

Siegfried Göttlicher, Gerhard Habermehl, Wolfgang Kießing und Helmut Fritz

Die Kristallstruktur des 1.2.3.4.4a.9a-Hexahydro-4a.9-propano-carbazolium-hydrobromids

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und der Universität Frankfurt

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

■

Auf röntgenographischem Weg wurde die Kristallstruktur der Titel-Verbindung bestimmt. Aus den so erhaltenen Ergebnissen resultiert ein Verdrillungswinkel des Orbitals am Stickstoff von $\varphi = 64.5^\circ$.

The Crystal Structure of 1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-4a,9-propanocarbazonium Hydrobromide

The crystal structure of the title compound has been determined by X-ray structure analysis. From these results a twist angle of 64.5° of the orbital of the nitrogen is derived.

■

Zur Bestimmung des Verdrillungswinkels des an der Resonanz mit dem Benzolkern beteiligten Orbitals am Stickstoff (Abbild. 1) führten wir eine Röntgenstrukturanalyse des Hydrobromids des von Fritz und Fischer¹⁾ synthetisierten 1.2.3.4.4a.9a-Hexahydro-4a.9-propano-carbazols durch. Dieser Winkel φ (p_z , C-8a; sp^3_z , N) ist für die Prüfung der $\cos^2 \varphi$ -Formel²⁾ für resonanzgehinderte Systeme von Interesse.

Die Substanz bildet monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 8.43 \pm 0.03 \text{ \AA} & \beta &= 92.57 \pm 0.15^\circ \\ b &= 16.57 \pm 0.03 \text{ \AA} \\ c &= 9.67 \pm 0.03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Die Gitterkonstanten wurden aus Equi-inklination-Diffraktometermessungen bestimmt. Die Drehachse war die c -Achse.

Die Messung von 1639 symmetrieunabhängigen Reflexen in sieben Schichten wurde auf einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometer, System Stoe-Güttinger, mit monochromatischer Cu- K_α -Strahlung durchgeführt. Aus den Intensitäten wurden die Strukturformeln unter Berücksichtigung der Absorptionskorrektur berechnet.

Die Koordinaten des Br-Atoms wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Funktion bestimmt. Die Berechnung der Punktlagen aller anderen Atome erfolgte durch Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen nach der Schweratommethode. Das endgültige Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die Verfeinerung

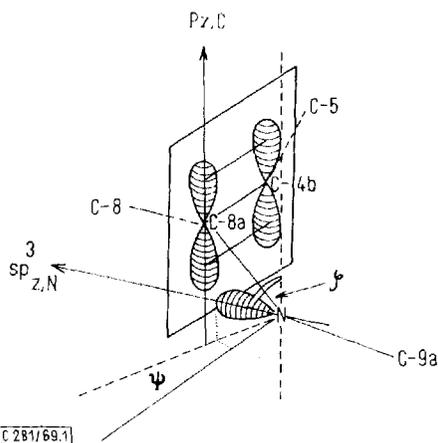
¹⁾ H. Fritz und O. Fischer, Angew. Chem. 76, 581 (1964).

²⁾ Vgl. hierzu B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 357 (1957), und vorangehende Arbeiten.

fürte bis zu einem endgültigen Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0,098$, bei Einführung einer Gewichtsfunktion bis zu $R = 0,068$. In Tab. 1 sind die so erhaltenen Koordinaten der Atome angegeben *).

Tab. 1. Koordinaten der Atome der untersuchten Propano-carbazol-Verbindung

Atom	x	y	z
Br	0.1963	0.1379	0.1769
C-1	0.6982	0.2191	0.3558
C-2	0.6788	0.1429	0.2411
C-3	0.7264	0.1669	0.0910
C-4	0.6200	0.2345	0.0301
C-4a	0.6214	0.3087	0.1263
C-4b	0.7741	0.3565	0.1477
C-5	0.8930	0.3725	0.0563
C-6	1.0230	0.4185	0.1052
C-7	1.0278	2.4512	0.2399
C-8	0.9062	0.4361	0.3311
C-8a	0.7825	0.3870	0.2771
C-9a	0.5927	0.2866	0.2791
C-10	0.5118	0.4304	0.3211
C-11	0.4971	0.4473	0.1650
C-12	0.4874	0.3683	0.0749
N	0.6416	0.3692	0.3484



Abbild. 1. Lage des Verdrehungswinkels φ im Molekül

Diskussion der Struktur

Das 1.2.3.4.4a.9a-Hexahydro-4a.9-propano-carbazolium-hydrobromid besteht aus vier Ringen (Abbild. 2, 3, 4). Der Ring A ist ein Benzolring, der innerhalb der Meßgenauigkeit in einer Ebene liegt, die durch die Gleichung

$$-3.9007x + 13.606y - 3.0298z - 0.13949 = 0$$

beschrieben wird. Die Abweichungen der Atome von dieser Ebene sind in Tab. 2 zusammengestellt.

*) Bei Bedarf kann die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturaktoren bei den Autoren angefordert werden.

Tab. 2. Abweichungen der Atome von der Ebene des Ringes A

Atom	Å
C-4a	0.0013
C-4b	0.0114
C-5	-0.0194
C-6	0.0099
C-7	-0.0081
C-8	-0.0007
C-8a	0.0213
N(9)	-0.0157

Der Ring B enthält das Stickstoffatom. Die Winkel am Stickstoff entsprechen etwa dem Tetraederwinkel; die Bindungslängen entsprechen den üblichen Werten.

Die Ringe C und D besitzen Sesselkonformation. Für die Winkel und Bindungslängen erhält man die normalen Werte. Abweichungen vom Tetraederwinkel zeigen nur die im Fünfring befindlichen Atome C-4a und C-9a.

Der Winkel ψ zwischen der Achse des sp^3 -Orbitals am N und der Ebene senkrecht zur Benzolebene durch die Atome C-8a und C-4b (Abbild. 1) beträgt nur ca. 3° ; er ist also bei Berechnung der $\cos^2 \varphi$ -abhängigen Größen nicht zu berücksichtigen. Der gesuchte Verdrillungswinkel des mit einem Proton besetzten sp^3 -Hybridorbitals am Stickstoff gegenüber der Elektronenwolke am Benzolring beträgt 64.5° , wie man durch Berechnung des Winkels zwischen Normale zur Benzolebene und Richtung des protonierten sp^3 -Hybridorbitals am Stickstoff findet.

Diese Normale auf den Benzolring kann durch den Vektor $M = -0.56668 \cdot 10^{-1} A + 0.49543 \cdot 10^{-1} B - 0.34615 \cdot 10^{-1} C$ dargestellt werden, wobei A , B , C die Vektoren sind, die die Elementarzelle definieren.

Die $\cos^2 \varphi$ -abhängigen Größen sollten demnach auf 18.5% der entsprechenden Größen des am Stickstoff unverbrückten Indolins sinken. Zu diesen Größen gehören z. B. die Mesomerieenergie, der induktive Parameter und die Intensität der Einzelbanden im Spektrum.

Der Abstand N-Br beträgt 3.16 Å. Eine $N^\oplus \dots H \dots Br^\ominus$ -Wasserstoffbrücke ist deshalb wahrscheinlich, zumal das Br^\ominus -Ion genau auf der Achse des sp^3 -Hybridorbitals am Stickstoff liegt.

Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt und im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[281/69]