

Verfeinerung der Struktur von $(\text{SiCH}_3)_8\text{O}_{12}$

VON GERTRAUDE KOELLNER UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein Straße, D-3550 Marburg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. August 1988; angenommen am 3. Januar 1989)

Abstract. Octamethylpentacyclo[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-octasiloxane, $(\text{SiCH}_3)_8\text{O}_{12}$, $M_r = 537.0$, rhombohedral, $R\bar{3}$, $a = 12.507(7)$, $c = 13.112(6)$ Å, $V = 1776(3)$ Å³, $Z = 3$, $D_x = 1.51$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 4.9$ cm⁻¹, $F(000) = 840$, $T = 291$ K, $R = 0.031$ for 557 unique observed reflexions. The Si atoms form a cube and are linked with one another via the O atoms which span the cube edges. The methyl groups are attached to the Si atoms, pointing outwards from the cube in the directions of the cube diagonals. The molecular symmetry does not deviate significantly from $m\bar{3}m$.

Experimentelles. Kristalle waren entstanden, als eine Reaktionslösung von GaCl_3 und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in CH_2Cl_2 unbeabsichtigt mit Luft in Kontakt kam. Farbloser Kristall, Begrenzungsflächen $\{101\}_{\text{hex}}$, gegenüberliegende Flächen 0,15 bis 0,325 mm voneinander. Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4, Graphit-Monochromator. Gitterparameter aus 14

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Parameter $U_{\text{äq}}$ (Å²) für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor (Hamilton, 1959)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äq}}$
Si(1)	0	0	0,2056 (1)	0,0357 (6)
Si(2)	0,0161 (1)	0,2108 (1)	0,0685 (1)	0,0340 (5)
O(1)	0,0119 (2)	0,1270 (2)	0,1640 (1)	0,047 (1)
O(2)	0,1341 (2)	0,2417 (2)	-0,0019 (1)	0,046 (1)
C(1)	0	0	0,3454 (4)	0,060 (3)
C(2)	0,0279 (3)	0,3543 (3)	0,1133 (3)	0,050 (2)
H(1)	0,069 (3)	0,062 (3)	0,366 (2)	0,077 (5)
H(2)	0,091 (3)	0,401 (3)	0,151 (2)	0,077
H(3)	-0,037 (3)	0,340 (3)	0,150 (3)	0,077
H(4)	0,029 (3)	0,399 (3)	0,061 (2)	0,077

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Si(1)—O(1)	1,615 (2)	O(1)—Si(1)—O(1')	109,2 (1)
Si(2)—O(1)	1,617 (2)	O(1)—Si(2)—O(2)	109,1 (1)
Si(2)—O(2)	1,615 (2)	O(1)—Si(2)—O(2')	108,9 (1)
Si(2)—O(2')	1,610 (2)	O(2)—Si(2)—O(2')	108,9 (1)
Si(1)—C(1)	1,832 (5)	O(1)—Si(1)—C(1)	109,7 (1)
Si(2)—C(2)	1,823 (3)	O(1)—Si(2)—C(2)	110,4 (1)
C(1)—H(1)	0,87 (3)	O(2)—Si(2)—C(2)	109,5 (1)
C(2)—H(2)	0,87 (3)	O(2')—Si(2)—C(2)	110,0 (1)
C(2)—H(3)	0,88 (3)	Si(1)—O(1)—Si(2)	148,9 (1)
C(2)—H(4)	0,88 (3)	Si(2)—O(2)—Si(2')	149,6 (5)

Reflexen mit $12 < \theta < 24^\circ$. ω -scan, Messbereich $(\sin\theta)/\lambda < 0,572$ Å⁻¹, $-6 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 13$, $-14 \leq l \leq 14$. Kontrollreflexe 303 und 006 zeigten Intensitätsschwankungen bis $\pm 3\%$. Transmissionsfaktoren bei Absorptionskorrektur 0,88 bis 0,94. 1263 gemessene Reflexe, davon 645 symmetrieunabhängig; $R_{\text{int}} = 0,017$. 88 unbeobachtete Reflexe mit $F < 2\sigma(F)$. Strukturklärung durch 'direkte Methode'; Verfeinerung durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ bis alle $\Delta/\sigma < 0,01$, $w = 2,4/\sigma^2(F)$. Alle H-Atomlagen einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit einem

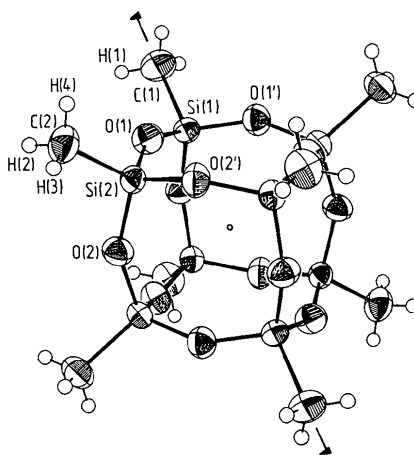


Fig. 1. Das $(\text{SiCH}_3)_8\text{O}_{12}$ -Molekül mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgenommen H-Atome).

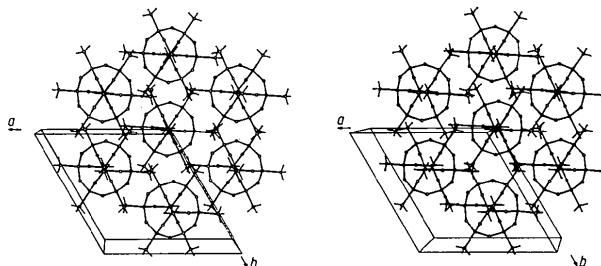


Fig. 2. Ausschnitt aus der Kristallpackung in stereoskopischer Ansicht.

gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. $R = 0,031$, $wR = 0,028$. Restelektronendichte $\rho_{\min} = -0,3$, $\rho_{\max} = 0,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Keine Extinktionskorrektur. Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968). f' , f'' : Cromer & Liberman (1970). Rechenprogramme: Müller (1971), Sheldrick (1976, 1986), Johnson (1965).

Die Atomparameter sind in Tabelle 1, Die Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 2 aufgeführt.* Fig. 1 und 2 zeigen das Molekül und die Kristallpackung.

Verwandte Literatur. Frühere Strukturbestimmung: Larsson (1960a). Andere Verbindungen mit verschiedenen Alkylgruppen bei gleichem Molekülgerüst: Larsson (1960b); Podberezkaya, Magarill, Baidina, Borisov, Gorsh, Kanev & Martynova (1982); Martynova, Korchkov & Semyannikov (1983).

* Die H-Atomkoordinaten, die Parameter für den anisotropen Temperaturfaktor und die Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51735: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1897.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
 LARSSON, K. (1960a). *Ark. Kemi*, **16**, 203–208.
 LARSSON, K. (1960b). *Ark. Kemi*, **16**, 209–214, 215–219.
 MARTYNOVA, T. N., KORCHKOV, V. P. & SEMYANNIKOV, P. P. (1983). *J. Organomet. Chem.* **258**, 277–282.
 MÜLLER, U. (1971). *CADLP*. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.
 PODBEREZSKAYA, N. V., MAGARILL, S. A., BAIDINA, I. A., BORISOV, S. V., GORSH, L. E., KANEV, A. N. & MARTYNOVA, T. N. (1982). *J. Strukt. Khim.* **23**(3), 120–130; *J. Struct. Chem.* **23**, 422–431.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.
 SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Bundesrepublik Deutschland.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1107–1109

Structure of 2,4,6-Trinitrophenylhydrazine

BY JUDITH L. FLIPPEN-ANDERSON

Laboratory for the Structure of Matter, Naval Research Laboratory, Washington DC 20375, USA

AND DOUGLAS S. DUDIS

Chemistry Department, US Naval Academy, Annapolis, MD 21402, USA

(Received 17 August 1988; accepted 4 January 1989)

Abstract. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6$, $M_r = 243.13$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 13.472$ (3), $b = 9.806$ (2), $c = 14.002$ (5) Å, $\beta = 100.36$ (2)°, $V = 1819.8$ (9) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.775 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 1.5 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 992$, $T = 225 \text{ K}$, final $R = 0.0356$, $wR = 0.0401$ for 1972 independent reflections. There are two independent molecules in the asymmetric unit, statistically identical to one another in terms of bond lengths and angles. They differ in the torsion angles of the groups pendant to the phenyl rings (but by no more than 10°). The C–C distances in the phenyl rings are substantially (25σ) longer for the bonds adjacent to the hydrazine moiety [1.428 (5) Å av.] relative to those adjacent to the nitro group *para* to the hydrazine moiety [1.376 (10) Å av.] The molecules have both inter- and intramolecular hydrogen bonding.

Experimental. Clear orange $0.36 \times 0.72 \times 0.08 \text{ mm}$ data crystal recrystallized from ethyl acetate from material provided by Dr Paul Bolduc of Eglin Air Force Base. Automated Nicolet *R3m/v* diffractometer with incident beam monochromator. 25 centered reflections within $25 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ used for determining lattice parameters. $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 0.54 \text{ Å}^{-1}$, range of hkl : $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 10$, $-14 \leq l \leq 0$. Standards (814, 020, 006) monitored every 60 reflections with random variation of 2.5% over data collection, $\theta/2\theta$ mode, scan width 1.4° , scan rate a function of count rate ($14.0^\circ \text{ min}^{-1}$ minimum, $60.0^\circ \text{ min}^{-1}$ maximum), 2769 reflections measured, 2389 unique, $R_{\text{int}} = 0.0170$, 1972 observed with $F_o > 3\sigma(|F_o|)$. Data corrected for Lorentz, polarization but not absorption effects. Structure solved by direct methods. The