

References

- BRITAIN, R. T., DREW, G. M. & LEVY, G. P. (1982). *Br. J. Pharmacol.* In the press.
- CAILLET, J., CLAVERIE, P. & PULLMAN, B. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2740–2745.
- CARLSTRÖM, D. (1973). *Acta Cryst.* B29, 161–167.
- DUAX, W. L. (1979). *Pharmaceutically Active Small Molecules: Ch. 11 of Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. 6, pp. 261–328. London: The Chemical Society.
- GIESECKE, J. (1979). In *On the Molecular Structures of Dopaminergic Substances*. Stockholm: Tryckeri Balder AB.
- HARTLEY, D., LUNTS, L. H. C., COLLINS, I., HALLETT, P., CLIFTON, J. & WICKS, P. (1982). *J. Med. Chem.* Submitted for publication.
- HEBERT, H. (1979). In *Studies on the Molecular Structure of α - and β -Adrenergic Agents*. Stockholm: Tryckeri Balder AB.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 99. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. of York, England, and Louvain, Belgium.
- MUNRO, G., HUNT, J. H., ROWE, L. R. & EVANS, M. C. (1978). *Chromatographia*, 11, 440–446.
- MURRAY-RUST, P. (1982). In *Molecular Structure and Biological Activity*, edited by W. L. DUAX & J. GRIFFIN. Amsterdam: Elsevier.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1984). C40, 828–830

Pyridin-Bortrifluorid (1/1), C₅H₅N.BF₃

VON KARLHEINZ TÖPEL UND KARL HENSEN

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, D-6000 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

UND JAN WILLEM BATS

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, D-6000 Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 20. September 1982; angenommen am 22. November 1983)

Abstract. $M_r = 146.91$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 17.679$ (5), $b = 5.914$ (1), $c = 14.197$ (3) Å, $\beta = 118.90$ (2)°, $U = 1299.5$ (8) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.502$ (3) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.16$ mm⁻¹, $F(000) = 592$, room temperature. The crystal structure has been refined to $R_w(F) = 0.037$ (956 reflections). The two independent molecules are similar. The boron atoms have a distorted tetrahedral coordination. The B–N bonds are 1.602 (4) and 1.604 (5) Å. The B–F bonds range from 1.330 (4) to 1.362 (3) Å.

Einleitung. Frühere Untersuchungen von BX₃-Additionsverbindungen (X = F, Cl, Br, J) mit tertiären Aminen (Hess, 1969; Clippard, Hanson & Taylor, 1971; Geller & Hoard, 1951) zeigen mit zunehmender Grösse des Halogenatoms einen kleiner werdenden B–N-Abstand, während dieser im C₅H₅N.BF₃ nach Zvonkova (1956) kleiner ist als im C₅H₅N.BCl₃ (Töpel, Hensen & Trömel, 1981; Töpel, 1981). Allerdings wurde bereits in früheren Arbeiten (Eriks, 1963; Töpel *et al.*, 1981) auf Inkonsistenzen in den Daten von Zvonkova (1956) hingewiesen, so dass eine erneute Untersuchung angebracht schien. Die jetzige Strukturanalyse widerspricht dem Ergebnis von Zvonkova (1956).

Experimentelles. Die Verbindung wurde durch Addition von Pyridin zu einer Lösung von BF₃ in Cyclohexan dargestellt. Einkristalle wurden durch Sublimation bei 308 K und $2,7 \times 10^2$ Pa erhalten. Die Verbindung ist hygroskopisch, so dass der untersuchte Einkristall in ein Markröhrchen eingeschmolzen wurde.

Kristall 0,58 (3) × 0,36 (2) × 0,2 (1) mm, Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer (Mo K α -Strahlung, Nb-Filter, θ -2 θ -Abtastung, Messbereich pro Reflex 1,9°, 2,5° ≤ θ ≤ 20°, Referenzreflexe 115, 514, 115). Von den 6540 gemessenen Reflexen bildeten nach einer Profilanalyse (Blessing, Coppens & Becker, 1974) 1186 den vollständigen Datensatz (interne Konsistenz 0,049, definiert als $\sum |I - \bar{I}| / \sum I$) ohne systematisch ausgelöschte (Reflexe). Die Struktur wurde mit 956 Reflexen mit $F_o \geq 1\sigma$ ohne Absorptionskorrektur bestimmt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit dem Programmsystem *MULTAN77* (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977), die Datenreduktion sowie die Strukturverfeinerung mit den Programmen des *XRAY* System (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) mit Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968) für B, C, F, N und Stewart, Davidson & Simpson (1965) für H, $w = 1/\sigma^2$. Die Lagen aller Atome ausser der der Wasserstoffe

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von $C_5H_5N.BF_3$ und die isotropen Temperaturparameter
$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$
 Standardabweichungen in Klammern.

	x	y	z	$U_{\text{äq}}(\text{Å}^2)$
F(11)	1988 (1)	1611 (3)	6685 (1)	0,116 (2)
F(12)	553 (1)	1740 (3)	5800 (1)	0,114 (2)
F(13)	1307 (1)	4352 (3)	5500 (1)	0,125 (2)
B(11)	1284 (2)	2977 (8)	6227 (2)	0,080 (3)
N(11)	1282 (1)	4466 (4)	7170 (1)	0,051 (2)
C(11)	1654 (1)	3745 (5)	8183 (2)	0,061 (3)
C(12)	1610 (1)	4941 (6)	8965 (2)	0,079 (3)
C(13)	1178 (1)	6969 (6)	8715 (2)	0,086 (3)
C(14)	800 (2)	7721 (6)	7670 (2)	0,080 (3)
C(15)	862 (1)	6426 (5)	6920 (2)	0,063 (3)
H(11)	2056 (9)	2478 (35)	8362 (12)	
H(12)	1804 (10)	4317 (38)	9579 (14)	
H(13)	1185 (9)	7712 (39)	9232 (14)	
H(14)	475 (11)	9182 (42)	7371 (15)	
H(15)	551 (10)	6753 (36)	6175 (13)	
F(21)	3083 (1)	4982 (4)	4963 (1)	0,119 (2)
F(22)	3664 (1)	1683 (4)	5740 (1)	0,114 (2)
F(23)	4509 (1)	4627 (4)	5900 (1)	0,112 (2)
B(21)	3753 (2)	3932 (7)	5810 (2)	0,088 (3)
N(21)	3731 (1)	4737 (4)	6874 (1)	0,050 (2)
C(21)	4101 (1)	3449 (5)	7755 (2)	0,063 (3)
C(22)	4092 (1)	4019 (6)	8677 (2)	0,072 (2)
C(23)	3726 (1)	5943 (6)	8734 (2)	0,079 (3)
C(24)	3356 (1)	7297 (5)	7862 (2)	0,080 (3)
C(25)	3363 (2)	6669 (5)	6928 (2)	0,069 (3)
H(21)	4303 (9)	2148 (35)	7614 (12)	
H(22)	4319 (10)	3038 (39)	9234 (14)	
H(23)	3742 (8)	6478 (35)	9342 (13)	
H(24)	3161 (10)	8609 (40)	7878 (14)	
H(25)	3144 (9)	7374 (36)	6317 (13)	

Tabelle 2. Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) von $C_5H_5N.BF_3$

Standardabweichungen in Klammern.

B(11)—F(11)	1,357 (4)	F(11)—B(11)—F(12)	110,5 (3)
—F(12)	1,347 (4)	F(11)—B(11)—F(13)	111,8 (3)
—F(13)	1,330 (4)	F(12)—B(11)—F(13)	111,4 (2)
N(11)	1,604 (5)	N(11)—B(11)—F(11)	107,3 (2)
N(11)—C(11)	1,329 (3)	N(11)—B(11)—F(12)	106,6 (2)
—C(15)	1,329 (4)	N(11)—B(11)—F(13)	109,0 (3)
C(11)—C(12)	1,351 (4)	C(11)—N(11)—C(15)	119,3 (2)
C(12)—C(13)	1,373 (5)	N(11)—C(11)—C(12)	121,7 (3)
C(13)—C(14)	1,374 (4)	C(11)—C(12)—C(13)	119,4 (2)
C(14)—C(15)	1,358 (5)	C(12)—C(13)—C(14)	118,8 (3)
C(11)—H(11)	0,98 (2)	C(13)—C(14)—C(15)	118,9 (3)
C(12)—H(12)	0,85 (2)	C(14)—C(15)—N(11)	121,9 (2)
C(13)—H(13)	0,85 (2)	B(11)—N(11)—C(11)	121,8 (3)
C(14)—H(14)	1,01 (2)	B(11)—N(11)—C(15)	118,8 (2)
C(15)—H(15)	0,95 (2)		
B(21)—F(21)	1,362 (3)	F(21)—B(21)—F(22)	111,6 (2)
B(21)—F(22)	1,337 (5)	F(21)—B(21)—F(23)	110,2 (3)
—F(23)	1,345 (4)	F(22)—B(21)—F(23)	112,7 (3)
N(21)	1,602 (4)	N(21)—B(21)—F(21)	106,8 (3)
N(21)—C(21)	1,334 (3)	N(21)—B(21)—F(22)	108,1 (3)
—C(25)	1,335 (4)	N(21)—B(21)—F(23)	107,2 (2)
C(21)—C(22)	1,359 (4)	C(25)—N(21)—C(21)	117,8 (2)
C(22)—C(23)	1,331 (5)	N(21)—C(21)—C(22)	122,1 (3)
C(23)—C(24)	1,349 (4)	C(21)—C(22)—C(23)	120,2 (3)
C(24)—C(25)	1,382 (5)	C(22)—C(23)—C(24)	119,1 (3)
C(21)—H(21)	0,91 (2)	C(23)—C(24)—C(25)	119,7 (3)
C(22)—H(22)	0,90 (2)	C(24)—C(25)—N(21)	121,0 (2)
C(23)—H(23)	0,91 (2)	B(21)—N(21)—C(21)	119,3 (2)
C(24)—H(24)	0,85 (2)	B(21)—N(21)—C(25)	122,9 (2)
C(25)—H(25)	0,87 (2)		

ergaben sich aus den direkten Methoden, die der Wasserstoffe konnten aus Fouriersynthesen ermittelt werden. Nach den abschliessenden Verfeinerungszyklen [$\sum w(\Delta F)^2$ minimalisiert] resultierte $R_w(F) = 0,037$ und $S = 1,84$. Dabei wurden die Wasserstoffpositionen und

anisotrope Temperaturfaktoren (für alle Atome ausser H) mit einbezogen. Jedem Wasserstoffatom wurde der isotrope Temperaturfaktor des Kohlenstoffatoms zugeordnet, an das es gebunden war. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,02$.*

Diskussion. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 2, zusammengestellt. Eine Darstellung der Molekülstruktur zeigt Fig. 1 (Johnson, 1965).

Die Kristallstruktur von $C_5H_5N.BF_3$ weist innerhalb der Messgenauigkeit einen planaren Pyridinring auf. Die Ringatome weichen im Mittel 0,003 (4) Å von der Ringebene ab. Bor ist – im Gegensatz zum trigonalplanaren BF_3 (Kuchitsu & Konaka, 1966) – annähernd tetraedrisch koordiniert. Die B–F-Bindungen sind im Mittel im $C_5H_5N.BF_3$ mit 1,346 (4) um 0,035 Å gegenüber dem freien BF_3 mit 1,311 (1) Å aufgeweitet, was auf die Adduktbildung am Bor zurückzuführen sein dürfte. Beim $C_5H_5N.BF_3$ handelt es sich um eine Molekülstruktur (s. Fig. 1, Johnson, 1965). Die Pyridinringe der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit bilden einen Winkel von 7,2 (3)° miteinander.

Der mittlere B–N-Abstand ist mit 1,603 (5) Å um 0,011 Å länger als im $C_5H_5N.BCl_3$ [1,592 (3) Å] (Töpel *et al.*, 1981; Töpel, 1981). Die Verlängerung des B–N-Abstandes ist allerdings nicht so gross wie bei $H_3CCN.BCl_3$ [1,562 (8) Å] und $H_3CCN.BF_3$ [1,630 (4) Å] (0,068 Å; Swanson, Shriver & Ibers, 1969). Die B–N-Bindung ist in $H_3CCN.BCl_3$ mit 1,562 (8) Å kürzer als in $C_5H_5N.BCl_3$ [1,592 (3) Å].

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39018: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

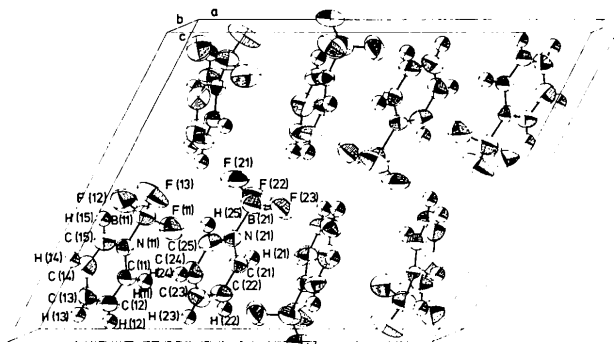


Fig. 1. Anordnung der $C_5H_5N.BF_3$ -Moleküle in der Elementarzelle. Thermische Ellipsoide beinhalten 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome willkürliche Skalierung.

Die Ergebnisse thermodynamischer Untersuchungen (Brown & Horowitz, 1955; Brown & Holmes, 1956; Miller & Onyszchuk, 1965; Blackborrow & Lockhart, 1973; Wagner, 1973; Sauer, 1976) zeigen eine Zunahme der Bildungsenthalpien in der Reihenfolge $H_3CCN.BF_3 < C_5H_5N.BF_3 < H_3CCN.BCl_3 < C_5H_5N.BCl_3$.

Unterstellt man einen Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie der Donor–Akzeptor-Bindung der Addukte mit der Bindungsfestigkeit und dieser weiterhin mit den B–N-Abständen, so sollten die B–N-Distanzen in der Reihenfolge $H_3CCN.BF_3 > C_5H_5N.BF_3 > H_3CCN.BCl_3 > C_5H_5N.BCl_3$ kleiner werden.

Dies ist für die beiden BCl_3 -Verbindungen nicht der Fall und legt den Schluss nahe, dass die Länge der B–N-Bindungen dieser Donor–Akzeptor-Verbindungen in entscheidendem Mass vom sterischen Anspruch der an der Verbindungsbildung beteiligten Moleküle beeinflusst wird und somit der üblicherweise angenommene erwähnte Zusammenhang als zu sehr vereinfacht angesehen werden muss.

Einige intermolekulare F–H-Abstände sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (2,67 Å; Bondi, 1964) der beteiligten Atome: H(24)–F(11) 2,63 (2), H(13)–F(13) 2,44 (2), H(11)–F(21) 2,57 (2), H(21)–F(23) 2,61 (2) Å. Die Packung der Moleküle sowie die Verkipfung der Pyridinringe in der asymmetrischen Einheit gegeneinander wird durch diese F–H-Abstände beeinflusst.

Unser Dank gilt dem Institut für Kernphysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt-Main für die zur Verfügung gestellte Messzeit am Vierkreisdiffraktometer und Herrn Professor Dr. H. Fuess für sein Interesse an dieser Arbeit. Die Rechnungen wurden an einer Univac 1108 und einer DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums durchgeführt.

Acta Cryst. (1984). C40, 830–832

3-Chlorobiphenyl-4-carbonitrile, $C_{13}H_8ClN$

BY H. H. SUTHERLAND AND A. RAWAS

Physics Department, The University of Hull, Hull, HU6 7RX, England

(Received 21 October 1983; accepted 19 December 1983)

Abstract. $M_r = 213.6$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 24.05$ (1), $b = 11.41$ (1), $c = 7.70$ (1) Å, $V = 2113.0$ Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.32$, $D_x = 1.34$ Mg m⁻³, $Cu K\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, $\mu = 2.878$ mm⁻¹, $F(000) = 880$, $T = 293$ K, $R = 0.087$ for 1316 observed densitometer and visually measured equi-inclination Weissenberg

data. The average C–C bond in the phenyl rings is 1.383 Å. The molecule is non-planar; the angle between the phenyl rings is 31.0 (3)°; the C–Cl bond is 1.723 (10) Å; the C–C≡N bonds are 1.438 (14) and 1.140 (16) Å, the C–C bond making an angle of 2.5 (5)° with the phenyl plane.

0108-2701/84/050830-03\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography

Literatur

- BLACKBORROW, J. R. & LOCKHART, J. C. (1973). *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 603–604.
 BLESSING, R. H., COPPENS, P. & BECKER, P. (1974). *J. Appl. Cryst.* **7**, 488–492.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
 BROWN, H. C. & HOLMES, R. R. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2173–2176.
 BROWN, H. C. & HOROWITZ, R. H. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1730–1732.
 CLIPPARD, P. H., HANSON, J. & TAYLOR, R. C. (1971). *J. Cryst. Mol. Struct.* **1** (6), M363–M371.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 ERIKS, K. (1963). *NASA Doc.* N63–17905, 13S.
 GELLER, S. & HOARD, J. L. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 399–405.
 HESS, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2338–2341.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee; Version des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt.
 KUCHITSU, K. & KONAKA, S. (1966). *J. Chem. Phys.* **45**, 4342–4347.
 MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. Cambridge, England, und Louvain, Belgien.
 MILLER, J. M. & ONYSZCHUK, M. (1965). *Can. J. Chem.* **43**, 1877–1879.
 SAUER, B. (1976). Diplomarbeit: *Gleichgewichtsuntersuchungen an Additionsverbindungen von Bortrihalogeniden mit tertiären Aminen*, Univ. Frankfurt-M.
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. W. & HALL, S. R. (1972). *XRAY* System—Version Juni 1972. Tech. Ber. TR-192. Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, Maryland.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 SWANSON, B., SHRIVER, D. F. & IBERS, J. A. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2182–2189.
 TÖPEL, K. (1981). Dissertation: *Untersuchungen an Bortrihalogenid-Pyridin-Additionsverbindungen*, Univ. Frankfurt-M.
 TÖPEL, K., HENSEN, K. & TRÖMEL, M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 969–971.
 WAGNER, B. (1973). Dissertation: *Das Akzeptorverhalten von Bor- und Siliciumhalogeniden gegenüber Pyridin*, Univ. Frankfurt-M.
 ZVONKOVA, Z. V. (1956). *Kristallografiya*, **1**, 73–80.