

Strukturverfeinerung von Brommalonaldehyd, $C_3H_3BrO_2$

VON RUDOLF ALLMANN UND ALI KUTOGLU

Fachbereich Geowissenschaften, Philipps-Universität, D355 Marburg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 24. Februar 1975; angenommen am 15. Juni 1975)

Abstract. Brommalonaldehyde, $C_3H_3BrO_2$, crystallizes in the orthorhombic space group $Cmc2_1$ with $a=6.490$ (4), $b=10.830$ (6), $c=6.392$ (3) Å, $V=449.3$ Å³, $M=150.96$, $Z=4$, $D_m=2.22$ (1), $D_x=2.23$ g cm⁻³. Clear platy crystals [along (010)] were crystallized from acetonitrile (m.p. $\sim 140^\circ$) by Dr K. Halbritter, Marburg, and exhibit an extremely good cleavage along (100). The molecules are in their enolic form and are planar by crystal symmetry. They are held together by strong hydrogen bonds $O(1)H \cdots O(2)$ of 2.61 Å. With 281 reflexions the structure was refined to $R=3.2\%$.

Einleitung. Die Struktur von Brommalonaldehyd wurde von Aurivillius & Lundgren (1955) bestimmt und (Lundgren & Aurivillius, 1964) verfeinert. Für 132 beobachtete Reflexe betrug der R -Wert 15,5%. Wegen der unwahrscheinlichen Atomabstände und falsch publizierten Koordinaten für die Sauerstoffatome war jedoch eine Strukturverfeinerung wünschenswert. Als einfaches Beispiel für die Schweratommethode wurde deshalb diese Struktur als Übungsaufgabe für einen Strukturbestimmungskurs im Sommer 1974 ausgewählt.

281 unabhängige Reflexe wurden auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 gemessen (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator $\theta_{max}=25^\circ$, $\omega/2\theta$ -scan), davon lagen nur neun an der unteren Beobachtungsgrenze. hkl -Reflexe mit $h+k=2n+1$ und $h0l$ -Reflexe mit $l=2n+1$ waren systematisch ausgelöscht. Der Kristall hatte ungefähr folgende Abmessung: $0,2 \times 0,2 \times 0,5$ mm. Im Verlauf der Messung sank die Intensität der Referenzreflexe um 8%. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur ($\mu=95,1$ cm⁻¹). Die Intensitäten symmetriergleicher Reflexe unterschieden sich maximal um 10%. Da die Bromatome allein der Raumgruppe $Cmcm$ genügen (4Br in $0, y, \frac{1}{4}$), wurde zunächst in dieser Raumgruppe gerechnet [$\rho(\text{Br})=0,097$ aus $\rho(y)$ mit den acht $0k0$ -Reflexen]. Wegen dieser höheren Symmetrie waren in der anschließenden drei-dimensionalen Δ -Fouriersynthese alle übrigen Atome doppelt vorhanden, gespiegelt an der Ebene $xy\frac{1}{4}$. Ein Satz von C- und O-Atomen wurde entsprechend der Raumgruppensymmetrie $Cmc2_1$ ausgesucht. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für Br und isotropen für C und O liess sich dieser Vorschlag auf $R=3,2\%$ verfeinern (alle Gewichte=1 gesetzt, kein Reflex als unbeobachtet angenommen; mit Br allein: $R=18,0\%$). Eine Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für C und O

Tabelle 1. Gefundene Atomparameter für Brommalonaldehyd

$\bar{\sigma}(xyz)$ ist die über die beiden variierten Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung in 10^{-3} Å. Die B -Werte (in Å²) beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*2B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots)].$$

	x	y	z	$\bar{\sigma}(xyz)$	B
Br	0,09814 (8)	0,25	1	1×10^{-3} Å	(3,20) Å ²
C(1)	0,02818 (9)	0,5688 (15)	10		2,57 (18)
C(2)	0,2586 (9)	0,3566 (16)	10		2,60 (17)
C(3)	0,3610 (8)	0,2283 (29)	14		3,28 (20)
O(1)	0,1975 (6)	0,7187 (18)	9		3,85 (17)
O(2)	0,3555 (8)	0,0284 (14)	9		4,30 (18)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br	4,31 (4)	2,86 (3)	2,42 (3)	0	0	-0,59 (6)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturdaten für Brommalonaldehyd

In den Spalten steht k , $10|F_o|$, $10|F_c|$. Für die zentrosymmetrischen $hk0$ -Reflexe sind auch die Vorzeichen von F_c angegeben.

k	F_o	F_c	k	F_o	F_c	k	F_o	F_c	k	F_o	F_c
2	279	-298	2	794	808	1	981	967	2	659	598
4	808	-826	4	878	893	3	483	481	4	518	521
6	595	-667	6	452	446	5	583	602	6	363	371
8	194	-193	8	588	584	7	280	298	8	344	359
10	386	-377	10	88	82	9	342	344	10	55	78
12	130	94	12	284	259	11	278	274	12	199	189
14	115	-95				13	49	48			
16	110	-101									
			1, k, 1			1, k, 2			1, k, 3		
			2, k, 1			2, k, 2			2, k, 3		
			3, k, 1			3, k, 2			3, k, 3		
			4, k, 1			4, k, 2			4, k, 3		
			5, k, 1			5, k, 2			5, k, 3		
			6, k, 1			6, k, 2			6, k, 3		
			7, k, 1			7, k, 2			7, k, 3		
			8, k, 1			8, k, 2			8, k, 3		
			9, k, 1			9, k, 2			9, k, 3		
			10, k, 1			10, k, 2			10, k, 3		
			11, k, 1			11, k, 2			11, k, 3		
			12, k, 1			12, k, 2			12, k, 3		
			13, k, 1			13, k, 2			13, k, 3		
			14, k, 1			14, k, 2			14, k, 3		
			15, k, 1			15, k, 2			15, k, 3		
			16, k, 1			16, k, 2			16, k, 3		
			17, k, 1			17, k, 2			17, k, 3		
			18, k, 1			18, k, 2			18, k, 3		
			19, k, 1			19, k, 2			19, k, 3		
			20, k, 1			20, k, 2			20, k, 3		
			21, k, 1			21, k, 2			21, k, 3		
			22, k, 1			22, k, 2			22, k, 3		
			23, k, 1			23, k, 2			23, k, 3		
			24, k, 1			24, k, 2			24, k, 3		
			25, k, 1			25, k, 2			25, k, 3		
			26, k, 1			26, k, 2			26, k, 3		
			27, k, 1			27, k, 2			27, k, 3		
			28, k, 1			28, k, 2			28, k, 3		
			29, k, 1			29, k, 2			29, k, 3		
			30, k, 1			30, k, 2			30, k, 3		
			31, k, 1			31, k, 2			31, k, 3		
			32, k, 1			32, k, 2			32, k, 3		
			33, k, 1			33, k, 2			33, k, 3		
			34, k, 1			34, k, 2			34, k, 3		
			35, k, 1			35, k, 2			35, k, 3		
			36, k, 1			36, k, 2			36, k, 3		
			37, k, 1			37, k, 2			37, k, 3		
			38, k, 1			38, k, 2			38, k, 3		
			39, k, 1			39, k, 2			39, k, 3		
			40, k, 1			40, k, 2			40, k, 3		
			41, k, 1			41, k, 2			41, k, 3		
			42, k, 1			42, k, 2			42, k, 3		
			43, k, 1			43, k, 2			43, k, 3		
			44, k, 1			44, k, 2			44, k, 3		
			45, k, 1			45, k, 2			45, k, 3		
			46, k, 1			46, k, 2			46, k, 3		
			47, k, 1			47, k, 2			47, k, 3		
			48, k, 1			48, k, 2			48, k, 3		
			49, k, 1			49, k, 2			49, k, 3		
			50, k, 1			50, k, 2			50, k, 3		
			51, k, 1			51, k, 2			51, k, 3		
			52, k, 1			52, k, 2			52, k, 3		
			53, k, 1			53, k, 2			53, k, 3		
			54, k, 1			54, k, 2			54, k, 3		
			55, k, 1			55, k, 2			55, k, 3		
			56, k, 1			56, k, 2			56, k, 3		
			57, k, 1			57, k, 2			57, k, 3		
			58, k, 1			58, k, 2			58, k, 3		
			59, k, 1			59, k, 2			59, k, 3		
			60, k, 1			60, k, 2			60, k, 3		

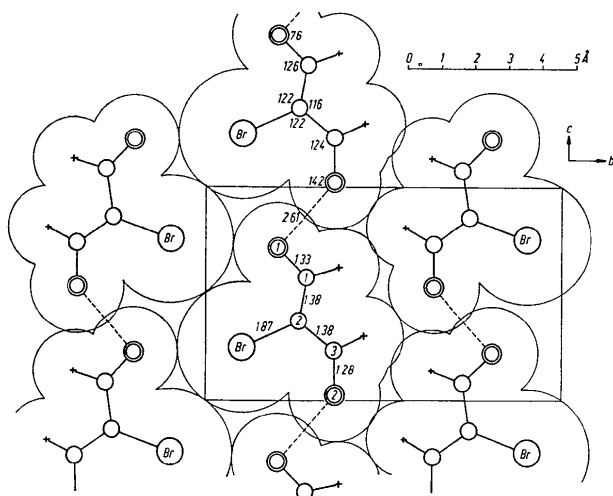


Fig. 1. Bindungslängen in Å (unten), Bindungswinkel in grad (oben) und Packung der Brommalonaldehyd-moleküle in der Ebene Oyz . Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

ergab keine weitere Senkung des R -Wertes. Ebenso ergab die Einführung von H-Atomen in berechneten Lagen keine Verbesserung. Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet Br, O und C nach Fukamachi (1971), H_{bond} nach Stewart, Davidson & Simpson (1955). Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 1, Strukturparameter in Tabelle 2 aufgeführt.

Diskussion. Die gefundenen Atomabstände (siehe Tabelle 3) und Winkel (siehe Fig. 1) stimmen gut mit den Werten für Hydroxylmalonaldehyd, $C_3H_4O_3$, überein, das ebenfalls in der *trans*-enol-Form vorliegt (Semmingsen, 1974). Der kurze $O(1)-H \cdots O(2)$ -Abstand von 2,61 Å spricht für eine starke aber noch unsymmetrische Wasserstoffbrücke (Hamilton & Ibers, 1968). Die Stärke der Nebenbindung $H(1) \cdots O(2)$ lässt sich nach Lippincott & Schroeder (1955) zu 0,25 abschätzen. Die Bindungsordnung n im Molekül sollten dementsprechend alternieren: $O(1)-C(1)=1,25$, $C(1)-C(2)=1,75$, $C(2)-C(3)=1,25$ und $C(3)-O(2)=1,75$ v.u. (valence units), woraus sich die erwarteten Abstände in Tabelle 3 ergeben (Allmann, 1975). Wegen der Anwesenheit von Br sind vor allem die C-C-Abstände noch recht ungenau, in der ähnlichen Struktur von

(II) stimmen aber die gefundenen Abstände gut mit den erwarteten überein, so dass auch im Brommalonaldehyd die tatsächlichen Abstände besser als in Tabelle 3 mit den erwarteten Werten übereinstimmen werden.

Tabelle 3. Atomabstände in Å in Brommalonaldehyd (I, diese Arbeit) und Hydroxylmalonaldehyd (II, Semmingsen, 1974)

	I		II	
	ge- funden	er- wartet	un- korr.	korri- giert
C(1)–C(2)	1,38 (1)	1,36	1,352 (2)	1,356
C(2)–C(3)	1,38 (1)	1,43	1,414 (2)	1,423
C(1)–O(1)	1,33 (1)	1,34	1,322 (2)	1,327
C(3)–O(2)	1,28 (1)	1,25	1,241 (2)	1,244
C(2)–Br(OH)	1,87 (1)		1,351 (2)	1,360
O(1)–H \cdots O(2)	2,61 (1)		2,635 (2)	

In den Spiegelebenen parallel (100) sind die Moleküle dicht gepackt (siehe Fig. 1, $Br-Br'=3,838$ Å). Zwischen den Ebenen (Ebenenabstand $a/2=3,245$ Å) sind alle Atomabstände grösser oder gleich den van der Waals'schen Abständen (kürzeste Atomabstände zwischen den Schichten: $Br-C(1')=3,68$, $C(1)-O(2')=3,58$, $C(2)-O(1')=3,40$ und $C(3)-O(1')=3,31$ Å). Dies erklärt auch die gefundene, äusserst gute Spaltbarkeit parallel (100).

Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, herausgegeben von S. PATAI. New York: Interscience.
- AURIVILLIUS, B. & LUNDGREN, G. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 912–16.
- FUKAMACHI, T. (1971). Tech. Rep. B12, Inst. Solid State Phys., Tokyo.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, S. 52. New York: Benjamin.
- LIPPINCOTT, E. R. & SCHROEDER, R. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1099–1106.
- LUNDGREN, G. & AURIVILLIUS, B. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 1642–52.
- SEMMINGSSEN, D. (1974). *Acta Chem. Scand.* **B28**, 141–46.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–87.