

Ernst Carstensen-Oeser

## Kristallstrukturbestimmung von 3,3'-Diphenyl-biisindolyliiden-(1.1') mit Hilfe der Faltmolekül-Methode

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Lehrstuhl für Strukturforchung

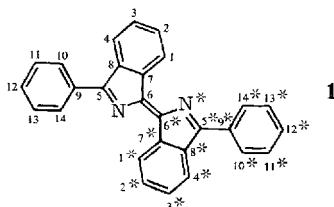
(Eingegangen am 21. Juni 1971)

Die Struktur von 3,3'-Diphenyl-biisindolyliiden-(1.1') ( $C_{28}H_{18}N_2$ ) wurde röntgenographisch bestimmt. Die Substanz kristallisiert mit 2 Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Gitterkonstanten sind  $a = 10.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.95 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.6^\circ$ ,  $\beta = 95.7^\circ$  und  $\gamma = 111.1^\circ$ . Die Lösung des Phasenproblems gelang mit Hilfe der Faltmolekül-Methode. Das Molekül ist nicht zentrosymmetrisch und besitzt eine zweizählige Achse.

### Crystal Structure Determination of 3,3'-Diphenyl-1.1'-biisindolylidene by Application of the Folding-Molecule Method

The crystal structure of 3,3'-diphenyl-1.1'-biisindolylidene ( $C_{28}H_{18}N_2$ ) has been determined by X-Ray diffraction methods. The space group is  $P\bar{1}$  with two molecules in the unit cell. The lattice parameters are  $a = 10.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.95 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.6^\circ$ ,  $\beta = 95.7^\circ$  and  $\gamma = 111.1^\circ$ . The phase problem has been solved by application of the folding-molecule method. The molecule is not centric but has a two-fold axis.

3,3'-Diphenyl-biisindolyliiden-(1.1') (**1**), ein dimeres Isoindolenin-Derivat mit einem Diaza-hexatrien-Chromophor, wurde von *Kreher* und *Seubert*<sup>1)</sup> in guten Ausbeuten bei der reduktiven Cyclisierung von *o*-Cyan-benzophenon erhalten.



Unabhängig davon wurde kurze Zeit später von einer anderen Arbeitsgruppe<sup>2)</sup> über seine oxydative Bildung aus 1-Phenyl-isoindol berichtet. Die farbige Verbindung **1** ist inzwischen auch Gegenstand eines Patent<sup>3)</sup>.

Bislang fehlen chemische Abbaumethoden zum Strukturbeweis. Zur eindeutigen Festlegung der Konstitution und der Konfiguration des Moleküls wurde deshalb die im Folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

<sup>1)</sup> R. Kreher und J. Seubert, Tetrahedron Letters [London] **26**, 3015 (1966).

<sup>2)</sup> R. I. Fryer, B. Brust, J. v. Earley und L. H. Sternbach, J. chem. Soc. [London] **1967**, 366.

<sup>3)</sup> Cassella Farbwerke Mainkur AG, Brit. Pat. 1020305, C. A. **64**, 17758h (1966).

I kristallisiert aus Acetonitril mit 2 Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Zelle hat folgende Abmessungen:

$a = 10.87 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.6 \pm 0.2^\circ$ ,  $\beta = 95.7 \pm 0.2^\circ$  und  $\gamma = 111.1 \pm 0.2^\circ$

Die Intensitäten von 2632 Reflexen der Schichten  $hk0$  bis  $hk6$  wurden mit einem automatischen lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometer unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (LiF-Kristallmonochromator) an einem nadelförmigen Kristall von etwa  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$  Querschnitt gemessen. Aus diesen Meßwerten wurden ohne Berücksichtigung der Absorption die Strukturamplituden und deren Standardabweichungen berechnet. Die letzteren nach folgendem Schema<sup>4)</sup>:

$$\sigma_I = (R + (T_R/T_B)^2 \cdot B + K^2(R^2 + (T_R^2/T_B^2) \cdot B^2))^{1/2}$$

$$\sigma_F = 0.5 \cdot \sigma_I (LP \cdot I)^{-1/2} \text{ im Normalfall}$$

$$\sigma_F = 0.5 \cdot (\sigma_{I/LP})^{1/2} \text{ für Reflexe mit } I < \sigma_I$$

$R$  = Zählrate für Reflexintegral

$B$  = Zählrate für Untergrundintensität

$I$  = Zählrate für Reflex nach Untergrundkorrektur

$T_R$  = Meßzeit für Reflexintegral

$T_B$  = Untergrundmeßzeit

$K = 0.025$

$LP$  = Lorenz-Polarisationsfaktor

Es resultierten 2220 signifikant von Null verschiedene Strukturamplituden mit  $F \geq 2 \cdot \sigma_F$ .

Die Berechnung der normalisierten Strukturfaktoren ergab den Gesamttemperaturfaktor  $B = 3.02 \text{ \AA}^2$  und die folgenden Mittelwerte, die für einen zentrosymmetrischen Kristall sprechen:

$$\langle |E| \rangle = 0.728$$

$$\langle |E^2| \rangle = 0.975$$

$$\langle |E^2 - 1| \rangle = 1.100$$

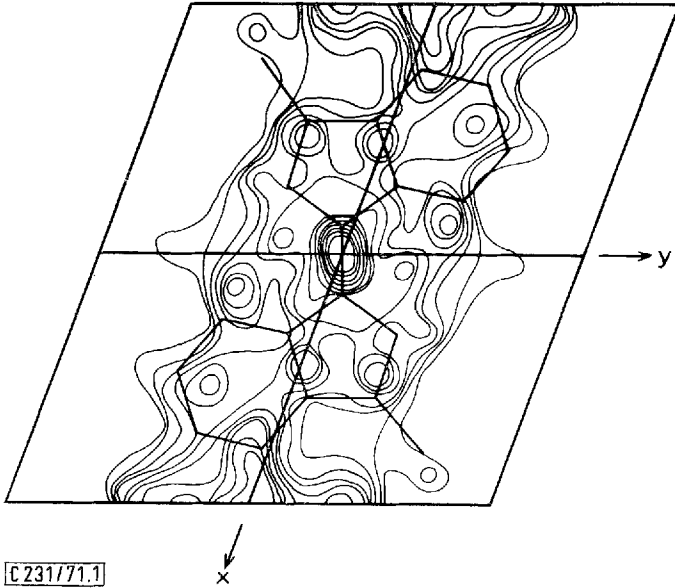
## Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Es erschien uns günstig, im vorliegenden Fall die Lösung des Phasenproblems durch eine Interpretation der Patterson-Funktion zu versuchen. Dazu benutzten wir die automatisierte Faltmolekül-Methode<sup>5,6)</sup>. Zur Berechnung des für die Orientierungsbestimmung notwendigen gleichindizierten Faltmoleküls verwendeten wir ein ebenes Modell, das 20 der 30 gesuchten Atome enthielt. Das gewählte Modell und das resultierende Faltmolekül sind in Abbild. 1 dargestellt.

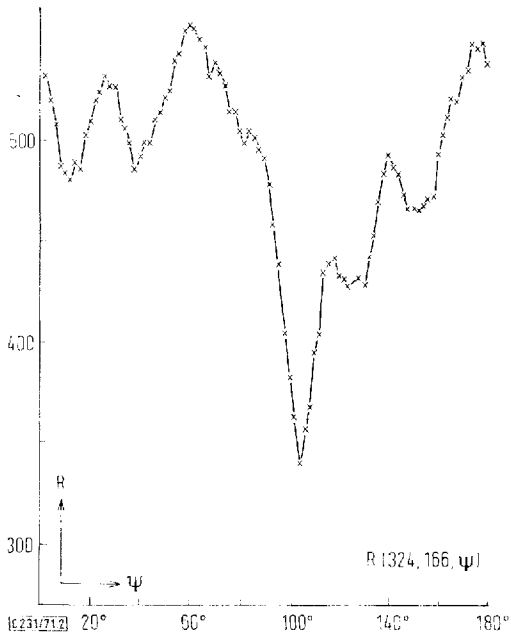
<sup>4)</sup> H. Paulus, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1966.

<sup>5)</sup> W. Hoppe, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1076 (1957).

<sup>6)</sup> R. Huber, Acta crystallograph. [Copenhagen] **19**, 353 (1965). Wir danken Herrn Dr. R. Huber, MPI München, für die Überlassung seines Faltmolekülprogrammes.



Abbild. 1. Gleichindiziertes Faltmolekül und das zugrunde liegende Molekülmodell



Abbild. 2. Diskrepanzfunktion zur Ermittlung des Winkels  $\psi$  (willkürliche Skala für die Abszisse)

Tab. 1. Lageparameter für 3,3'-Diphenyl-biisindolylden-(1,1'). Alle Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

| Atom  | X         | Y         | Z          |
|-------|-----------|-----------|------------|
| C1    | 889 (4)   | 8329 (5)  | 4272 (5)   |
| C2    | 674 (4)   | 7301 (5)  | 5124 (5)   |
| C3    | 9400 (5)  | 6541 (6)  | 5405 (5)   |
| C4    | 8298 (4)  | 6791 (5)  | 4846 (5)   |
| C5    | 7609 (4)  | 8352 (5)  | 3207 (5)   |
| C6    | 9600 (4)  | 9518 (5)  | 2780 (5)   |
| C7    | 9783 (4)  | 8581 (5)  | 3708 (5)   |
| C8    | 8503 (4)  | 7831 (5)  | 4016 (5)   |
| C9    | 6151 (4)  | 7844 (5)  | 3125 (5)   |
| C10   | 5353 (4)  | 7659 (5)  | 1891 (5)   |
| C11   | 3966 (4)  | 7146 (5)  | 1791 (5)   |
| C12   | 3379 (5)  | 6830 (5)  | 2940 (5)   |
| C13   | 4157 (6)  | 7029 (6)  | 4194 (6)   |
| C14   | 5554 (5)  | 7524 (5)  | 4303 (5)   |
| N     | 8245 (3)  | 9314 (4)  | 2499 (4)   |
| C1*   | 9293 (4)  | 1715 (5)  | 673 (5)    |
| C2*   | 9522 (4)  | 2753 (5)  | -157 (5)   |
| C3*   | 816 (5)   | 3557 (6)  | -371 (5)   |
| C4*   | 1907 (4)  | 3330 (5)  | 243 (5)    |
| C5*   | 2559 (4)  | 1737 (5)  | 1852 (5)   |
| C6*   | 546 (4)   | 507 (5)   | 2192 (5)   |
| C7*   | 392 (4)   | 1491 (5)  | 1311 (5)   |
| C8*   | 1687 (4)  | 2302 (5)  | 1085 (5)   |
| C9*   | 4021 (4)  | 2200 (5)  | 1922 (5)   |
| C10*  | 4610 (4)  | 1180 (5)  | 1970 (5)   |
| C11*  | 5984 (4)  | 1595 (5)  | 2039 (5)   |
| C12*  | 6774 (5)  | 3045 (5)  | 2078 (5)   |
| C13*  | 6205 (5)  | 4081 (5)  | 2054 (5)   |
| C14*  | 4825 (4)  | 3667 (5)  | 1973 (5)   |
| N*    | 1903 (3)  | 704 (4)   | 2484 (4)   |
| HC1   | 1827 (27) | 8913 (33) | 4001 (29)  |
| HC2   | 1493 (28) | 7125 (33) | 5453 (30)  |
| HC3   | 9299 (28) | 5750 (33) | 6116 (30)  |
| HC4   | 7424 (27) | 6276 (33) | 4948 (29)  |
| HC10  | 5719 (27) | 7844 (33) | 1039 (28)  |
| HC11  | 3422 (28) | 7054 (33) | 769 (29)   |
| HC12  | 2375 (27) | 6481 (33) | 2712 (29)  |
| HC13  | 3823 (27) | 6946 (33) | 5012 (29)  |
| HC14  | 6121 (28) | 7677 (33) | 5196 (28)  |
| HC1*  | 8345 (27) | 1050 (33) | 900 (29)   |
| HC2*  | 8742 (28) | 2903 (33) | -573 (29)  |
| HC3*  | 934 (28)  | 4338 (33) | -1086 (33) |
| HC4*  | 2822 (27) | 3863 (33) | 137 (29)   |
| HC10* | 4070 (27) | 183 (27)  | 1988 (28)  |
| HC11* | 6415 (28) | 874 (33)  | 2107 (28)  |
| HC12* | 7754 (27) | 3335 (33) | 2287 (29)  |
| HC13* | 6754 (28) | 5140 (33) | 2028 (29)  |
| HC14* | 4411 (27) | 4477 (33) | 1802 (29)  |

Das Faltmolekül wurde als periodisches Objekt berechnet. Deshalb ist seine Gestalt infolge von Translationsüberlagerungen auch abhängig von der Orientierung des Modells zum zugrunde liegenden Koordinatensystem. Lediglich der innerste Bereich sollte frei von solchen Translationsüberlagerungen sein, und nur dieser Teil ist deshalb für eine Orientierungsbestimmung geeignet.

Die Patterson-Funktion zeigte, daß die Ebene des gleichindizierten Faltmoleküls etwa parallel zur Netzebene  $\bar{1}22$  liegen mußte. So beschränkte sich die Orientierungsbestimmung auf die Bestimmung eines Eulerschen Winkels. Aus der berechneten Diskrepanzfunktion<sup>6)</sup> (s. Abbild. 2)  $R(\vartheta, \varphi, \psi)$ , wobei  $\vartheta = 324^\circ$  und  $\varphi = 166^\circ$  die Richtung des reziproken Gittervektors  $\bar{1}22$  definieren, ergab sich  $\psi = 104^\circ$ .

Die Translationsparameterbestimmung unter Verwendung der so gefundenen Orientierung verlief ohne Schwierigkeiten und zeigte, daß das Zentrum des Moleküls in  $(0,0,1/4)$  liegt.

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren für 3,3'-Diphenyl-biisindolylden-(1.1') gemäß der Formel

$\exp -(h^2 \cdot \text{Beta}_{11} + k^2 \cdot \text{Beta}_{22} + l^2 \cdot \text{Beta}_{33} + 2hk \cdot \text{Beta}_{12} + 2hl \cdot \text{Beta}_{13} + 2kl \cdot \text{Beta}_{23})$   
Alle Werte sind mit  $10^{-4}$  zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

| Atom | Beta <sub>11</sub> | Beta <sub>22</sub> | Beta <sub>33</sub> | Beta <sub>12</sub> | Beta <sub>13</sub> | Beta <sub>23</sub> |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C1   | 67 (3)             | 95 (5)             | 98 (5)             | 33 (3)             | 11 (3)             | 22 (4)             |
| C2   | 103 (4)            | 120 (5)            | 69 (5)             | 54 (4)             | 10 (3)             | 39 (4)             |
| C3   | 106 (4)            | 92 (5)             | 109 (6)            | 35 (3)             | 13 (4)             | 37 (4)             |
| C4   | 88 (3)             | 85 (4)             | 67 (5)             | 21 (3)             | 22 (3)             | 31 (4)             |
| C5   | 59 (3)             | 71 (4)             | 64 (5)             | 17 (3)             | 16 (3)             | 14 (3)             |
| C6   | 57 (3)             | 77 (4)             | 65 (5)             | 24 (3)             | 17 (3)             | 22 (3)             |
| C7   | 63 (3)             | 73 (4)             | 60 (5)             | 23 (3)             | 13 (3)             | 13 (3)             |
| C8   | 63 (3)             | 74 (4)             | 58 (5)             | 19 (3)             | 12 (3)             | 11 (3)             |
| C9   | 58 (3)             | 80 (4)             | 64 (5)             | 18 (3)             | 16 (3)             | 26 (4)             |
| C10  | 75 (3)             | 94 (4)             | 43 (5)             | 33 (3)             | 16 (3)             | 28 (3)             |
| C11  | 70 (3)             | 122 (5)            | 69 (6)             | 36 (3)             | 14 (3)             | 33 (4)             |
| C12  | 67 (3)             | 140 (6)            | 113 (6)            | 38 (3)             | 24 (3)             | 37 (5)             |
| C13  | 82 (4)             | 196 (7)            | 97 (6)             | 40 (4)             | 41 (3)             | 48 (5)             |
| C14  | 75 (4)             | 166 (6)            | 74 (6)             | 31 (4)             | 28 (3)             | 39 (5)             |
| N    | 55 (2)             | 85 (3)             | 69 (4)             | 19 (2)             | 20 (2)             | 26 (3)             |
| C1*  | 62 (3)             | 100 (5)            | 93 (5)             | 35 (3)             | 17 (3)             | 22 (4)             |
| C2*  | 89 (4)             | 123 (5)            | 86 (6)             | 56 (3)             | 21 (3)             | 48 (4)             |
| C3*  | 89 (4)             | 97 (5)             | 125 (6)            | 42 (3)             | 25 (3)             | 43 (4)             |
| C4*  | 78 (3)             | 87 (4)             | 63 (5)             | 28 (3)             | 22 (3)             | 34 (4)             |
| C5*  | 58 (3)             | 65 (4)             | 73 (5)             | 20 (3)             | 17 (3)             | 19 (3)             |
| C6*  | 55 (3)             | 74 (4)             | 73 (5)             | 23 (3)             | 16 (3)             | 21 (3)             |
| C7*  | 57 (3)             | 77 (4)             | 75 (5)             | 27 (3)             | 16 (3)             | 12 (3)             |
| C8*  | 59 (3)             | 72 (4)             | 68 (5)             | 24 (3)             | 13 (3)             | 14 (3)             |
| C9*  | 51 (3)             | 73 (4)             | 82 (5)             | 20 (3)             | 20 (3)             | 27 (3)             |
| C10* | 71 (3)             | 86 (4)             | 120 (5)            | 32 (3)             | 29 (3)             | 40 (4)             |
| C11* | 79 (3)             | 118 (5)            | 126 (6)            | 48 (3)             | 40 (3)             | 50 (4)             |
| C12* | 59 (3)             | 132 (5)            | 96 (5)             | 35 (3)             | 29 (3)             | 42 (4)             |
| C13* | 62 (3)             | 97 (4)             | 66 (5)             | 12 (3)             | 15 (3)             | 26 (4)             |
| C14* | 64 (3)             | 74 (4)             | 86 (5)             | 20 (3)             | 18 (3)             | 19 (4)             |
| N*   | 54 (2)             | 82 (3)             | 84 (4)             | 23 (2)             | 19 (2)             | 29 (3)             |

Das mit Hilfe der Faltmolekül-Methode gefundene Modell der Struktur war ausreichend, um die noch fehlenden 10 Atome über eine Fourier-Synthese zu lokalisieren.

Die weitere Verfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate<sup>7)</sup> in folgenden Teilschritten vorgenommen:

1. Isotrope Verfeinerung aller C- und N-Atomparameter ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome bis  $R = 15\%$ ;
2. Berechnung der Lagen der Wasserstoffatome und anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome bis  $R = 6.1\%$ ;
3. Freigabe der Ortsparameter der Wasserstoffatome. Es resultierte ein  $R$ -Faktor von  $5.8\%$ .

Zur Kontrolle wurde eine Differenz-Fourier-Synthese berechnet, wobei nur die Anteile der C- und N-Atome subtrahiert wurden: alle H-Atome konnten auf diese Weise sichtbar gemacht werden. Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

### Diskussion der Ergebnisse

Aus den mit Hilfe der LSQ-Verfeinerung gewonnenen Lageparametern wurden die Atomabstände und die Bindungswinkel berechnet und in das Moleküldiagramm (Abbild. 3) übertragen. Der größte Wert aller Standardabweichungen für die Bindungslängen beträgt  $0.009 \text{ \AA}$  (bzw.  $0.04 \text{ \AA}$  für Bindungen, an denen H-Atome beteiligt sind). Für die Winkel sind diese Werte  $0.6^\circ$  bzw.  $2.2^\circ$ .

Die aus den berechneten anisotropen Temperaturfaktoren resultierenden Schwingungsellipsoide sind in der Abbild. 4 wiedergegeben<sup>8)</sup>.

Die vorliegende Strukturbestimmung hat die von *Kreher* und *Seubert*<sup>1)</sup> vorgeschlagene Konfiguration des Moleküls (N-Atome in *trans*-Stellung zur zentralen Doppelbindung) bestätigt. Darüber hinaus ergab die Analyse des Molekülfeinbaues weitere Charakteristika dieses neuen Farbstoffes:

1. Auffallend sind die für ein voll durchkonjugiertes System recht großen Bindungsabstände C5—C8 und C6—C7 bzw. C5\*—C8\* und C6\*—C7\*, die den Diaza-hexatrien-Chromophor von den ankondensierten Sechsringen trennen. Man muß somit annehmen, daß die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung zwischen dem Chromophor und den Phenylresten nur gering ist. Versuche, die die Synthese anderer Derivate des Diaza-hexatrien-Systems ohne weitere elektronische Wechselwirkung zum Ziel haben, sollten deshalb erfolgversprechend sein.

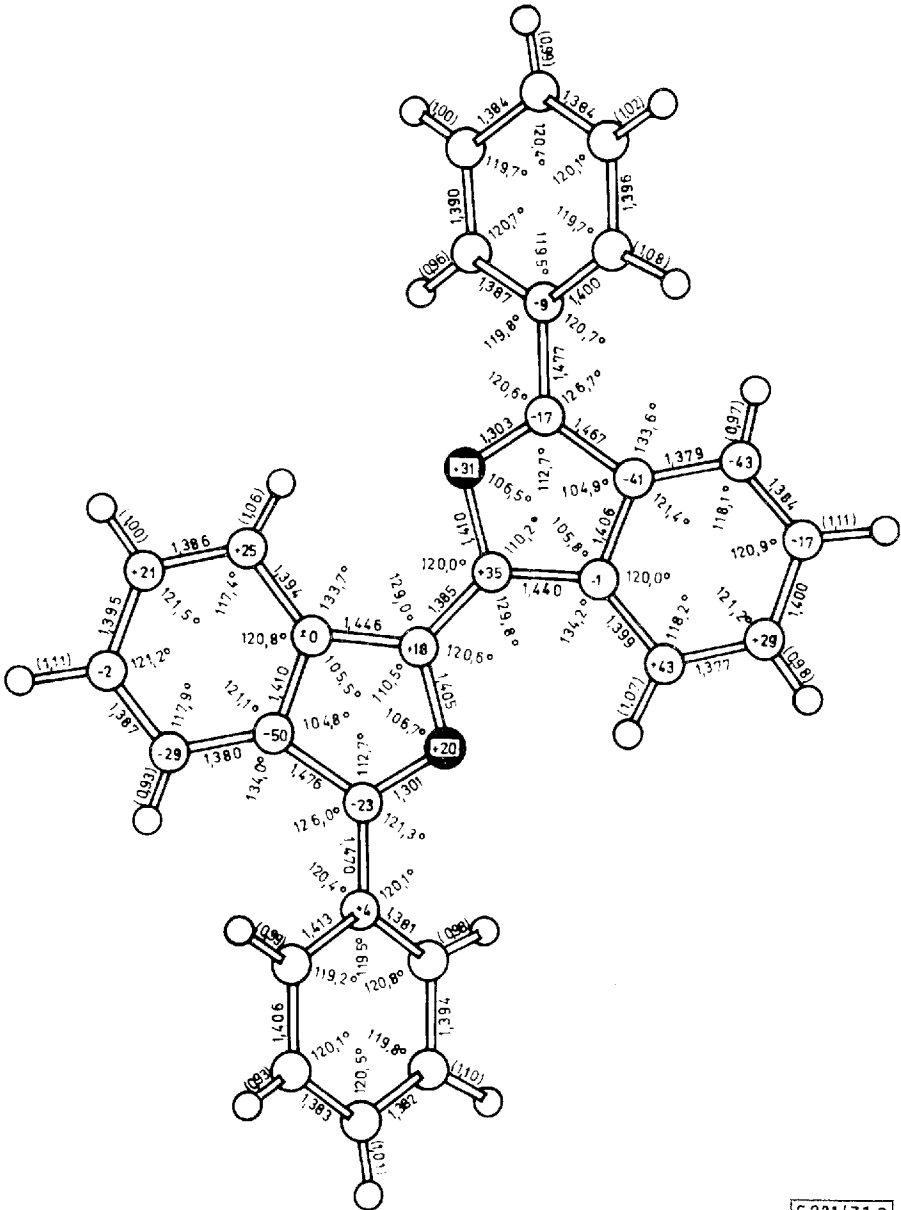
2. Das dimere Isoindoleninsystem ist nur angenähert eben. Die „beste“ Ebene durch die 18 Atome läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$-0.233x + 0.614y + 0.686z = 0.553$$

Die Abstände der Atome von dieser Ebene sind in der Abbild. 3 ebenfalls wiedergegeben. Die Zahlen in den Atomen geben die Abstände in  $1/1000 \text{ \AA}$  an.

<sup>7)</sup> *W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy*, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

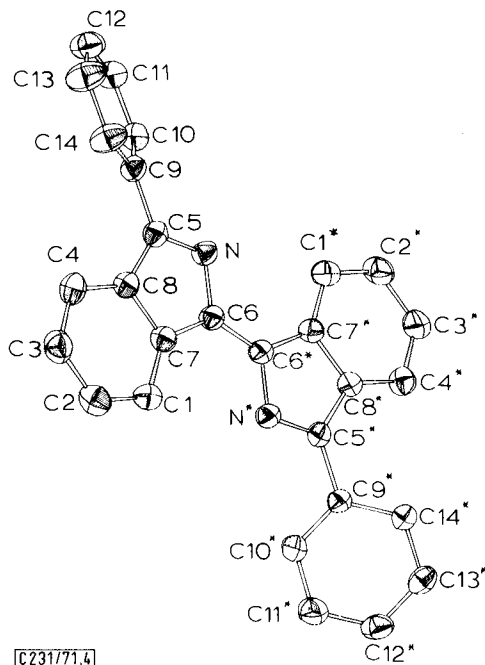
<sup>8)</sup> *C. K. Johnson*, OR TEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794, 1965.



C231/71.3

Abbild. 3. Molekülgeometrie für 3,3'-Diphenyl-bisindolyiden-(1,1')

Zur Kontrolle wurden auch die Ebenen durch die Atome der Phenylringe (Ring 1: C9 – C14 und Ring 2: C9\* – C14\*) berechnet. Diese beiden Ringe sind eben. Der größte Abstand eines Atoms von der Ringebene beträgt im Ring 1 0.008 Å und im Ring 2 0.007 Å, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt.



Abbild. 4. Schwingungsellipsoide für 3,3'-Diphenyl-biisindolylden-(1,1')

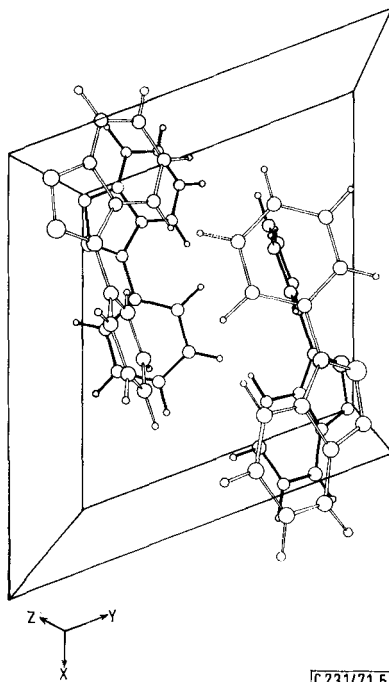
3. Das hervorstechendste Merkmal der Struktur des Moleküls ist die Abwinkelung der Ebenen der Phenylreste gegenüber der Hauptmolekülebene. Der Torsionswinkel beträgt  $39^\circ$ . Die Drehung der Ringebenen gegeneinander ist die Folge der sterischen Behinderung des Wasserstoffatoms HC4 durch HC14 bzw. HC4\* durch HC14\*, die bei einer koplanaren Anordnung auftreten würde. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Drehung in der Weise erfolgt, daß der Mittelpunkt des Moleküls (Mitte der Verbindungslinie C6 mit C6\*) nicht, wie man erwarten könnte, ein Symmetriezentrum darstellt, sondern der Durchstoßpunkt einer zweizähligen Achse ist, die senkrecht auf der Hauptmolekülebene steht. Die Zweizähligkeit erkennt man ebenfalls an den Abweichungen der Atome des dimeren Isoindoleninsystems von der Hauptebene.

Die Kristallstrukturbestimmung hat somit gezeigt, daß das Molekül in zwei optisch isomeren Formen existiert. Beide Antipoden sind in der zentrosymmetrischen Elementarzelle vorhanden.

4. Der azentrische Bau des Moleküls begünstigt die dichte Packung der Moleküle innerhalb des Kristalles. Aus der Abbild. 5 erkennt man, daß die Isoindoleninsysteme direkt übereinander liegen und daß die Phenylreste in der Weise angeordnet sind, daß über einem nahezu horizontalen Ring sich stets ein gleicher mit vertikaler Orientierung befindet. Diese Periodizität in der Anordnung der Phenylringe tritt nicht nur in der z-Richtung auf, sondern ebenso in der y-Richtung. Auf diese Weise wird der



Raum der Elementarzelle im Bereich um  $x = 1/2$  so ausgefüllt, daß die Wasserstoffatome der Phenylreste sich am wenigsten gegenseitig behindern. Eine solche Anordnung wäre mit zwei zentrosymmetrischen Molekülen nicht möglich.



Abbild. 5. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle

Alle Rechnungen wurden durchgeführt an der IBM 7040 der *Technischen Hochschule Darmstadt* sowie an der IBM 7094 und der Telefunken TR 440 des *Deutschen Rechenzentrums Darmstadt*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Bereitstellung der Rechenzeit gedankt. — Herrn Priv. Doz. Dr. R. Kreher, Darmstadt, danke ich für die Substanzproben und für wertvolle Diskussionen.

[231/71]