

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 $_{\alpha}$ -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

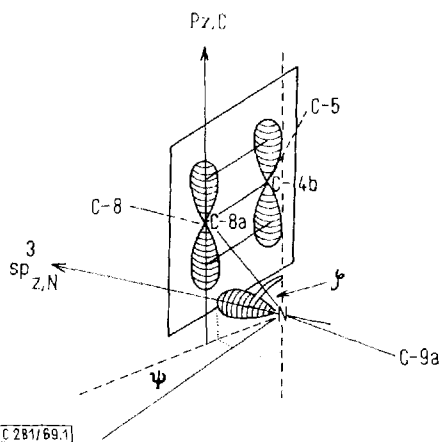
¹⁾ H. Fritz und O. Fischer, Angew. Chem. 76, 581 (1964).

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]