

- LAKSHMINARAYANAN, A. V., SASISEKHARAN, V. & RAMACHANDRAN, G. N. (1967). *Conformation of Biopolymers*, Vol. 1, edited by G. N. RAMACHANDRAN. London: Academic Press.
- LEUNG, Y. C. & MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 17–31.
- MARSH, R. E. & GLUSKER, J. P. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1110–1116.
- ROBERTS, P. J., PETTERSEN, R. C., SHELDRIK, G. M., ISAACS, N. W. & KENNARD, O. (1973). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1978–1984.
- SUNDARALINGAM, M. & PUTKEY, E. F. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 790–800.
- YADAVA, V. S. & PADMANABHAN, V. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 854–858.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1942–1947

Molekül- und Kristallstruktur von 5-(3-Dimethylaminopropyl)-10,11-dihydro-5H-dibenz[*b,f*]azepinhydrobromid (Imipraminhydrobromid). Vergleich mit der Struktur von Imipraminhydrochlorid

VON E. F. PAULUS

Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 800 320, D6230 Frankfurt am Main 80, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 15. Oktober 1976; angenommen am 7. Januar 1978)

Imipramine hydrobromide, $C_{19}H_{24}N_2 \cdot HBr$, crystallizes in the space group $P2_1/c$ with two molecules in the asymmetric unit. The cell constants are quite similar to those of the hydrochloride [Post, Kennard & Horn, *Acta Cryst.* (1975), **B31**, 1008–1013]. The same holds for the other structural parameters, *i.e.* the two structures are isomorphous. The two molecules in the asymmetric unit have different conformations; both are of low energy.

Einführung

Das Hydrochlorid des Imipramins findet als Psychopharmakon Verwendung und ist unter dem Namen Tofranil im Handel. Es hat eine antidepressive Wirkung. Zum ersten Mal wurde die Verbindung 1954 beschrieben (Schindler & Häfliger, 1954). Jetzt liegt davon eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse vor (Post, Kennard & Horn, 1975). Dies ist der Anlass, unsere schon 1971 durchgeführte Röntgeneinkristallstrukturanalyse am Imipraminhydrobromid zu veröffentlichen.

Experimentelle Daten und Lösung des Strukturproblems

Gut ausgebildete Kristalle des Hydrobromids wurden uns von der Firma Roussel Uclaf zur Verfügung gestellt. Ein Einkristall ($0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm), eingeschmolzen in ein Markröhrchen, diente zur Ermittlung der Zellkonstanten (Tabelle 1) auf einer Präzessionskamera (Cu- $K\alpha$ -Strahlung). Die systematischen Auslöschungen ($0k0$ mit $k = 2n + 1$; $h0l$ mit $l = 2n + 1$) legten eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ fest. Da die Elementarzelle acht

Formeleinheiten enthält, müssen sich zwei Moleküle $C_{19}H_{23}BrN_2$ in der asymmetrischen Einheit befinden.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem rechnergesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer vermessen [Fünfwertmessung (Hoppe, 1965); Cu- $K\alpha$ -Strahlung; $\theta_{\max} = 70^\circ$; 4870 Messungen: 4420 mit einem relativen prozentualen Fehler $r < 15$, 3204 mit $r < 5$ und 2434 mit $r < 3$].

Zuerst wurde versucht, das Strukturproblem mit der Schweratommethode zu lösen. Die beiden kristallo-

Tabelle 1. Kristallographische Daten vom Imipraminhydrobromid (I) bzw. -chlorid (II)

	(I)	(II)
Summenformel	$C_{19}H_{23}BrN_2$	$C_{19}H_{23}ClN_2$
Molekulargewicht	361,3	316,9
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> (Å)	11,51 (1)	11,303 (3)
<i>b</i> (Å)	29,26 (3)	29,227 (8)
<i>c</i> (Å)	14,62 (2)	14,282 (3)
β (°)	131,0 (1)	130,91 (1)
Zellvolumen (Å ³)	3716	3565,7
Zahl der Moleküle in der Elementarzelle	8	8
D_x (g cm ⁻³)	1,29	1,18

Tabelle 2. *Atomkoordinaten* ($\times 10^4$, in Einheiten der Zellkonstanten) von *Imipraminhydrobromid*

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

	Molekül A			Molekül B		
	x	y	z	x	y	z
C(1)	7893 (17)	-1324 (5)	1278 (12)	6160 (12)	6290 (5)	-525 (10)
C(2)	7658 (22)	-1458 (6)	245 (13)	5322 (14)	6468 (6)	-1726 (12)
C(3)	8942 (29)	-1653 (6)	410 (17)	4994 (16)	6946 (7)	-1931 (14)
C(4)	10358 (24)	-1709 (6)	1553 (17)	5440 (17)	7231 (6)	-1010 (16)
C(5)	12264 (17)	-1650 (5)	3811 (15)	6537 (20)	7437 (6)	1034 (17)
C(6)	12726 (15)	-1386 (5)	4885 (13)	7273 (18)	7312 (5)	2283 (14)
C(7)	12632 (15)	-1835 (5)	6352 (12)	10200 (18)	7281 (5)	3820 (12)
C(8)	11845 (18)	-2007 (5)	6699 (12)	11590 (18)	7042 (5)	4402 (12)
C(9)	10267 (17)	-1932 (5)	5968 (12)	11576 (15)	6588 (5)	4133 (11)
C(10)	9481 (13)	-1676 (4)	4864 (10)	10145 (14)	6370 (4)	3167 (10)
C(11)	10273 (12)	-1504 (3)	4510 (9)	8773 (13)	6622 (3)	2567 (9)
C(12)	11896 (13)	-1575 (4)	5270 (11)	8793 (15)	7063 (4)	2898 (10)
C(13)	10641 (18)	-1572 (4)	2618 (14)	6213 (14)	7068 (5)	158 (12)
C(14)	9371 (15)	-1381 (4)	2472 (11)	6554 (12)	6599 (4)	383 (10)
C(15)	8333 (12)	-917 (3)	3216 (9)	7204 (13)	5913 (3)	1625 (9)
C(16)	8443 (11)	-457 (4)	2818 (10)	7572 (16)	5779 (4)	2818 (10)
C(17)	7205 (11)	-141 (4)	2595 (9)	6969 (15)	5302 (4)	2720 (11)
C(18)	5944 (13)	621 (4)	1906 (11)	9268 (14)	4809 (7)	3421 (12)
C(19)	8768 (12)	584 (4)	3394 (10)	6718 (14)	4485 (4)	2201 (11)
N(1)	9500 (10)	-1232 (3)	3454 (8)	7326 (10)	6408 (3)	1582 (8)
N(2)	7324 (9)	342 (3)	2317 (7)	7599 (9)	4923 (3)	2458 (7)
Br	7043 (1)	380 (1)	11 (1)	7276 (1)	4931 (1)	117 (1)

graphisch verschiedenen Bromatome liegen jedoch so nahe an speziellen Positionen, dass sie nur das Vorzeichen von etwa einem Viertel aller Struktur-faktoren festlegen konnten (Reflexe mit $k = 2n$ und $l = 2n$).

Wir wandten uns deshalb den Methoden der direkten Phasenbestimmung zu (Germain, Main & Woolfson, 1970; Germain & Woolfson, 1968). Um den übergrossen Einfluss der Bromatome zu Reflexen der oben erwähnten Paritätsgruppen zu kompensieren, wählten wir für jede Paritätsgruppe die gleiche Anzahl der jeweils grössten normalisierten Struktur-faktoren aus. Das Vorzeichenproblem selbst wurde dann mit dem Programm *LSAM* (Main, Woolfson & Germain, 1969) gelöst. Der Vorzeichensatz, der den dort angegebenen Kriterien (figures of merit) am besten entsprach, ergab eine Fouriersynthese der Elektronendichte, die sich mit der in Tabelle 2 angegebenen Lösung des Strukturproblems deuten liess. Zur vollständigen Aufklärung der Molekülstruktur waren noch fünf weitere sukzessive Fouriersynthesen der Elektronendichte nötig.

Die Strukturparameterverfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Allen Atomen ausser den Wasserstoffatomen, deren Lagen aus programmtechnischen Gründen in die Rechnungen nicht eingesetzt wurden, ordneten wir anisotrope Temperaturfaktoren zu. Es erwies sich bei der Parameterverfeinerung als am günstigsten, alle Struktur-faktoren mit dem gleichen Gewicht zu versehen. Im letzten Zyklus der Parameterverfeinerung war die grösste Änderung eines Strukturparameters

Tabelle 3. *Bindungslängen* (Å) für *Imipraminhydrobromid*

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

	Molekül A	Molekül B
C(1)–C(2)	1,405 (17)	1,435 (16)
C(1)–C(14)	1,440 (17)	1,413 (16)
C(2)–C(3)	1,447 (24)	1,427 (22)
C(3)–C(4)	1,380 (24)	1,365 (23)
C(4)–C(13)	1,424 (19)	1,393 (19)
C(13)–C(14)	1,444 (16)	1,405 (16)
C(5)–C(13)	1,520 (19)	1,521 (21)
C(5)–C(6)	1,500 (19)	1,468 (22)
C(6)–C(12)	1,498 (16)	1,528 (18)
C(12)–C(7)	1,428 (17)	1,408 (16)
C(7)–C(8)	1,392 (19)	1,410 (19)
C(8)–C(9)	1,394 (18)	1,383 (18)
C(9)–C(10)	1,439 (15)	1,436 (16)
C(10)–C(11)	1,403 (14)	1,410 (15)
C(11)–C(12)	1,430 (14)	1,375 (14)
C(11)–N(1)	1,418 (12)	1,446 (12)
C(14)–N(1)	1,412 (13)	1,460 (13)
C(15)–N(1)	1,469 (12)	1,462 (12)
C(15)–C(16)	1,502 (14)	1,551 (13)
C(16)–C(17)	1,542 (13)	1,524 (15)
C(17)–N(2)	1,502 (13)	1,505 (14)
N(2)–C(18)	1,516 (12)	1,495 (14)
N(2)–C(19)	1,520 (12)	1,519 (14)
N(2)H...Br	3,171 (8)	3,191 (8)

kleiner als 10% der jeweiligen Standardabweichung, so dass die Verfeinerung als abgeschlossen betrachtet werden konnte. Der *R*-Wert ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \times 100\%$) lag mit den Messdaten bis zu *r*

< 15% bei 7,9%.* Die Atomformfaktoren zusammen mit den Korrekturen für anomale Dispersion wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Einer abschliessenden Differenzfouriersynthese der Elektronendichte konnten die Lagen der Wasserstoffatome bis auf diejenigen von H(2), Molekül A, und von H(192), Molekül B, entnommen werden. Die Berechnungen erfolgten auf einer IBM 360/40 G und einer Siemens 4004/151 mit einem gemeinsam mit D. Kobelt (Hoechst AG) entwickelten Programmsystem.

* Die Listen der Strukturamplituden sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33340: 36 pp.) hinterlegt. Ausserdem finden sich hier die Tabellen 2, 3, 4 und 6 in erweiterter Form, wobei jeweils den Werten des Hydrobromids diejenigen des Hydrochlorids gegenübergestellt sind. Es sind weiterhin die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und die Koordinaten der Wasserstoffatome von beiden Verbindungen in jeweils einer gemeinsamen Tabelle hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 4. Bindungswinkel ($^{\circ}$) für Imipraminhydrobromid

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

	Molekül A	Molekül B
C(14)–C(1)–C(2)	120,8 (14)	117,5 (13)
C(1)–C(2)–C(3)	118,4 (15)	119,0 (15)
C(2)–C(3)–C(4)	121,0 (14)	121,0 (14)
C(3)–C(4)–C(13)	122,1 (15)	121,7 (16)
C(13)–C(5)–C(6)	116,6 (11)	119,6 (14)
C(5)–C(6)–C(12)	109,2 (11)	110,8 (13)
C(12)–C(7)–C(8)	122,8 (12)	119,4 (12)
C(7)–C(8)–C(9)	119,7 (12)	120,6 (13)
C(8)–C(9)–C(10)	119,2 (12)	119,8 (13)
C(9)–C(10)–C(11)	121,2 (11)	118,3 (11)
C(10)–C(11)–C(12)	119,7 (10)	121,2 (11)
C(10)–C(11)–N(1)	120,5 (9)	118,8 (9)
C(12)–C(11)–N(1)	119,7 (9)	119,9 (10)
C(6)–C(12)–C(7)	123,5 (12)	120,1 (12)
C(6)–C(12)–C(11)	119,0 (11)	119,5 (12)
C(7)–C(12)–C(11)	117,5 (11)	120,4 (12)
C(4)–C(13)–C(5)	116,0 (13)	113,4 (15)
C(4)–C(13)–C(14)	117,7 (14)	118,4 (15)
C(5)–C(13)–C(14)	126,3 (12)	128,2 (13)
C(1)–C(14)–C(13)	120,0 (11)	122,5 (12)
C(1)–C(14)–N(1)	116,7 (10)	116,8 (10)
C(13)–C(14)–N(1)	123,3 (12)	120,8 (12)
C(11)–N(1)–C(14)	120,3 (9)	115,2 (8)
C(11)–N(1)–C(15)	115,8 (8)	117,8 (9)
C(14)–N(1)–C(15)	118,9 (9)	115,6 (9)
N(1)–C(15)–C(16)	110,9 (8)	109,6 (9)
C(15)–C(16)–C(17)	108,6 (8)	110,7 (9)
C(16)–C(17)–N(2)	112,8 (8)	115,7 (10)
C(17)–N(2)–C(18)	110,9 (8)	117,4 (10)
C(17)–N(2)–C(19)	113,0 (8)	109,2 (9)
C(18)–N(2)–C(19)	108,0 (8)	106,3 (10)
C(17)–N(2)H...Br	110,9 (5)	122,1 (6)
C(18)–N(2)H...Br	102,1 (6)	100,7 (7)
C(19)–N(2)H...Br	111,4 (6)	98,7 (6)

Diskussion

Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 bis 6 und in den Fig. 1 bis 2 zusammengefasst. In der asymmetrischen Einheit befinden sich die beiden Moleküle A und B.

Es interessierte vor allem die Konformation der Dimethylaminopropylgruppe, da das Dihydrodibenzazepinsystem in seiner Konformation eine nur geringe Variationsmöglichkeit besitzt, wenn man ausser acht lässt, dass die Dimethylenbrücke durch die Ringebene hindurchschwingen kann und in ein energiegleiches Konformer übergeht. Cohen (1971) hatte Berechnungen angestellt, um die Energieinhalte der verschiedenen Konformationen der Dimethylaminopropylgruppe in der freien Base zu ermitteln. Es zeigte sich, dass zwei der sechs bei weitem energieärmsten Konformationen mit den zwei Konformationen des Hydrobromids im Kristallverband übereinstimmen. Der Aminopropylrest ist im Molekül A gestreckt, im Molekül B dagegen etwas gefaltet. Der Unterschied beruht vor allem auf dem Torsionswinkel C(15)–C(16)–C(17)–N(2), der

Tabelle 5. Torsionswinkel ($^{\circ}$) für Imipraminhydrobromid (I) bzw. -chlorid (II)

Der Torsionswinkel $B_1-A_1-A_2-B_2$ ist definiert als der Winkel, den die Projektion des Vektors $A_1 \rightarrow B_1$ auf die zu A_1-A_2 senkrechte Ebene mit der Projektion des Vektors $A_2 \rightarrow B_2$ auf die gleiche Ebene einschliesst.

	Molekül A		Molekül B	
	(I)	(II)	(I)	(II)
C(13)–C(5)–C(6)–C(12)	71,6	70,2	55,1	49,1
C(5)–C(6)–C(12)–C(7)	108,4	108,5	109,0	112,4
C(5)–C(6)–C(12)–C(11)	–69,9	–67,9	–72,6	–69,2
C(6)–C(12)–C(11)–C(10)	–179,4	176,6	–175,7	–174,4
C(6)–C(12)–C(11)–N(1)	–4,3	–5,6	4,4	3,8
C(7)–C(12)–C(11)–C(10)	2,1	0,0	2,7	4,1
C(7)–C(12)–C(11)–N(1)	177,2	177,8	–177,2	–177,7
C(10)–C(11)–N(1)–C(14)	–117,9	–114,5	–111,7	–113,9
C(10)–C(11)–N(1)–C(15)	36,7	39,2	30,1	27,7
C(12)–C(11)–N(1)–C(14)	67,1	67,7	68,2	68,1
C(12)–C(11)–N(1)–C(15)	–138,3	–138,5	–150,0	–150,5
C(11)–N(1)–C(14)–C(1)	136,3	136,2	125,6	122,8
C(11)–N(1)–C(14)–C(13)	–45,4	–44,8	–55,3	–57,9
C(15)–N(1)–C(14)–C(1)	–17,6	–16,9	–17,1	–19,3
C(15)–N(1)–C(14)–C(13)	160,7	162,1	162,1	160,1
N(1)–C(14)–C(13)–C(4)	180,0	–179,6	–178,3	179,9
N(1)–C(14)–C(13)–C(5)	–1,3	0,0	–0,4	–1,9
C(1)–C(14)–C(13)–C(4)	1,7	–0,5	0,9	–0,7
C(1)–C(14)–C(13)–C(5)	–179,6	179,1	178,7	177,6
C(4)–C(13)–C(5)–C(6)	161,9	162,1	176,8	–176,1
C(14)–C(13)–C(5)–C(6)	–19,4	–17,8	–1,1	5,7
C(11)–N(1)–C(15)–C(16)	137,3	137,2	57,1	58,8
C(14)–N(1)–C(15)–C(16)	–67,7	–68,4	–161,3	–159,7
N(1)–C(15)–C(16)–C(17)	–179,5	180,0	161,8	160,5
C(15)–C(16)–C(17)–N(2)	174,0	173,5	59,2	60,9
C(16)–C(17)–N(2)–C(18)	170,8	169,4	67,4	64,2
C(16)–C(17)–N(2)–C(19)	–67,7	–66,7	–171,5	–172,4

Tabelle 6. Gleichungen der Kleinste-Quadrate-Ausgleichsebenen durch die Benzolringe für Imipraminhydrobromid

P , Q , R und S beziehen sich auf die Ebenengleichung $Px + Qy + Rz + S = 0$, wobei x , y und z in Einheiten der Zellkonstanten anzugeben sind. In den Spalten $A(1)$, $A(2)$, $A(3)$, $A(4)$, $A(5)$, $A(6)$, $C(5)$, $C(6)$ und $N(1)$ sind die Abstände in Å der Sechseringatome $A(1)$ bis $A(6)$ und der Siebenringatome $C(5)$, $C(6)$ und $N(1)$ von der Ausgleichsebene aufgeführt. Die beiden Benzolringebenen bilden im Molekül A miteinander einen Winkel von $131,7^\circ$, im Molekül B einen Winkel von $123,1^\circ$.

Ebene		P	Q	R	S	$A(1)$	$A(2)$	$A(3)$	$A(4)$	$A(5)$	$A(6)$	$C(5)$	$C(6)$	$N(1)$
C(1),C(2),C(3), C(4),C(13),C(14)	A	4,634	26,726	-4,522	0,461	0,003	0,002	0,002	-0,011	0,008	-0,005	0,011	0,446	0,010
	B	11,048	4,969	-6,745	-10,271	0,015	-0,014	0,000	0,014	-0,001	-0,010	-0,051	-0,142	-0,060
C(7),C(8),C(9), C(10),C(11),C(12)	A	-2,238	24,782	7,325	2,716	-0,007	-0,003	0,002	0,004	-0,008	0,010	-1,326	0,011	0,069
	B	-7,686	-9,360	13,821	9,382	0,005	-0,035	0,030	-0,001	-0,012	0,017	-1,175	0,101	-0,061

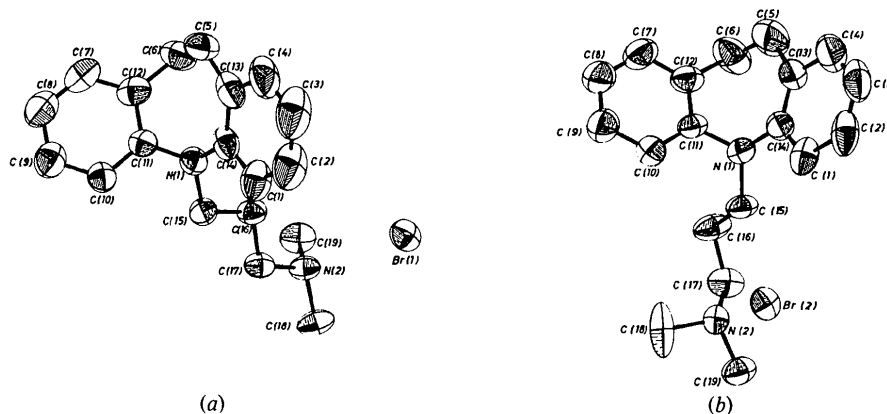


Fig. 1. Imipraminhydrobromid: Atombezeichnungen in den zwei Molekülen unterschiedlicher Konformation (Johnson, 1965): (a) Molekül A , (b) Molekül B .

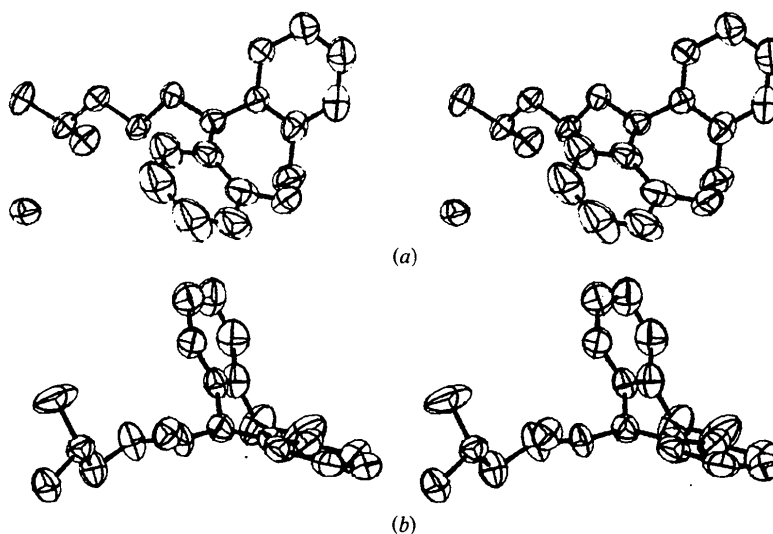


Fig. 2. Imipraminhydrobromid: Stereoskopische Darstellung der zwei Moleküle unterschiedlicher Konformation (Johnson, 1965): (a) Molekül A , (b) Molekül B .

im Molekül A $174,0^\circ$ (*trans*-Konformation) und im Molekül B $59,2^\circ$ (*gauche*-Konformation) beträgt (Tabelle 5). Zum Ausdruck kommt dies auch durch die Atomabstände $N(1)$ – $N(2)$ (4,98 bzw. 4,48 Å).

$N(1)$ stellt das elektronische Bindeglied zwischen den beiden Benzolringen dar und kann über sein freies Elektronenpaar die beiden mesomeren Systeme miteinander verbinden. Dies äussert sich darin, dass

N(1) im Molekül *A* nur 0,19 Å, im Molekül *B* 0,29 Å über seiner Ligandenebene liegt, während die Atome N(2), wo keinerlei Mesomerieeffekte auftreten, 0,47 bzw. 0,46 Å von der Ebene der Atome C(17), C(18) und C(19) entfernt sind. Auch die Bindungslängen (Tabelle 3) sind unterschiedlich. Die N—C-Bindungen im Dihydroazepinring, über die die Verbindung der beiden mesomeren Systeme hergestellt wird, haben im Mittel eine Länge von 1,43 Å, die N(1)—C(15)-Bindung hat eine Länge von 1,47 Å, und die N(2)—C-Bindungen haben eine mittlere Länge von 1,51 Å.

Die groben Umriss der Kristallstruktur hatten sich schon aus der Pattersonsynthese ergeben. Gemäss Tabelle 2 liegen die Bromatome und die zugehörigen Stickstoffatome der Dimethylammoniumpropylgruppen angenähert in zwei Ebenen senkrecht zur *b*-Achse in den Höhen $y = 0$ bzw. 0,5. In diesen Ebenen bilden sich etwa parallel zur *c*-Achse Wasserstoffbrücken N—H...Br aus (N...Br-Abstände: 3,171 bzw. 3,191 Å). Die organischen Molekülreste nehmen den Raum zwischen diesen Ebenen ein, und in *b*-Richtung folgt ein Konformerer der einen Art jeweils auf das der anderen.

Bereits der Tabelle 1 lässt sich entnehmen, dass die hier bestimmte Kristallstruktur des Imipraminhydrobromids mit der von Imipraminhydrochlorid (Post, Kennard & Horn, 1975) isomorph sein sollte. Mit den von Pauling (1964) angegebenen Ionenradien lässt sich berechnen, dass beim formalen Ersatz eines Chloridions gegen ein Bromidion in der vorliegenden Raumgruppe mindestens 50 Å³ Volumen mehr benötigt werden. Die Differenz der Zellvolumina beträgt aber 150 Å³. Dies bedeutet, dass die Bromverbindung einen geringfügig kleineren Packungskoeffizienten (Kitaigorodsky, 1973) besitzen sollte. Die von uns durchgeführten Berechnungen der Packungskoeffizienten (Lüdecke & Paulus, 1977) ergaben für die Bromverbindung einen Wert von 0,680 und für die Chlorverbindung einen Wert von 0,679, wobei wir für die van-der-Waals-Radien die von Pauling (1964) angegebenen Werte benutzten. Beim Bromid nehmen die acht Kationen in der Zelle ein Volumen von 2278 Å³ ein, beim Chlorid sind es 2223 Å³. Zum grösseren Zellvolumen der Bromverbindung trägt also nicht nur das Anion, sondern auch das Molekülkation bei. Man darf aber die Genauigkeit solcher Berechnungen nicht überschätzen, da die Bestimmung der Wasserstofflagen mit einem relativ grossen Fehler behaftet ist. Kitaigorodsky (1973) gibt an, dass die Packungskoeffizienten nur selten kleiner als 0,65 oder grösser als 0,77 seien, wobei diese Werte sicherlich mit davon abhängen, welche van-der-Waals-Radien verwendet werden.

Die Ergebnisse der Strukturanalysen an den beiden Verbindungen sollen nun im einzelnen verglichen werden. In Tabelle 2 sind die Koordinaten des Hydrobromids wiedergegeben. Die Bromidionen zeigen

von allen Atomen die geringsten Unterschiede gegenüber den entsprechenden Atomen im Hydrochlorid. Ihre grösste Verschiebung zeigen sie parallel der *y*-Achse, obwohl sich gerade die Zellkonstanten *b* am ähnlichsten sind. Bei einigen Kohlenstoffatomen ist es vor allem die *x*-Koordinate, die Unterschiede grösser 0,02 zeigt, während die *y*- und auch die *z*-Koordinaten jeweils kaum mehr als um 0,01 voneinander verschieden sind. Bei den Wasserstoffatomen sind die Unterschiede verständlicherweise etwas grösser.

Die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren weisen in beiden Kristallstrukturen ähnliche Trends auf. An keiner Stelle lassen sich Temperaturfaktoren beobachten, aus deren Höhe man auf eine Unordnung irgendwelcher Art rückschliessen könnte. Zumindest bei der Bromidverbindung war es auch an der beim Chlorid zur Diskussion stehenden Stelle C(5)/C(6) möglich, den Wasserstoffatomen Maxima aus einer Differenz-Fouriersynthese der Elektronendichte in chemisch sinnvoller Weise zuzuordnen, so dass hier eine Unordnung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Unterschiede in den Bindungslängen (Tabelle 3) sind nicht zu erwarten. Die doch vorhandenen, in der Nähe der Signifikanzgrenze liegenden Unterschiede z.B. bei C(2)—C(3) lassen keine plausible Deutung zu. Man sollte hierbei nicht ausser acht lassen, dass die Lage eines Kohlenstoffatoms bei Anwesenheit eines Bromatoms nur mit geringerer Genauigkeit bestimmt werden kann als bei der Anwesenheit eines Chloratoms.

Ähnliches wie für Tabelle 3 gilt auch für Tabelle 4. Es fällt auf, dass bei allen vier Molekülen die Bindungswinkel von C(13) besonders weit und jeweils in gleicher Richtung von 120° abweichen, was nicht in gleicher Weise auch für die Bindungswinkel um C(12) gilt. Bereits einem Dreiding-Modell lässt sich entnehmen, dass das Durchschwingen der C(5)—C(6)-Brücke durch die Siebenringebene die zwei energiegleichen Konformere ineinander überführt, die sich dadurch unterscheiden, dass jeweils ein anderer Sechsring in die Ebene der Dimethylenbrücke zu liegen kommt. Dies lässt sich durch die Winkel zum Ausdruck bringen, die von den beiden Benzolringen mit der Ebene C(5), C(6), N(1) gebildet werden: Dem Benzolring C(1)—C(14) kommt ein Winkel von 18,5 bzw. 3,8° im Bromid und ein Winkel von 17,9 bzw. 2,3° im Chlorid zu, während der Benzolring C(7)—C(12) Winkel von 116,3 und 119,6 bzw. 115,8 und 125,1° bildet. Als Folge davon steht das Wasserstoffatom an C(4) bezüglich der Wasserstoffatome an C(5) auf Lücke, was einen kleinen Winkel C(4)—C(13)—C(5) erlaubt, während zwischen dem Wasserstoffatom an C(7) und dem einen Wasserstoff an C(6) eine starke sterische Hinderung eintritt, wenn der Winkel C(7)—C(12)—C(6) zu klein wird.

Die Torsionswinkel (Tabelle 5) sind in beiden Kristallstrukturen sehr ähnlich. Es sind die gleichen

Unterschiede zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit festzustellen. Da dies schon ausführlich diskutiert wurde (Post, Kennard & Horn, 1975), soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Es wurde für nötig befunden, noch mehr Torsionswinkel zu berechnen, als in der erwähnten Arbeit aufgeführt sind.

In Tabelle 6 sind die Kleinste-Quadrate-Ausgleichsebenen durch die Benzolringe charakterisiert. Die Unterschiede in den Koeffizienten der Ebenengleichungen der Bromid- und der Chloridstruktur sind nicht weiter verwunderlich, da ja auch die Zellkonstanten nicht gleich sind. Man beachte aber die in beiden Verbindungen sehr ähnlichen Abstände der Atome von den Ausgleichsebenen.

Hiermit ist gezeigt, dass die beiden Verbindungen isomorph kristallisieren, obwohl sich in der asymmetrischen Einheit jeweils zwei Moleküle mit unterschiedlicher Konformation zusammenfinden müssen.

Literatur

COHEN, N. C. (1971). Persönliche Mitteilung. Centre de Recherches Roussel Uclaf, Romainville, Frankreich.

- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
 HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 484–492.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 201–206, Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794, in leicht geänderter Form. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KITAIGORODSKY, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. New York, London: Academic Press.
 LÜDECKE, H. & PAULUS, E. F. (1977). *Programm zur Berechnung von Packungskoeffizienten*, Hoechst AG, Frankfurt am Main.
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1969). *LSAM, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
 PAULING, L. (1964). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 475. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie.
 POST, M. L., KENNARD, O. & HORN, A. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1008–1013.
 SCHINDLER, W. & HÄFLIGER, F. (1954). *Helv. Chim. Acta*, **37**, 472–483.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1947–1956

Single-Crystal Structures and Electron Density Distributions of Ethane, Ethylene and Acetylene.

I. Single-Crystal X-ray Structure Determinations of Two Modifications of Ethane

BY GERARD J. H. VAN NES AND AAFJE VOS

Laboratorium voor Structuurchemie, Rijksuniversiteit Groningen, Nijenborgh 16, 9747 AG, Groningen, The Netherlands

(Received 7 November 1977; accepted 1 January 1978)

The (plastic) modification of crystalline C_2H_6 at 90 K is cubic, $a = 5.304(2) \text{ \AA}$, space group $Im\bar{3}m$, $Z = 2$. Anisotropic refinement with 23 independent observed reflexions with $\sin \theta/\lambda \leq 0.58 \text{ \AA}^{-1}$ gives $R_w = 0.026$. The modification at 85 K is monoclinic, $a = 4.226(3)$, $b = 5.623(4)$, $c = 5.845(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.41(6)^\circ$, space group $P2_1/n$, $Z = 2$. The crystal used shows twinning about (001) with twinning ratio 4:1. Anisotropic refinement with 610 independent observed reflexions with $\sin \theta/\lambda \leq 0.81 \text{ \AA}^{-1}$ gives $R_w = 0.052$. In the plastic modification the molecules are not randomly distributed around their inversion centres. In the monoclinic modification the C–C direction of the molecule is fixed, $u^2(C) = 0.031 \text{ \AA}^2$, and preferred positions of the H atoms can be distinguished clearly. Both observed structures are essentially different from the hexagonal structure proposed earlier for solid ethane by Mark & Pohland (1925).

1. Introduction

The present paper is part of a series of papers on the determination of the crystal structures and electron density distributions in single crystals of ethane, ethylene and acetylene by X-ray diffraction. In this

article we describe the structure determination of two solid phases of C_2H_6 at temperatures above 85 K. Structure determinations of ethane at lower temperatures (preferably He temperatures), to measure the electron density distributions more accurately, are planned for the near future.