

MARIO BRUFANI, WALTER FEDELI, GIORDANO GIACOMELLO
und ALESSANDRO VACIAGO

**Röntgenstrukturanalytischer Nachweis eines aromatischen,
nicht-benzoiden Ringsystems: 1.3a.4.6a-Tetraaza-pentalen*)**

Aus dem Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università-Centro di Strutturistica Chimica
del C. N. R. Roma, Italien

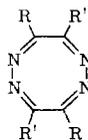
(Eingegangen am 7. Januar 1963)

Die Struktur einer Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel

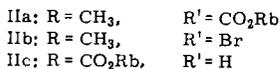
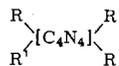


PFLEGER und Mitarbb.¹⁾ haben die Darstellung und die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingehend bearbeitet und in früheren Mitteilungen^{2,3)} für ähnliche Verbindungen nicht ohne Vorbehalt die Konstitution I eines 1.2.5.6-Tetraaza-cyclooctatetraens angenommen.

Von Herrn PFLEGER wurden uns freundlicherweise die für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Verbindungen IIa—c überlassen.



I



Die Verbindung IIa, C₈H₆N₄O₄Rb₂·2H₂O, kristallisiert in länglichen monoklinen Prismen, die Zwillinge bilden. Die Zwillingssebene ist stets (001). Die Raumgruppe ist P2₁/c mit zwei Molekülen pro Elementarzelle; Gitterkonstanten: $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 9.60 \text{ \AA}$, $c = 17.74 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 42'$. Das Molekül muß daher ein Symmetriezentrum besitzen. Die Struktur wurde an Hand einer Patterson-Synthese mit sukzessiver Verfeinerung durch zweidimensionale Fourier- und Fourier-Differenz-Synthese auf den Ebenen senkrecht zu den [010]- und [100]-Achsen ermittelt. Ein iso-

*) Die offizielle IUPAC-Bezeichnung lautet: 1.5-Dehydro- ν -triazolo[2.1- a]- ν -triazol; in der vorliegenden Arbeit wird aber der Trivialname 1.3a.4.6a-Tetraaza-pentalen beibehalten.

1) R. PFLEGER, E. GARTHE und K. RAUER, Chem. Ber. 96, 1827 [1963], vorstehend.

2) R. PFLEGER, F. REINHARDT und H. G. HAHN, Angew. Chem. 68, 680 [1956].

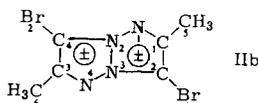
3) R. PFLEGER und H. G. HAHN, Chem. Ber. 90, 2411 [1957].

Elementarzelle enthält vier Moleküle und hat die Gitterkonstanten $a = 13.90 \text{ \AA}$, $b = 8.33 \text{ \AA}$, $c = 8.00 \text{ \AA}$. Das Molekül ist deshalb nicht notwendigerweise zentrosymmetrisch.

Diese Struktur wurde auf ähnliche Weise wie die von IIa unter Anwendung von (hk0)- und (h0l)-Projektionen bestimmt.

Zur Berechnung der Projektionen verwandten wir, mit Ausnahme der Bromatome in der (h0l)-Projektion, individuelle isotropische Temperaturfaktoren; für die Bromatome wurde ein Temperaturfaktor berechnet, der nach der Methode von G. KARTHA und F. R. AHMED⁵⁾ deren anisotropische Schwingungen berücksichtigt. Die Messungen wurden nicht auf Absorption korrigiert.

Die beiden Projektionen wurden verfeinert, bis die R-Werte für (hk0) und (h0l) 13.3 bzw. 9.6% betragen. Auch in diesem Falle wiesen die Atompositionen auf ein annähernd planares Molekül hin, das aus zwei fünfgliedrigen Ringen besteht:



Folgende Bindungslängen wurden gefunden:

$N^1-C^1 = 1.35 \text{ \AA}$	$N^4-C^3 = 1.40 \text{ \AA}$
$C^1-C^2 = 1.31 \text{ \AA}$	$C^3-C^4 = 1.34 \text{ \AA}$
$C^2-N^3 = 1.45 \text{ \AA}$	$C^4-N^2 = 1.34 \text{ \AA}$
$N^2-N^3 = 1.36 \text{ \AA}$	
$N^1-N^2 = 1.40 \text{ \AA}$	$N^3-N^4 = 1.41 \text{ \AA}$
$C^1-C^5 = 1.49 \text{ \AA}$	$C^3-C^6 = 1.49 \text{ \AA}$
$C^2-Br^1 = 1.93 \text{ \AA}$	$C^4-Br^2 = 1.80 \text{ \AA}$

Die Abweichungen von der aus den 8 Ringatomen resultierenden Durchschnittsebene reichten von einem Minimalwert von $|0.03| \text{ \AA}$ für C^4 bis zu einem Maximalwert von $|0.25| \text{ \AA}$ für C^2 .

Verbindung IIc wurde in ähnlicher Weise untersucht. Sie hat die Formel $C_6H_2N_4O_4Rb_2 \cdot 2H_2O$ und kristallisiert im monoklinen System mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle und hat die Gitterkonstanten $a = 11.56 \text{ \AA}$, $b = 4.02 \text{ \AA}$, $c = 13.23 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ$. Das Molekül ist demnach zentrosymmetrisch.

Die Auswertung dieser Strukturanalyse ist gegenwärtig noch im Gange. Die (h0l)-Projektion wurde bereits berechnet und in ähnlicher Weise wie in den vorhergehenden Fällen bis zu R(h0l)-Werten von 11.5% verfeinert.

Diese Projektion genügt bereits, um zu erkennen, daß es sich auch in diesem Falle um eine ähnliche, ungefähr planare Struktur handelt, die aus zwei fünfgliedrigen Ringen besteht.

Über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser drei Substanzen wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden. Die Struktur der Verbindungen IIb und IIc wird mit

⁵⁾ G. KARTHA und F. R. AHMED, Acta crystallogr. [Copenhagen] 13, 532 [1960].

dreidimensionalen Methoden noch genauer untersucht werden. Wir werden außerdem das Dipolmoment von IIb bestimmen und auf die Probleme dieser Verbindungsklasse aus spektroskopischer und theoretischer Sicht eingehen. Bei dieser Gelegenheit werden wir auch versuchen, etwaige wesentliche Unterschiede zwischen Verbindung IIb und den anderen aufzuklären.

Schon jetzt können wir auf Grund unserer kristallographischen Untersuchungen mit Sicherheit sagen, daß es sich bei obigen Verbindungen um einen aromatischen, nicht-benzoiden Verbindungstyp handelt, nämlich um Derivate des 1.3a.4.6a-Tetraaza-pentalens. Diese Verbindungen haben ein Zehn- π -Elektronensystem; ihre Stabilität ist ein Beispiel der „ $(4n + 2)$ -Regel“.
