-RAY-Programmsystems von Stewart (1967) an einer IBM 360/91 durchgeführt.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) zeigte, dass das Zwischenprodukt der beschriebenen Reaktion die Konstitution des 1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazolium-bromids (3a) und nicht diejenige eines Dihydropyrazoliumderivates (3b) besitzt. Die Bindungsabstände und -Winkel sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Bindungsabstände und -Winkel am Pyrazoliumring sind abgesehen von geringen Differenzen der Aussenwinkel an N(1) und N(2) innerhalb der Fehlergrenzen symmetrisch [zweizählige Drehachse durch C(2) und Mittelpunkt N(1)-N(2)]. Der Mittelwert der C-C-Bindungen im Fünfring beträgt $1,384 \text{ \AA}$ und derjenige der C-N-Bindungen $1,336 \text{ \AA}$. Der endocyclische C-C-Abstand ist in der gleichen Grössenordnung wie derjenige, der röntgenographisch in Phenylkernen gefunden wird. Der C-N-Abstand ist vergleichbar mit dem im Pyridin ($1,34 \text{ \AA}$) (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965). Die im Pyrazoliumgerüst ermittelten C-C- und C-N-Abstände korrelieren auch gut mit denjenigen in den Kristallstrukturanalysen des Pyrazols mit Neutronendaten bei Raumtemperatur und

Röntgengdaten bei tiefer Temperatur [Neutronendaten bei Raumtemperatur: C-C: 1,382, 1,376 Å; C-N: 1,330, 1,333 Å; Röntgengdaten bei tiefer Temperatur: C-C: 1,389, 1,371 Å; C-N: 1,328, 1,337 Å (La Cour & Rasmussen, 1973)].

Gegenüber dem entsprechenden Abstand im Pyrazol (La Cour & Rasmussen, 1973) ist der N(1)-N(2)-Abstand aber mit 1,392 Å um 0,04 bis 0,05 Å aufgeweitet. Ursache hierfür ist wohl die elektrostatische Abstossung zwischen den beiden partiell positiv ge-

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Struktur Faktoren

Je drei Spalten enthalten von links nach rechts: h, |F_o|·10 und |F_c|·10. Ein L hinter |F_o|·10 bezeichnet nicht beobachtete Reflexe (I < 2σ_I).

Table with columns for h, |F_o|·10, |F_c|·10, and a grid of numerical data points for various reflections. The table is organized into sections based on the h index (e.g., h=0, h=1, h=2, etc.).

Der mittlere C–C-Abstand im Pyrazoliumion (1,384 Å) ist mit dem in der Trimethinkette (1,381 Å) vergleichbar, der C–N-Abstand im Pyrazoliumring jedoch deutlich um *ca* 0,03 Å länger, was auf eine stärkere Delokalisierung der betreffenden π -Elektronen im Pyrazoliumgerüst schließen lässt. Eine Wechselwirkung der π -Elektronen über die N–N-Bindung hinweg sollte den C–N-Abstand verlängern.

Die vom Fünfring ausgehenden C–C-Einfachbindungen des Typs sp^2 – sp^3 sind im Mittel 1,495 Å lang und für diesen Bindungstyp von der erwarteten Länge. Die exocyclischen N–N-Bindungen aber sind mit einem Mittelwert von 1,364 Å überraschenderweise um *ca* 0,03 Å kürzer als die endocyclische N–N-Bindung. Diese Tatsache steht in einem gewissen scheinbaren Widerspruch zu einem π -Doppelbindungs-

Tabelle 3. Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°)

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle.

C(1)–C(2)	1,385 (6)	C(2)–H(C2)	0,96 (5)
C(1)–C(4)	1,493 (7)	C(4)–H(41)	0,88 (8)
C(2)–C(3)	1,383 (6)	C(4)–H(42)	1,07 (–)
C(3)–C(5)	1,496 (7)	C(4)–H(43)	0,84 (7)
N(1)–C(1)	1,333 (5)	C(5)–H(51)	0,99 (5)
N(2)–C(3)	1,339 (5)	C(5)–H(52)	0,91 (5)
N(1)–N(2)	1,392 (4)	C(5)–H(53)	0,98 (6)
N(1)–N(4)	1,364 (5)	N(3)–H(N3)	0,90 (5)
N(2)–N(3)	1,364 (5)	N(4)–H(N4)	0,79 (4)
N(3)–C(7)	1,365 (4)	C(8)–H(81)	1,01 (9)
C(7)–O(3)	1,204 (5)	C(8)–H(82)	1,08 (–)
C(7)–O(4)	1,316 (6)	C(8)–H(83)	1,20 (8)
O(4)–C(9)	1,459 (8)	C(9)–H(91)	0,95 (14)
N(4)–C(6)	1,427 (5)	C(9)–H(92)	0,94 (7)
C(6)–O(1)	1,178 (5)	C(9)–H(93)	1,07 (–)
C(6)–O(2)	1,325 (6)		
O(2)–C(8)	1,495 (6)		
C(2)–C(1)–C(4)	131,3 (5)	C(1)–C(2)–H(C2)	124 (3)
C(2)–C(1)–N(1)	107,1 (3)	C(3)–C(2)–H(C2)	128 (3)
C(4)–C(1)–N(1)	121,6 (4)	C(1)–C(4)–H(41)	111 (5)
C(1)–C(2)–C(3)	108,6 (4)	C(1)–C(4)–H(42)	110 (–)
C(2)–C(3)–C(5)	131,2 (4)	C(1)–C(4)–H(43)	105 (4)
C(2)–C(3)–N(2)	107,1 (4)	H(41)–C(4)–H(42)	101 (–)
C(5)–C(3)–N(2)	121,8 (4)	H(41)–C(4)–H(43)	119 (7)
O(1)–C(6)–O(2)	129,2 (4)	H(42)–C(4)–H(43)	111 (–)
O(1)–C(6)–N(4)	124,2 (5)	C(3)–C(5)–H(51)	116 (3)
O(2)–C(6)–N(4)	106,6 (3)	C(3)–C(5)–H(52)	114 (3)
O(3)–C(7)–O(4)	127,1 (3)	C(3)–C(5)–H(53)	113 (3)
O(3)–C(7)–N(3)	121,8 (4)	H(51)–C(5)–H(52)	90 (4)
O(4)–C(7)–N(3)	111,1 (4)	H(51)–C(5)–H(53)	114 (4)
C(6)–O(2)–C(8)	111,2 (4)	H(52)–C(5)–H(53)	107 (5)
C(7)–O(4)–C(9)	116,1 (5)	O(2)–C(8)–H(81)	115 (4)
C(1)–N(1)–N(2)	108,9 (3)	O(2)–C(8)–H(82)	108 (–)
C(1)–N(1)–N(4)	131,8 (3)	O(2)–C(8)–H(83)	111 (4)
N(2)–N(1)–N(4)	119,0 (3)	H(81)–C(8)–H(82)	107 (–)
C(3)–N(2)–N(1)	108,4 (3)	H(81)–C(8)–H(83)	109 (6)
C(3)–N(2)–N(3)	129,7 (3)	H(82)–C(8)–H(83)	106 (–)
N(1)–N(2)–N(3)	121,7 (3)	O(4)–C(9)–H(91)	106 (6)
C(7)–N(3)–N(2)	121,1 (3)	O(4)–C(9)–H(92)	103 (4)
C(6)–N(4)–N(1)	114,0 (3)	O(4)–C(9)–H(93)	111 (–)
		H(91)–C(9)–H(92)	124 (9)
		H(91)–C(9)–H(93)	102 (–)
		H(92)–C(9)–H(93)	111 (–)
		C(7)–N(3)–H(N3)	117 (3)
		N(2)–N(3)–H(N3)	117 (2)
		C(6)–N(4)–H(N4)	121 (3)
		N(1)–N(4)–H(N4)	113 (4)

anteil der endocyclischen N–N-Bindung. Eine $p\pi$ – $p\pi$ -Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren an den exocyclischen Stickstoffen und den π -Elektronen des Fünfringes ist nämlich aus sterischen Gründen nicht möglich, da die in Frage kommenden p -Orbitale fast senkrecht aufeinander stehen. – Siehe hierzu auch in Tabelle 5 die Diederwinkel an den exocyclischen N–N-Bindungen! – Für die Verkürzung der exocyclischen N–N-Bindungen kann daher kein mesomerer, sondern nur ein induktiver Effekt in Frage kommen, bei dem die partiell positiv geladenen Pyrazoliumstickstoffe Elektronendichte von den Säureamidstickstoffen abziehen. Dieser induktive Effekt erklärt auch die relativ starke Acidität der N–H-Wasserstoffe. Bereits mit wässriger Alkalihydrogencarbonatlösung lässt sich ein N–H-Proton abspalten (Sommer & Gieren, 1974).

Die Atome des Moleküls (ausser einigen Methyl-H-Atomen) liegen im wesentlichen in drei Ebenen: (1) Ebene des Fünfringes, (2) Ebene des Methylcarbamates an N(1), (3) Ebene des Methylcarbamates an N(2) (Tabelle 4).

Der Pyrazoliumring ist praktisch eben. Die sterische Wechselwirkung der vicinalen Substituenten führt jedoch zu einer leichten Verdrehung der Substituenten gegeneinander und auch zu einem geringen Twist des Fünfringgerüsts (Tabellen 4 und 5). Am stärksten

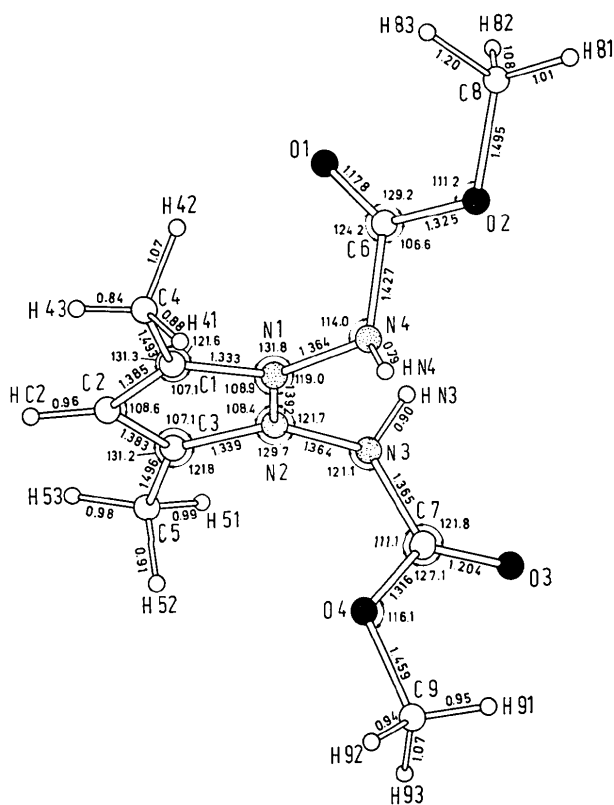


Fig. 1. Struktur des Kations mit eingetragenen Bindungsabständen und -Winkeln.

sind die vicinalen Substituenten N(4) und N(3) gegeneinander verdreht. Der N(4)–N(1)–N(2)–N(3)-Diederwinkel beträgt $8,3^\circ$. Die Verdrehung des Fünfringes erniedrigt seine $mm2$ -Symmetrie (ohne Methylwasserstoffe) auf eine zweizählige Achse durch C(2) und den Mittelpunkt N(1)–N(2). Wie Tabellen 4 und 5 und auch Fig. 2 ausweisen, ist diese Symmetrieachse bezüglich der Gerüstatome sehr gut, bezüglich der Substituenten weniger gut erfüllt.

Die partiellen Konformationen um die exocyclischen N–N-Bindungen sind dergestalt, dass die beiden Urethanreste auf entgegengesetzten Seiten aus der Ebene des Fünfringes herausragen. In Fig. 2 ist die Stellung der Urethanreste zum Fünfring in einer Projektion des Moleküls in Richtung der zweizähligen Achse durch den Fünfring dargestellt. Die Carboxylamidgruppen sind eben. Die Substituenten dieser Gruppen an N (N des Pyrazoliumringes) und O(CH₃) weichen signifikant von diesen Ebenen ab, was zu

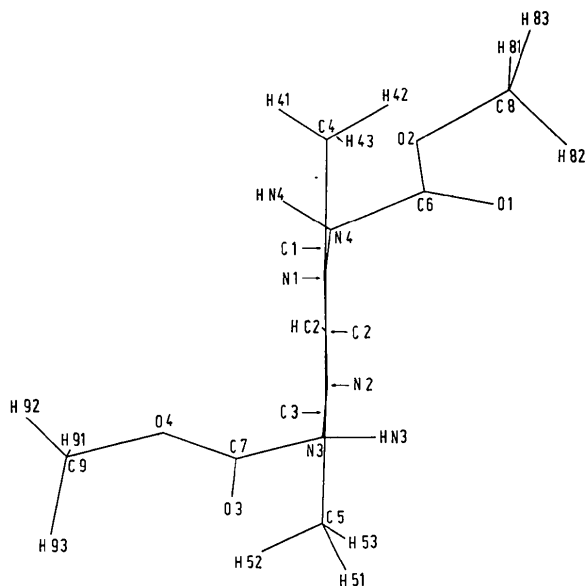


Fig. 2. Projektion des Kations in Richtung des Vektors Mittelpunkt N(1)–N(2) \rightarrow C(2).

Abweichungen der Diederwinkel an der C–N- bzw. C–O-Bindung von der Idealkonformation (0 oder 180°) bis zu $8,4^\circ$ führt (Tabelle 5). Die Konformationen der beiden chemisch äquivalenten Urethangruppierungen sind nicht gleich. Die beiden Gruppen sind um die Amidbindung um $ca\ 168^\circ$ gegeneinander verdreht. Zum einen stehen N(2) und O(4) bezüglich der Stickstoff-Carbonylkohlenstoffbindung *cis*, zum anderen die analogen N(1) und O(2) *trans*. Da hierdurch einige innermolekulare Kontaktabstände für die Carbamatgruppierungen nicht mehr identisch sind, treten signifikante Differenzen zwischen den äquivalenten Winkeln an N(3) und N(4), C(7) und C(6) sowie O(3) und O(2) auf. In beiden Carboxylamidgruppen sind

Tabelle 4. *Kleinste-Quadrate Ebenen*

x, y, z sind relative auf die kristallographischen Achsen bezogene Koordinaten. Abstände in Å. Die mit * bezeichneten Atome definieren die Ebenen.

Ebene 1: durch den Pyrazoliumring

$$\text{Gleichung: } 3,7628x + 4,6459y + 6,3043z = 1,8579$$

Abstand		Abstand	
C(2)*	0,000	C(3)*	+ 0,008
C(1)*	– 0,008	N(2)*	– 0,013
N(1)*	+ 0,013	C(5)	+ 0,060
C(1)	– 0,028	N(3)	+ 0,048
N(4)	– 0,071	C(7)	+ 1,246
C(6)	– 1,367		

Ebene 2: Methylcarbamatrest an N(1)

$$\text{Gleichung: } -6,6785x + 11,1207y + 1,3502z = 1,4912$$

Abstand		Abstand	
C(6)*	+ 0,004	N(1)	+ 0,080
O(1)*	– 0,002	C(8)	+ 0,098
O(2)*	– 0,001		
N(4)*	– 0,001		

Ebene 3: Methylcarbamatrest an N(2)

$$\text{Gleichung: } 5,4878x + 10,1948y - 4,4556z = 1,1909$$

Abstand		Abstand	
C(7)*	+ 0,006	N(2)	+ 0,156
O(3)*	– 0,002	C(9)	– 0,061
O(4)*	– 0,002		
N(3)*	– 0,002		

Winkel zwischen Ebene Nr. 1 und Ebene Nr. 2: $77,2^\circ$

Winkel zwischen Ebene Nr. 1 und Ebene Nr. 3: $89,7^\circ$

Winkel zwischen Ebene Nr. 2 und Ebene Nr. 3: $57,8^\circ$

Tabelle 5. *Diederwinkel* ($^\circ$) (außer durch H-Atome definierte)

N(1)–C(1)–C(2)–C(3)	– 0,8	N(2)–C(3)–C(2)–C(1)	– 0,8
N(2)–N(1)–C(1)–C(2)	2,0	N(1)–N(2)–C(3)–C(2)	2,0
C(1)–N(1)–N(2)–C(3)	– 2,6		
N(4)–N(1)–N(2)–N(3)	8,3		
N(4)–N(1)–N(2)–C(3)	– 176,7	N(3)–N(2)–N(1)–C(1)	– 177,6
C(4)–C(1)–C(2)–C(3)	179,5	C(5)–C(3)–C(2)–C(1)	177,9
N(4)–N(1)–C(1)–C(4)	– 5,2	N(3)–N(2)–C(3)–C(5)	– 2,3
N(2)–N(1)–C(1)–C(4)	– 178,2	N(1)–N(2)–C(3)–C(5)	– 176,8
N(4)–N(1)–C(1)–C(2)	175,1	N(3)–N(2)–C(3)–C(2)	176,5
C(6)–N(4)–N(1)–C(1)	– 71,2	C(7)–N(3)–N(2)–C(3)	– 90,5
C(6)–N(4)–N(1)–N(2)	101,2	C(7)–N(3)–N(2)–N(1)	83,4
O(1)–C(6)–N(4)–N(1)	– 4,3	O(3)–C(7)–N(3)–N(2)	– 172,6
O(2)–C(6)–N(4)–N(1)	176,5	O(4)–C(7)–N(3)–N(2)	8,4
C(8)–O(2)–C(6)–O(1)	4,7	C(9)–O(4)–C(7)–O(3)	– 1,7
C(8)–O(2)–C(6)–N(4)	– 176,1	C(9)–O(4)–C(7)–N(3)	177,1

die zwei durch den C=O-Vektor definierten Winkel $>120^\circ$, der dritte Winkel $<120^\circ$, was nicht nur für Carbamate, sondern auch für Carbonsäureester und Carbonsäureamide typisch ist.

Besonders auffallend ist der grosse Unterschied in den Bindungslängen der Säureamidbindungen: C(7)–N(3): 1,365 Å gegen C(6)–N(4): 1,427 Å. Mit einer Verlängerung der N(4)–C(6) Bindung geht eine Verkürzung der zugehörigen C=O-Bindung parallel: C(6)=O(1): 1,178 Å gegen C(7)=O(3): 1,204 Å. Die Resonanz zwischen der C=O-Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff ist in der Carboxylamidgruppierung C(6), O(1), O(2), N(4) stark vermindert. Ursache hierfür dürften zwischenmolekulare Wechselwirkungen sein. Beide N–H-Wasserstoffe desselben Kations bilden eine Wasserstoffbrücke zu verschiedenen Br⁻-Ionen. Der N...Br-Abstand beträgt in beiden Fällen 3,25 Å. Die H...Br-Abstände sind: H(N3)...Br ($\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$): 2,35($\pm 0,04$) Å und H(N4)...Br: 2,49($\pm 0,04$) Å.

Die Geometrie der Wasserstoffbrücken ist in Fig. 3 dargestellt. In Fig. 3 sind ausserdem die theoretischen H-Lagen auf den Winkelhalbierenden N–N–C eingezeichnet. Der Br...H–N-Winkel ist an H(N3) 171° und an H(N4) 162°. Die Differenz zu den gleichen Winkeln mit theoretischen H-Lagen beträgt im ersten Fall *ca* 14°, im zweiten Fall etwa 37°. Die tatsächlich gefundenen H-Lagen nehmen eine Position ein, die möglichst auf der Br...N-Verbindungsline liegt. Dies führt in starkem Masse an N(4) zu einer Umhybridisierung von sp^2 in Richtung auf sp^3 . Für diese Umhybridisierung spricht auch die Verkleinerung des N–N–C-Winkels an N(4): 114,0° gegen 121,1° an N(3). Ausserdem liegt H(N4) 0,44 Å aus der Ebene: N(1), N(4), C(6), dagegen H(N3) nur 0,32 Å aus der entsprechenden N(2), N(3), C(7)-Ebene. Die gravierendste Folge der durch die Ausbildung der von N(4) ausgehenden Wasserstoffbrücke verursachten Umhybridisierung an N(4) ist die Verminderung der

Resonanz zwischen dem freien Elektronenpaar an N(4) und der C=O-Doppelbindung der Carbonylgruppe C(6)=O(1).

Während die C(6)–N(4)-Säureamidbindung verlängert ist, weist die äquivalente C(7)–N(3)-Bindung mit 1,365 Å eine erwartete Länge auf. Die C(7)–N(3)-

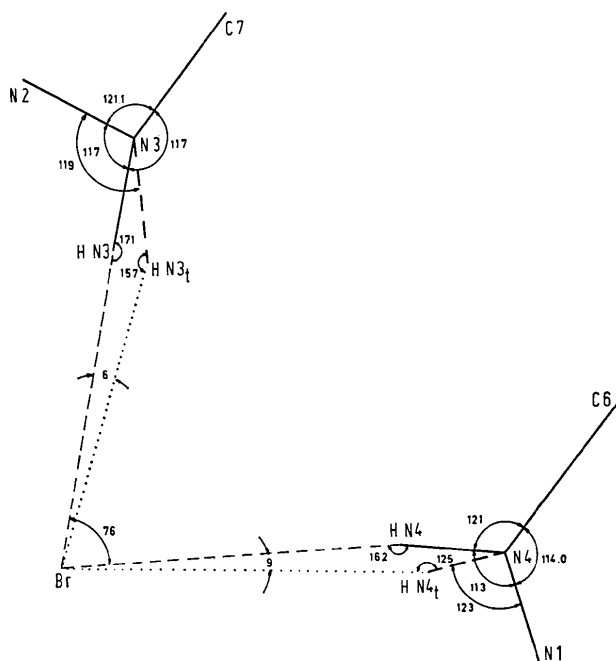


Fig. 3. Geometrie der N–H...Br-Wasserstoffbrücken. Die Atome N(3) und N(4) sowie die jeweils mit ihnen verbundenen Atome gehören nicht zum gleichen Kation. N(3) liegt in der Punktlage $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -z)$, N(4) in (x, y, z) . Die Projektion erfolgte auf die Ebene N(3), Br, N(4) (Winkel N(3)–Br–N(4): $78,7^\circ$). H(N3_t) und H(N4_t) sind die theoretischen H-Lagen auf den Winkelhalbierenden der N–N–C-Winkel.

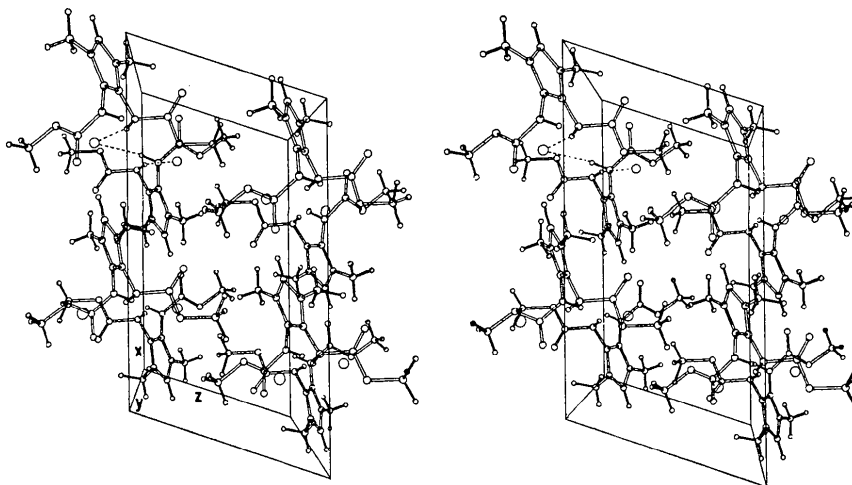


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der Molekülpackung.

Bindung ist zwar *ca* 0,03–0,04 Å länger als die Amidbindung in Carbonsäureamiden des Typs R–(C=O)–NR₂ mit R=Alkyl, jedoch scheint in Carbamaten diese Bindung generell verlängert zu sein: z.B. 1,353 Å in *N*-Phenylurethan (Ganis, Avitabile, Migdal & Goodman, 1971); 1,36 Å in einem 4-Bromophenylurethanderivat einer Hinesol Zwischenstufe (Bordner & Dickerson, 1970) und 1,349 bzw. 1,341 Å in Äthylcarbammat (Bracher & Small, 1967) [vgl. auch 1,361 Å in Ammoniumcarbammat (Gieren, Hoppe & Fleischmann, 1973)]. Die Verlängerung der Amidbindung in Carbamaten ist plausibel auf die Beteiligung einer Resonanzformel (I) des

Typs $\text{H}_3\text{C}-\text{O}=\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{N}}$ zurückzuführen, die den Elektronenzug der C=O-Gruppe auf das freie Elektronenpaar am Stickstoff vermindern und damit die Amid-C–N-Bindung verlängern sollte. Ausserdem sollten elektronenanziehende Substituenten am Amidstickstoff – in unserem Fall der Pyrazoliumrest – zur Verlängerung der Amidbindung beitragen.

Auf Grund der Beteiligung der im vorigen angegebenen Resonanzformel (I) sind erwartungsgemäss die formalen C–O-Einfachbindungslängen der Estergruppierungen unterschiedlich: C(7)–O(4)- und C(6)–O(2)-Mittelwert: 1,320 Å gegen O(2)–C(8)- und O(4)–C(9)-Mittelwert: 1,477 Å. – Die Differenz zwischen den beiden O–CH₃-Bindungen von *ca* 0,04 Å scheint auf einen Schwingungseffekt (Fehlordnung) zurückzuführen zu sein. – Wegen des Doppelbindungsanteils der C–O-Bindung zum Säureteil des Carbonsäureesters ist diese C–O-Bindung immer deutlich kürzer als die C–O-Bindung zum Alkoholteil. Ein weiterer Grund für die Bindungslängendifferenz liegt in der unterschiedlichen Hybridisierung der Kohlenstoffe; der Carboxylkohlenstoff ist *sp*²- der Kohlenstoff des Alkoholteils dagegen *sp*³-hybridisiert.

Kristallstruktur

Fig. 4 zeigt die Packung der Kationen und Anionen in einer stereoskopischen Darstellung. Wie bereits ausgeführt, gehen von den Wasserstoffen der beiden >N–H-Gruppen eines Kations Wasserstoffbrücken zu zwei Bromidanionen aus. Dadurch werden die einzelnen Kationen und Anionen entlang einer zweizähligen Schraubenachse parallel zu *b* zu Säulen verknüpft. Die Fragmente der Säulen werden durch die zweizählige Schraubenachse ineinander übergeführt.

In Fig. 4 sind die Wasserstoffbrücken für eine Säule gestrichelt eingezeichnet. Während die Säulen in sich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, treten sie untereinander nur über van der Waals-Kontakte in Wechselwirkung. Tabelle 6 enthält eine Aufstellung der kürzesten zwischenmolekularen Kontaktabstände. Eindeutig kürzer als die Summe der van der Waals-Radien sind die, die Wasser-

Tabelle 6. *Kürzeste zwischenmolekulare Abstände*

Es sind alle Abstände aufgeführt, die \leq der Summe der van der Waals-Radien +0,3 Å sind; Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle. Das erste Atom liegt in der allgemeinen Punktlage *x, y, z*; für das zweite Atom ist die jeweilige Punktlage angegeben. Die in der ersten Spalte in Klammern angegebenen Werte sind die Summen der entsprechenden angenommenen van der Waals-Radien (H: 1,20 Å, O: 1,40 Å, C: 1,50 Å, Br⁻: 1,95 Å, N: 1,50 Å) (vgl. Pauling, 1960).

H···H (2,40 Å)	H(93)···H(42) H(91)···H(83) H(92)···H(81) H(92)···H(42)	($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $1+z$) ($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $1+z$) (x , y , $1+z$) ($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $1+z$)	2,43 (-) 2,44 (16) 2,54 (10) 2,70 (-)
O···H (2,60 Å)	O(1)···H(53) O(3)···H(43) O(3)···H(83) O(4)···H(82)	($-x$, $-y$, $-z$) ($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, z) ($\frac{1}{2}-x$, $-\frac{1}{2}+y$, $-z$) (x , y , $1+z$)	2,51 (5) 2,75 (7) 2,77 (9) 2,80 (-)
C···H (2,70 Å)	C(9)···H(42) C(8)···H(92)	($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, z) (x , y , $-1+z$)	2,86 (-) 2,93 (7)
Br···H (3,15 Å)	Br·····H(N3) Br·····H(N4) Br·····H(81) Br·····H(52) Br·····H(C2) Br·····H(41)	($\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $-z$) (x , y , z) (x , y , $1+z$) ($\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $1-z$) ($\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, z) (x , y , z)	2,35 (4) 2,49 (4) 2,87 (9) 3,02 (5) 3,03 (5) 3,18 (8)
Br···N (3,45 Å)	Br·····N(3) Br·····N(4) Br·····N(1)	($\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $-z$) (x , y , z) (x , y , z)	3,244 (4) 3,252 (3) 3,724 (3)

stoffbrücken charakterisierenden, schon diskutierten H···Br- und N···Br-Abstände. Weitere relativ kurze Kontaktabstände sind O(1)···H(53), Br···H(81), Br···H(52) und Br···H(C2), welche zwischen den Säulen lokalisiert sind.

Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch Gewährung eines Forschungspendiums an einen von uns (F.P.) unterstützt.

Literatur

- ANDERSON, M. R., BROWN, I. D. & VILMINOT, S. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2625–2627.
 ANDERSON, M. R., VILMINOT, S. & BROWN, I. D. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2961–2962.
 BORDNER, J. & DICKERSON, R. E. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1618–1622.
 BRACHER, B. H. & SMALL, R. W. H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 410–418.
 GANIS, P., AVITABILE, G., MIGDAL, S. & GOODMAN, M. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3328–3331.
 GIEREN, A., HOPPE, W. & FLEISCHMANN, K. (1973). *Angew. Chem.* 85, 308–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* 12, 322.
 GIEREN, A., PERTLIK, F. & SOMMER, S. (1974). *Tetrahedron Lett.* S. 1987–1990.
 HOPPE, W., GASSMANN, J. & ZECHMEISTER, K. (1970). In *Crystallographic Computing*, herausgegeben von F. R. AHMED, S. 26. Copenhagen: Munksgaard.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JÖNSSON, P.-G. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 536–546.

LA COUR, T. & RASMUSSEN, S. E. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 1845–1854.
 MATTHEWS, B. W., STENKAMP, R. E. & COLMAN, P. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 449–454.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, S. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 SOMMER, S. & GIEREN, A. (1974). *Tetrahedron Lett.* S. 1983–1986.

STEWART, J. M. (1967). X-RAY 67 Program System for X-ray Crystallography. Computer Science Centre, Univ. of Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (1965). S. 20s. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 2440

The High-Pressure Synthesis and Structural Refinement of $\text{Al}_4\text{Co}(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$, an Anhydrous Boron Chondrodite

BY J. J. CAPPONI AND M. MAREZIO

Laboratoire de Rayons X, CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France

(Received 2 January 1975; accepted 7 April 1975)

Single crystals of a synthetic anhydrous chondrodite, $\text{Al}_4\text{Co}(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$, have been prepared by hydrothermal synthesis under high pressure. This compound is a member of a large series of synthetic boron chondrodites, $\text{M}_4^{3+}\text{M}_1^{2+}\text{M}_1^{2+}(\text{BO}_4)_2(\text{OH})_x\text{O}_{2-x}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Ga, Fe}$ and $\text{M}^{2+} = \text{Ni, Co, Mg, Fe}$). It is monoclinic, space group $P2_1/c$ with two molecules in a cell of dimensions $a = 7.221$ (3), $b = 4.371$ (2), $c = 9.534$ (5) Å, and $\beta = 108.45^\circ$. All crystals are twinned by reticular pseudomerohedry. The twinning is controlled by the orthorhombic pseudosymmetry of a superlattice obtained from the monoclinic cell by the matrix 401/010/001. The structure has been refined from single-crystal X-ray data. The least-squares refinement was carried out on 392 twinning-free reflexions which gave an R of 0.020. There are three independent octahedral sites in the chondrodite structure, two fourfold and one twofold. The cation distribution among the three sites was found to be $(\text{Al}_{1.88}\text{Co}_{0.12})$ (1) Al_2 (2) $(\text{Co}_{0.89}\text{Al}_{0.11})$ (3) $(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$. The average interatomic distances are: $\text{Al}(1)\text{—O}$ 1.944, $\text{Al}(2)\text{—O}$ 1.911, Co—O 2.064, B—O 1.493 Å.

Introduction

The structure of the mineral chondrodite, $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_{0.7}\text{F}_{1.3}$, consists of a distorted close-packed network of oxygen and fluorine atoms where the Mg and Si cations occupy half of the octahedral and $\frac{1}{10}$ of the tetrahedral sites, respectively. The structure is monoclinic, space group $P2_1/c$ with two molecular formulae per unit cell of dimensions: $a = 7.840$, $b = 4.728$, $c = 10.254$ Å and $\beta = 109.06^\circ$ (Gibbs, Ribbe & Anderson, 1970).

It has been shown that one can synthesize chondrodite-type compounds in which the boron atoms substitute for the silicon atoms, a large percentage of the divalent atoms are replaced by trivalent ones and consequently all or part of the hydroxyls and fluorine atoms are replaced by oxygen atoms (Capponi, Chenavas & Joubert, 1975). The general formula of this series of compounds should probably be written as $\text{M}_4^{3+}\text{M}_1^{2+}\text{M}_1^{2+}(\text{BO}_4)_2(\text{OH})_x\text{O}_{2-x}$. Since all the boron atoms have a fourfold coordination, these compounds should be synthesized under high pressure.

This paper reports the single-crystal synthesis and the structural refinement of one member of the series, the anhydrous chondrodite $\text{Al}_4\text{Co}(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$.

Experimental

Single crystals of $\text{Al}_4\text{Co}(\text{BO}_4)_2\text{O}_2$ were obtained by hydrothermal synthesis under high pressure. A mixture

of $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + 3\text{H}_3\text{BO}_3$ and a few drops of water were subjected to 20 kbar and 1100°C in a 20 mm Belt-X apparatus. An excess of H_3BO_3 with respect to the stoichiometric proportion was used to compensate for the H_3BO_3 dissolved by the water. After one hour at 20 kbar and 1100°C , the temperature was lowered slowly (50°h^{-1}) to 1050°C and then the furnace power was turned off. The assembly was allowed to cool to room temperature and the pressure was released. The sample container was broken open, immersed in water, and transparent orange needle-like crystals were obtained. In general they were about 0.5 mm long and 0.1 mm in diameter.

Weissenberg photographs taken with Cu $K\alpha$ radiation confirmed the space group $P2_1/c$ as systematic absences were observed among the $h0l$ reflexions for $l = 2n + 1$ and among the $0k0$ for $k = 2n + 1$. The lattice parameters reported in Table 1 were obtained from a powder pattern taken with a Guinier focusing camera and Fe $K\alpha$ radiation. The value of the normalized cell volume $V' = c \times b \times d_{100}/N = V/n = 57.1$ Å³ (n being the period of the octahedral chains which is 5 for the chondrodite compounds) led us to the formula

Table 1. Cell constants

$a = 7.221$ (3) Å	$Z = 2$
$b = 4.371$ (2)	$V = 285.45$ Å ³
$c = 9.534$ (5)	$V' = V/5 = 57.09$ Å ³
$\beta = 108.45^\circ$	