

- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Pirotte, B., de Tullio, P., Lebrun, P., Antoine, M.-H., Fontaine, J., Masereel, B., Schynts, M., Dupont, L., Herchuelz, A. & Delarge, J. (1993). *J. Med. Chem.* **36**, 3211–3213.
- Pirotte, B., de Tullio, P., Lebrun, P., Antoine, M.-H., Fontaine, J., Masereel, B., Schynts, M., Dupont, L., Herchuelz, A. & Delarge, J. (1995). In preparation.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
- Stoe & Cie (1988a) *DIF4. Diffractometer Control Program*. Version 6.2D. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (1988b) *REDU4. Data Reduction Program*. Version 6.2D. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1388–1390

## Urotropin-3-Diiod, Ur.3I<sub>2</sub>

KARL-FRIEDRICH TEBBE UND KLAUS NAGEL

*Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln,  
Greinstraße 6, D-50939 Köln, Deutschland*

(Eingegangen am 3. November 1994; angenommen am 22. Dezember 1994)

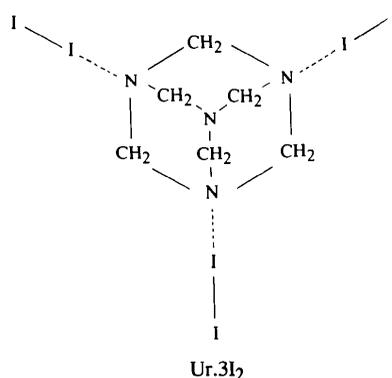
### Abstract

The structure of 1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decane tris(diiodine), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>.3I<sub>2</sub>, has been determined. The high-symmetry compound belongs to the class of *n*-σ\* donor-acceptor complexes and shows the structural features of this group of compounds.

### Kommentar

Bisher sind drei Molekülkomplexe Ur.*n*I<sub>2</sub> des Urotropins C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> mit Iod I<sub>2</sub> für *n* = 1, 2, 3 beschrieben worden (Bowmaker & Knappstein, 1977), von denen die beiden iodärmeren Ur.I<sub>2</sub> und Ur.2I<sub>2</sub> auch strukturell als Donor-Akzeptor-Komplexe vom Typ *n*-σ\* charakterisiert werden konnten (Pritzkow, 1975*b*) und der iodärmste zusätzlich in ionischer Form (Ur<sub>2</sub>I)<sub>3</sub> als Triiodid des Bis(urotropin)iodonium-Kations auftreten kann (Bowmaker & Hannan, 1971; Pritzkow, 1975*a*). Durch Umsetzung von Urotropiniumiodid UrHI mit Iod I<sub>2</sub> läßt sich dagegen ein salzartiges Urotropiniumtriiodid UrHI<sub>3</sub> gewinnen (Tebbe & Nagel, 1995). Bei Versuchen zur Darstellung iodreicherer Polyiodide des Urotropiniumions UrHI<sub>*n*</sub> mit *n* > 3 durch Erhöhung des Iodangebots erhalten wir allerdings überraschend den bisher iodreichsten Molekülkomplex Ur.3I<sub>2</sub>. Einer dreifachen Koordination durch Iod ist die Protonierung

des Urotropins offensichtlich nicht mehr gewachsen. Die bisher fehlende Kristallstruktur des Molekülkomplexes haben wir zur Vervollständigung der Reihe ermittelt.



Die Lageparameter sind in Tabelle 1 und die wichtigeren geometrischen Größen in Tabelle 2 aufgelistet. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.

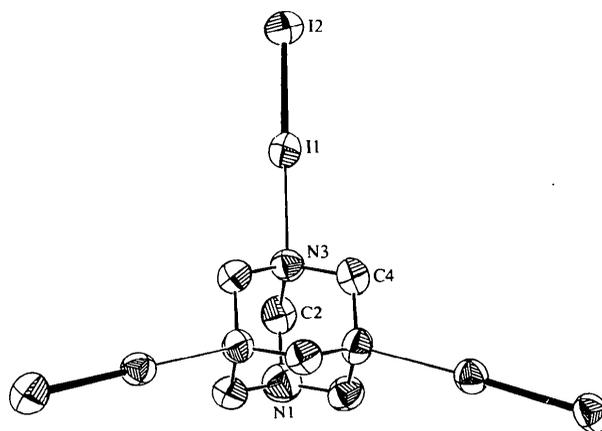


Fig. 1. Struktur der Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und den Atombezeichnungen. Auf eine Darstellung der H-Atome wurde zugunsten der Übersichtlichkeit verzichtet.

Strukturell lassen sich sämtliche Iodaddukte des Urotropins durch eine lineare Anordnung von Donoratom und Halogenmolekül charakterisieren, wobei das Halogenmolekül in Richtung des freien Elektronenpaares des Donoratoms ausgerichtet ist. Wie erwartet wird jeweils nach Knüpfung des kurzen Donor-Halogen-Abstands eine Streckung des Halogenmoleküls beobachtet.

In dem hier vorgestellten Molekülkomplex Ur.3I<sub>2</sub> der Symmetrie 3 liegt diesen Merkmalen entsprechend eine annähernd lineare Baueinheit N··I—I mit einseitig koordiniertem Iodmolekül vor. Die Bindungswinkel C—N··I an den Donor-N-Atomen bleiben wie bei den beiden Vergleichsstrukturen Ur.I<sub>2</sub> und Ur.2I<sub>2</sub> in der

Nähe des Tetraederwinkels  $\varphi_{\text{tet}} = 109,5^\circ$ , so daß auch hier das freie Elektronenpaar am Stickstoff in Richtung der Iodatome zeigt. Das koordinativ beanspruchte Iodmolekül ist im Vergleich zu einem freien im Gaszustand [ $d(\text{I—I}) = 2,66 \text{ \AA}$ ; Karle, 1955] gedehnt, bleibt dabei aber kürzer als in den Vergleichsstrukturen [2,830 (1)  $\text{\AA}$  im  $\text{Ur.I}_2$ , 2,771 (2) und 2,791 (1)  $\text{\AA}$  im  $\text{Ur.2I}_2$ ], bei denen stattdessen die koordinativen Bindungen  $\text{N}\cdots\text{I}$  wesentlich kürzer sind [2,439(8)  $\text{\AA}$  im  $\text{Ur.I}_2$ , 2,496 (5) und 2,498 (5)  $\text{\AA}$  im  $\text{Ur.2I}_2$ ]. Die Vergrößerung des Abstands  $d(\text{N—I})$  beim Übergang vom  $\text{Ur.I}_2$  über  $\text{Ur.2I}_2$  zum  $\text{Ur.3I}_2$  bestätigt die Vorstellung, daß eine Adduktbildung die Donorfähigkeit der übrigen Stickstoffatome im Urotropin herabsetzt (vgl. Pritzkow, 1975a,b). Die dreifache Belastung im  $\text{Ur.3I}_2$  hat im Vergleich etwa mit der Protonierung eines Stickstoffatoms im  $\text{Ur.HI}_3$  (Tebbe & Nagel, 1995) eine schwächere Verzerrung des Urotropinkäfigs zur Folge. Wandert man nämlich ausgehend von dem unbelasteten Stickstoffatom über die kristallographisch unabhängige Atomkette  $\text{N1—C2—N3—C4}$ , so beobachtet man im Vergleich mit dem kristallinen Urotropin [ $d(\text{C—N}) = 1,476 (2) \text{ \AA}$ ,  $\varphi(\text{N—C—N}) = 113,6 (2)$ ,  $\varphi(\text{C—N—C}) = 107,2 (1)^\circ$ ; Becka & Cruickshank, 1963] eine im Wechsel durch Stauchung und Dehnung der Bindungslängen und Aufweitung und Verengung der Bindungswinkel gekennzeichnete abklingende Störwelle.

Die ausgesprochen einfache Kristallstruktur (Fig. 2) läßt sich als Packung der hochsymmetrischen dreibeinigen Molekülkomplexe unter Ausnutzung der Raumsymmetrie verstehen. Dabei ordnen sich die Urotropinmoleküle wie in einer innenzentrierten Kugelpackung

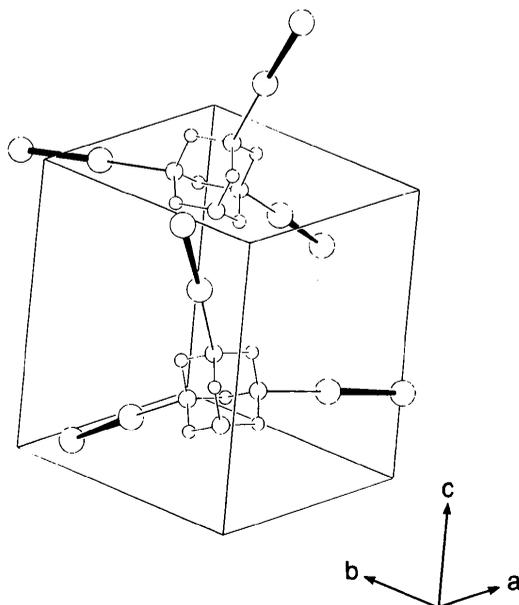


Fig. 2. Kristallstruktur.

an, in deren Lücken die Iodmoleküle so eingelagert sind, daß diese sich senkrecht [111] in Schichten sammeln. In der Projektion nach [100] läßt sich eine maschenförmige Anordnung der Addukt-moleküle erkennen. Bemerkenswerte Kontakte zwischen den Molekülkomplexen werden nicht beobachtet. Diese beginnen bei  $d(\text{I}\cdots\text{I}) = 4,128 \text{ \AA}$ .

## Experimentelles

Die bisher strukturell nicht charakterisierte Verbindung  $\text{Ur.3I}_2$  ( $\text{Ur} = \text{Urotropin}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) läßt sich durch Umsetzung einer gesättigten wäßrigen Lösung von  $\text{UrHI}$  mit iodgesättigter Acetonitrillösung erhalten. Dazu werden in einem 250 ml Enghalsbecherglas 0,1 g (0,31 mmol)  $\text{UrHI}$  in möglichst wenig Wasser gelöst. Unter Rühren werden 60 ml iodgesättigte Acetonitrillösung zugesetzt. Die Kristallzucht gelingt in einem mit Folie verschlossenen Reaktionsgefäß bei 285 K durch Eindunsten. Nach fünf Tagen läßt sich das kristalline Produkt durch scharfes Absaugen isolieren. Die Kristalle fallen als rotschwarze Polyeder mit einem Zersetzungspunkt von 364 K an.

Die analytischen Daten bestätigen die Zusammensetzung  $\text{Ur.3I}_2$  [ $\text{I}^-$  argentometrisch nach Reduktion mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; C, H, N durch Verbrennungsanalyse; theoretische Werte/Messwerte: 84,4514 (6)/84,90 (6)% I, 7,9930 (7)/6,33 (15)% C, 1,34151 (9)/1,38 (4)% H, 6,21407 (5)/5,40 (12)% N].

### Kristalldaten

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 3\text{I}_2$   
 $M_r = 901,615 (6)$   
 Trigonal  
 $R3c$   
 $a = 9,841 (2) \text{ \AA}$   
 $\alpha = 81,33 (2)^\circ$   
 $V = 923,4 (4) \text{ \AA}^3$   
 $Z = 2$   
 $D_x = 3,243 \text{ Mg m}^{-3}$

Mo  $K\alpha$  Strahlung  
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$   
 Gitterparameter aus 24 Reflexen  
 $\theta = 12,74\text{--}17,13^\circ$   
 $\mu = 9,978 \text{ mm}^{-1}$   
 $T = 295 \text{ K}$   
 Rhomboeder  
 $0,175 \times 0,150 \times 0,125 \text{ mm}$   
 Rotschwarz

### Datensammlung

Enraf-Nonius CAD-4  
 Diffraktometer  
 $3\omega/4\theta$  Abtastung  
 Absorptionskorrektur:  
 $\psi$  Scans  
 $T_{\text{min}} = 0,695$ ,  $T_{\text{max}} = 0,999$   
 4182 gemessene Reflexe  
 1222 unabhängige Reflexe  
 1122 beobachtete Reflexe  
 $[I > 2\sigma(I)]$

$R_{\text{int}} = 0,0261$   
 $\theta_{\text{max}} = 27,45^\circ$   
 $h = -12 \rightarrow 12$   
 $k = 0 \rightarrow 12$   
 $l = -12 \rightarrow 12$   
 3 Kontrollreflexe  
 Häufigkeit: 120 min  
 Intensitätsschwankung:  
 3,9%

### Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0262$   
 $wR(F^2) = 0,069$   
 $S = 1,083$   
 1220 Reflexe  
 51 Parameter

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,5 \text{ e \AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,5 \text{ e \AA}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur:  
 SHELXL (Sheldrick, 1993)  
 Extinktionskoeffizient:  
 0,0166 (7)

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0426P)^2 + 0,7916P]$$

$$\text{mit } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$$

Atomformfaktoren aus  
*International Tables for  
Crystallography* (1992,  
Vol. C, Tabelle 4.2.6.8  
und 6.1.1.4)

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und isotrope äquivalente Verschiebungsparameter* (Å<sup>2</sup>)

$$U_{\text{äq}} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
I1	0,31235 (6)	0,72114 (8)	0,12654 (6)	0,0510 (2)
I2	0,30187 (7)	0,97944 (6)	-0,02583 (7)	0,0652 (2)
N1	0,2500 (8)	1/4	1/4	0,063 (3)
N3	0,3217 (7)	0,4728 (6)	0,2610 (7)	0,048 (1)
C2	0,2464 (9)	0,3927 (9)	0,1862 (8)	0,054 (2)
C4	0,4678 (8)	0,4074 (9)	0,2572 (8)	0,051 (2)

Tabelle 2. *Geometrische Parameter* (Å, °)

I2—I1	2,7457 (11)	N3—C4	1,482 (9)
N1—C2	1,447 (10)	N3—C2	1,493 (11)
N3—C4 <sup>i</sup>	1,481 (10)	N3···I1	2,593 (6)
N3···I1—I2	177,6 (2)	C4 <sup>i</sup> —N3—C4	108,8 (7)
C4 <sup>i</sup> —N3···I1	113,9 (4)	C4 <sup>i</sup> —N3—C2	109,1 (6)
C4—N3···I1	109,6 (5)	C4—N3—C2	108,7 (6)
C2—N3···I1	106,6 (4)	N1—C2—N3	111,1 (8)
C2—N1—C2 <sup>i</sup>	109,2 (7)	N3 <sup>ii</sup> —C4—N3	109,8 (7)

Symmetriebezeichnungen: (i) z, x, y; (ii) y, z, x.

Die Identität des Präparats läßt sich durch einen Vergleich des beobachteten mit dem berechneten (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) Pulverdiagramm sichern. Die endgültige Zuordnung der Raumgruppe *R3c* gelingt über die Lauesymmetrie, die Auslöschung und letztlich die Strukturanalyse. Die Zellbesetzung *Z* = 2 läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934; Farida, 1994) abschätzen.

Die Lagen der Iodatome sind in der Patterson-Synthese auffindbar. Mit Fourier-Methoden läßt sich das Strukturmodell schrittweise vervollständigen und anisotrop bis *R*<sub>1</sub> = 0,0262 verfeinern. Dabei wurden die H-Lagen für ideale Methylengruppen bei tetraedrischer Geometrie vor jeden Verfeinerungsschritt berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter versehen.

Datensammlung: *CAD-4 Software* (Enraf-Nonius, 1989). Gitterverfeinerung: *CAD-4 Software*. Datenreduktion: *MolEN* (Fair, 1990). Lösung der Struktur: *SHELXS86* (Sheldrick, 1990). Verfeinerung der Struktur: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Zeichenprogramme: *SCHAKAL92* (Keller, 1993), *ORTEP* (Davenport, Hall & Dreissig, 1990). Programme zur Berechnung der geometrischen Daten: *ORFFE4* (Busing *et al.*, 1976), *PARST* (Nardelli, 1983).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Die Listen der Strukturformfaktoren, anisotropen Verschiebungsparameter, H-Atom-Koordinaten und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: JZ1025) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## Literatur

- Becka, L. N. & Cruickshank, D. W. J. (1963). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **273**, 435–454, 455–465.
- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Verlag von Leopold Voss, Leipzig.
- Bowmaker, G. A. & Hannan, S. F. (1971). *Austr. J. Chem.* **24**, 2237–2248.
- Bowmaker, G. A. & Knappstein, R. J. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1928–1931.
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1977). *ORFFE4*. Bericht ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Davenport, G., Hall, S. & Dreissig, W. (1990). *Xtal3,0 Reference Manual*, herausgegeben von S. R. Hall & J. M. Stewart. Univ. Western Australia, Australien, und Maryland, VStA.
- Enraf-Nonius (1989). *CAD-4 Software*. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, die Niederlande.
- Farida, T. (1994). Dissertation, Univ. Köln, Deutschland.
- Karle, I. L. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1739.
- Keller, E. (1993). *SCHAKAL92. Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*. Univ. Freiburg, Deutschland.
- Nardelli, M. (1983). *Comput. Chem.* **7**, 95–98.
- Pritzkow, H. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 1505–1506.
- Pritzkow, H. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 1589–1593.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. Göttingen, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. & Nagel, K. (1995). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627**, 225–228.
- Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthé, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* **10**, 73–74.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 1390–1392

## Anhydrous Form of Carnidazole, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S

GÉRALD BERNARDINELLI

*Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève, 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland*

THÉO BERCLAZ, MICHEL GEOFFROY AND  
NATARAJAN RAJALAKSHMI

*Département de chimie physique, Université de Genève, CH-1212 Genève 4, Switzerland*

(Received 11 October 1994; accepted 3 January 1995)

## Abstract

The molecular conformations of the anhydrous and hydrated forms of carnidazole {*O*-methyl [2-(2-methyl-5-nitro-1*H*-imidazol-1-yl)ethyl]carbamothioate} differ essentially in the relative orientations of the nitroimidazole and thiocarbamate moieties. In the anhydrous form, the