

Hans Burzlaff und Erwin Hellner

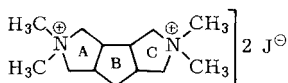
Die Kristallstruktur des *N,N'*-Dimethyl-*trans*-perhydro-cyclopenta-[1.2-*c*:3.4-*c'*]dipyrrol-bis-methojodids, C₁₃H₂₆N₂J₂

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. Dezember 1967)

Die Kristallstruktur des *N,N'*-Dimethyl-perhydro-cyclopenta-[1.2-*c*:3.4-*c'*]dipyrrol-bis-methojodids wurde mit Hilfe der Schweratom-Methode aufgeklärt. Es kristallisiert in der Raumgruppe Pbam mit den Gitterkonstanten $a_0 = 24.75$, $b_0 = 11.59$ und $c_0 = 11.87$ Å. Die Fünferinge A und C befinden sich zueinander in *trans*-Stellung. Die Messungen wurden auf einem prozeßrechnergesteuerten automatischen Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

Bei der Darstellung des kristallinen *N,N'*-Dimethyl-perhydro-cyclopenta-[1.2-*c*:3.4-*c'*]dipyrrol-bis-methojodids durch *Böhme* und *Seitz*¹⁾ blieb die Frage offen, ob die drei Fünferinge des Moleküls in *cis*- oder *trans*-Stellung zueinander lagen. Die vorliegende Kristallstrukturbestimmung sollte diesen Sachverhalt klären.



Messungen auf dem Zweikreisgoniometer an mehreren Exemplaren zeigten, daß die nadelförmigen, prismatisch ausgebildeten Kristalle dem rhombischen System angehörten. Durch Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen um alle drei Achsenrichtungen wurde dieser Befund röntgenographisch bestätigt. Als Gitterkonstanten wurden $a_0 = 24.75$, $b_0 = 11.59$ und $c_0 = 11.87$ Å gefunden. Integrale Auslöschungen wurden nicht beobachtet, dagegen waren (h0l)-Reflexe nur mit $h = 2n$ und (0kl)-Reflexe nur mit $k = 2n$ vorhanden; für die (hk0)-Reflexe bestand keine Auslöschung. Daraufhin ergab sich als Raumgruppe eindeutig Pbam. Aus dem Volumen der

¹⁾ H. *Böhme* und G. *Seitz*, Chem. Ber. 101, 1689 (1968), voranstehend; geeignete Kristalle für die folgenden Untersuchungen wurden von den Autoren zur Verfügung gestellt, ferner wurde die Dichtebestimmung von ihnen durchgeführt.

Elementarzelle, dem Molekulargewicht und der Dichte $\rho = 1.83$ ergeben sich acht Formeleinheiten pro Zelle; es befindet sich also ein Molekül in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle.

Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Struktur wurde mit 3152 Reflexen (der asymmetrischen Einheit des Teiles des reziproken Gitters, der vermessen wurde) die Patterson-Funktion der Struktur berechnet. Eine Untersuchung dieser Funktion zeigte, daß Jod-Jod-Maxima nur in den Schnitten $P(uv0)$ und $P(uv1/2)$ auftraten; daher konnten die Jodatome nur in den Spiegelebenen $(xy0)$ und $(xy1/2)$ liegen, allerdings mußten dann vier unabhängige Positionen besetzt werden. Eine sorgfältige Untersuchung der Beziehungen zwischen den Koordinaten der Maxima in den Patterson-Schnitten $P(uv0)$ und $P(uv1/2)$ ergab eine Verteilungsmöglichkeit von je zwei Jodatomen auf jede der beiden symmetrisch ungleichwertigen Spiegelebenen. Diese Vorstellung konnte durch Superposition der beiden Patterson-Schnitte bestätigt werden. Als Näherungskordinaten für die vier Jodatome wurden so gefunden:

$x_1 = 0.008$	$x_2 = 0.242$	$x_3 = 0.058$	$x_4 = 0.267$
$y_1 = 0.217$	$y_2 = 0.175$	$y_3 = 0.175$	$y_4 = 0.141$
$z_1 = 0.500$	$z_2 = 0.500$	$z_3 = 0.000$	$z_4 = 0.000$

Zur Ermittlung des Angleichungsfaktors zwischen beobachteten und berechneten Daten wurde eine Verfeinerung der Jodkoordinaten nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen, die *R*-Werte lagen danach zwischen 39.9 und 51.5 (siehe Tab. 1b). Im Anschluß daran wurde eine Fourier-Synthese gerechnet, wobei das Vorzeichen des berechneten *F*-wertes auf den Betrag des beobachteten *F*-wertes übertragen wurde, wenn der berechnete *F*-Betrag mehr als 25% des beobachteten *F*-Betrages ausmachte. In dieser Fourier-Synthese konnten alle leichten Atome eindeutig gefunden werden.

Strukturverfeinerung

Zur Verfeinerung der so aufgefundenen Struktur wurden die Koordinaten aller Atome mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate verbessert. Es wurden insgesamt 5 Iterationen gerechnet, nach der ersten Iteration wurde für jedes Atom ein individueller Temperaturfaktor mitvariiert. Die Tab. 1b gibt einen Überblick über den Verlauf dieser Verfeinerungen, für die nur beobachtete Reflexe verwendet wurden. Tab. 1c gibt eine Zusammenstellung der dabei variierten Größen wieder.

Nach der vierten Iteration lagen die gewünschten Informationen über die Struktur des Moleküls vor. Für eine weitere Verfeinerung wäre die Berücksichtigung der 26 Wasserstoffatome erforderlich, weil die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten *F*-Werten für die niedrigen Ordnungen der Reflexe im Mittel größer waren als für die höheren Ordnungen.

gibt eine Zusammenstellung der im Molekül auftretenden Abstände und Winkel sowie die Abstände zwischen den Jodatomen und ihren nächsten Kohlenstoffnachbarn. Alle auftretenden Abstände und Winkel stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Literatur bekannten Werten überein. Die recht großen Toleranzen für Winkel und Abstände sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß der Hauptanteil des Streuvermögens zu Lasten der schweren Jodatome geht.

Durch den Einsatz automatisierter Meßanlagen ist es möglich, Konstitutionsfragen mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse in vertretbarer Zeit zu klären.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Bereitstellung der Mittel zur Erstellung eines automatisierten Einkristalldiffraktometers und für die Möglichkeit zur Durchführung der umfangreichen Rechnungen im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt aufrichtig gedankt. Herrn Dr. *W. Fischer* danken wir herzlich für die Überlassung der Programme.

Beschreibung der Versuche

Die Messung der Integralintensitäten erfolgte mit dem prozeßbrechnergesteuerten automatischen Einkristalldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg. Das Diffraktometer arbeitet nach dem Weissenberg-Prinzip und braucht zur automatischen Vermessung aller Reflexe einer Schicht des reziproken Gitters als Informationen die Gitterkonstanten, die Indizes des Anfangsreflexes, Angaben über die Reihenfolge der zu messenden Reflexe und den Äquiklinationwinkel. Jeder Reflex wird mehrmals durch die Reflexionsstellung geschwenkt. Während eines Durchschwenkens wird der gesamte Schwenkbereich durch eine elektronische Uhr in eine wählbare Zahl von Intervallen zerlegt. Am Ende eines jeden Intervalls wird die aufgelaufene Impulszahl des Zählers auf einen Speicherplatz des Rechners gebracht, so daß am Ende des Durchlaufs die Integralintensität in Form von Teilintegralen auf genau so viel Speicherplätzen steht, wie Intervalle gewählt wurden. Bei mehrmaligem Durchschwenken werden einander entsprechende Intervalle aufaddiert. Auf diese Weise kann der Rechner nach der Messung das Reflexprofil auswerten und gegebenenfalls Fehlmessungen korrigiert wiederholen. Aus der Reflexionskurve wird der Untergrund ermittelt und die Integralintensität gebildet. Nach der Korrektur bezüglich des Lorentz- und des Polarisationsfaktors kann eine ϑ -abhängige Absorptionskorrektur vorgenommen werden.

Im vorliegenden Fall wurde mit streng monochromatischer Cu-K β -Strahlung gemessen, als Monochromator diente ein fokussierender Quarzkristall, als Meßsonde ein Szintillationszähler. Die Messungen wurden an einer prismatischen Nadel von etwa 0.8 mm Länge durchgeführt, der maximale bzw. minimale Querschnitt betrug 0.16 bzw. 0.12 mm; es wurde daher eine Absorptionskorrektur für zylindrische Proben vorgenommen. Vermessen wurden zwei Oktanten des reziproken Gitters, so daß für jeden Reflex zwei lagenverschiedene, doch symmetriegleiche Meßwerte auftraten. Für etwa 6500 Messungen wurden 10 Tage benötigt, nach 14 Tagen waren alle experimentellen Arbeiten abgeschlossen.

Die Meßwerte stehen auf Anfrage zur Verfügung. Alle Rechnungen wurden auf der Rechanlage IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, durchgeführt. Die verwendeten Programme sind in dem PXC-Kettenprogramm von *W. Fischer* zusammengefaßt. Aus diesem Kettenprogramm wurden ein Fourier-Programm nach *Block* und *Holden*, ein Least Squares-Programm nach *Busing*, *Levy* und *Martin* und ein Programm zur Abstands- und Winkelberechnung nach *Fischer* benutzt.

Tab. 1. Gitterkonstanten, Raumgruppe, R-Werte und Parameter

a) Gitterkonstanten und Raumgruppe

$a_0 = 24.75 \pm 0.01 \text{ \AA}$		$\rho = 1.83$
$b_0 = 11.59 \pm 0.01 \text{ \AA}$	P b a m	$V = 3405 \text{ \AA}^3$
$c_0 = 11.87 \pm 0.01 \text{ \AA}$		$Z = 8$

- b) R_1 : R-Wert mit allen Reflexen ungewichtet
 R_2 : R-Wert mit beobachteten Reflexen ungewichtet
 R_3 : R-Wert mit beobachteten Reflexen gewichtet

Beobachtbare Reflexe 3152
davon unbeobachtet 535

R-Werte mit den J-Atomen allein:

R_1	R_2	R_3
51.5	43.4	39.9

R-Werte mit allen Atomen:

vor Iteration	R_1	R_2	R_3
1	48.3	40.6	29.8
2	25.1	20.9	17.2
3	20.5	16.9	15.2
4	20.8	17.6	14.5
5	21.1	17.8	14.4

c) Angleichungsfaktoren und Koordinaten:

$SC^0 = 0.340 \pm 3$	$SC^6 = 0.501 \pm 6$
$SC^1 = 0.366 \pm 3$	$SC^7 = 0.472 \pm 8$
$SC^2 = 0.374 \pm 2$	$SC^8 = 0.491 \pm 8$
$SC^3 = 0.408 \pm 4$	$SC^9 = 0.462 \pm 12$
$SC^4 = 0.445 \pm 4$	$SC^{10} = 0.508 \pm 15$
$SC^5 = 0.438 \pm 5$	

Atom	x	y	z	B
J ¹	0.0034 ± 1	-0.2227 ± 3	0.5	5.85 ± 8
J ²	0.2360 ± 1	0.1752 ± 3	0.5	6.27 ± 8
J ³	0.0614 ± 1	0.1732 ± 3	0.0	5.07 ± 7
J ⁴	0.2696 ± 1	0.1452 ± 3	0.0	5.00 ± 7
N ¹	0.3799 ± 10	0.4226 ± 21	0.2630 ± 22	5.8 ± 5
N ²	0.1560 ± 9	0.4143 ± 21	0.2399 ± 21	5.1 ± 5
C ¹	0.3320 ± 14	0.4650 ± 29	0.1870 ± 28	6.7 ± 8
C ²	0.0948 ± 13	0.0160 ± 30	0.2370 ± 28	6.3 ± 8
C ³	0.3629 ± 12	0.3269 ± 28	0.3435 ± 27	5.8 ± 7
C ⁴	0.3611 ± 12	0.2240 ± 26	0.2616 ± 25	5.5 ± 7
C ⁵	0.3772 ± 11	0.1003 ± 25	0.3194 ± 24	5.0 ± 6
C ⁶	0.3313 ± 12	0.0145 ± 26	0.3068 ± 25	5.2 ± 6
C ⁷	0.1866 ± 12	0.3533 ± 27	0.1718 ± 26	5.7 ± 7
C ⁸	0.1161 ± 13	0.3330 ± 30	0.3260 ± 29	6.9 ± 8
C ⁹	0.1036 ± 12	0.4699 ± 26	0.1629 ± 26	5.3 ± 6
C ¹⁰	0.4255 ± 12	0.0519 ± 30	0.2405 ± 26	5.8 ± 7
C ¹¹	0.4510 ± 11	0.1571 ± 25	0.1881 ± 24	4.8 ± 6
C ¹²	0.4048 ± 12	0.2446 ± 27	0.1644 ± 25	5.3 ± 6
C ¹³	0.4250 ± 13	0.3713 ± 29	0.1846 ± 29	6.1 ± 8

Tab. 2. Abstände und Winkel

a) Nächste J-Nachbarn:	b) Abstände im Molekül:	
J ¹ —C ⁸ : 3.70 Å	N ¹ —C ¹ : 1.57 Å	N ² —C ⁷ : 1.49 Å
J ² —C ⁶ : 3.78 Å	N ¹ —C ² : 1.53 Å	N ² —C ⁸ : 1.56 Å
J ³ —C ¹¹ : 4.04 Å		
J ⁴ —C ⁷ : 3.77 Å		
Ring A	Ring B	Ring C
N ¹ —C ³ : 1.52 Å	C ⁴ —C ⁵ : 1.64	C ⁵ —C ⁶ : 1.52
C ³ —C ⁴ : 1.54 Å	C ⁵ —C ¹⁰ : 1.62	C ⁶ —N ² : 1.52
C ⁴ —C ¹² : 1.60 Å	C ¹⁰ —C ¹¹ : 1.51	N ² —C ⁹ : 1.52
C ¹² —C ¹³ : 1.57 Å	C ¹¹ —C ¹² : 1.55	C ⁹ —C ¹⁰ : 1.51
C ¹³ —N ¹ : 1.57 Å	C ¹² —C ⁴ : 1.60	C ¹⁰ —C ⁵ : 1.62
c) Winkel im Molekül:		
C ¹³ —N ¹ —C ³ : 107.0°	C ¹ —N ¹ —C ² : 114.7°	
N ¹ —C ³ —C ⁴ : 100.1°	C ¹ —N ¹ —C ³ : 112.3°	
C ³ —C ⁴ —C ¹² : 108.7°	C ¹ —N ¹ —C ¹³ : 108.5°	
C ⁴ —C ¹² —C ¹³ : 104.2°	C ² —N ¹ —C ³ : 105.6°	
C ¹² —C ¹³ —N ¹ : 102.6°	C ² —N ¹ —C ¹³ : 108.5°	
C ⁴ —C ⁵ —C ¹⁰ : 103.9°		
C ⁵ —C ¹⁰ —C ¹¹ : 105.5°	Ring A gegen Ring B:	
C ¹⁰ —C ¹¹ —C ¹² : 107.1°	Ring C gegen Ring B:	
C ¹¹ —C ¹² —C ⁴ : 105.6°	115°	
C ¹² —C ⁴ —C ⁵ : 105.6°		
C ⁵ —C ⁶ —N ² : 105.2°	C ⁷ —N ² —C ⁶ : 112.3°	
C ⁶ —N ² —C ⁹ : 104.5°	C ⁷ —N ² —C ⁸ : 112.7°	
N ² —C ⁹ —C ¹⁰ : 102.9°	C ⁷ —N ² —C ⁹ : 110.0°	
C ⁹ —C ¹⁰ —C ⁵ : 102.7°	C ⁸ —N ² —C ⁶ : 107.1°	
C ¹⁰ —C ⁵ —C ⁶ : 105.6°	C ⁸ —N ² —C ⁹ : 109.9°	
d) Fehler der Abstände und Winkel:		
(J—C): 0.05 Å	(C—C—C): 8°	
(N—C): 0.07 Å	(C—N—C): 7°	
(C—C): 0.08 Å		