

Ali Kutoglu und Heinz Jepsen

## Die Kristallstruktur von 5-Benzoylimino-3-phenyl-2-[4-bromphenyl]-2.5-dihydro-1.2.4-thiodiazol

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

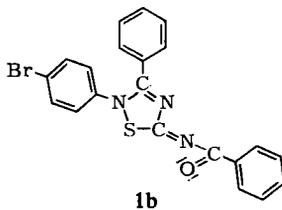
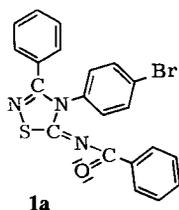
(Eingegangen am 5. August 1971)

Die von *Neidlein* et al.<sup>1)</sup> synthetisierte Verbindung  $C_{21}H_{14}BrOSN_3$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 10.065 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.858 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.115 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.82^\circ$ ,  $\beta = 77.15^\circ$  und  $\gamma = 90.91^\circ$ . Die Struktur wurde über dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen ermittelt. Im Kristall liegt die Molekülstruktur **1b** vor. Die gefundenen interatomaren Abstände können interpretiert werden, wenn man eine zusätzliche  $\pi$ -Bindung in der ebenen Thiodiazol-*N*-acylgruppe in Betracht zieht.

### The Crystal Structure of 5-Benzoylimino-2-(4-bromophenyl)-3-phenyl-2.5-dihydro-1.2.4-thiodiazole

The compound  $C_{21}H_{14}BrOSN_3$ , which was recently prepared by *Neidlein* et al.<sup>1)</sup>, crystallizes in the centrosymmetric triclinic space group  $P\bar{1}$  with cell dimensions  $a = 10.065 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.858 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.115 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.82^\circ$ ,  $\beta = 77.15^\circ$ , and  $\gamma = 90.91^\circ$ . The structure was solved by the interpretation of the three-dimensional Patterson and Fourier syntheses. In the crystal the compound has the molecular structure **1b**. The interatomic distances can be interpreted by assuming the existence of an additional  $\pi$ -bond in the thiodiazole *N*-acyl group.

Auf Grund von massenspektroskopischen Untersuchungen und stereochemischen Überlegungen haben *Neidlein* und Mitarbb.<sup>1)</sup> für die Verbindung  $C_{21}H_{14}BrOSN_3$  zwei Molekülstrukturen (**1a**, **1b**) vorgeschlagen. Die folgende Röntgenstrukturanalyse sollte in erster Linie Aufklärung darüber geben, welche der postulierten Strukturen realisiert ist. Von stereochemischer Bedeutung war weiterhin die Frage nach der Konfiguration des Gesamtmoleküls, insbesondere nach der Anordnung der Thiodiazol- und *N*-Acylgruppe und der Verteilung der Doppelbindungen.



<sup>1)</sup> E. *Neidlein* et al., *Tetrahedron Letters*, im Druck.

## Strukturbestimmung

Wegen des erheblichen Unterschieds der Elektronenzahlen von Brom und Schwefel einerseits und den restlichen „Leichtatomen“ des Moleküls andererseits wurde für die Strukturbestimmung der Weg über die Schweratom-Methode gewählt. Mit den gesammelten dreidimensionalen Daten wurde zunächst eine Patterson-Synthese gerechnet. Unter der Annahme der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  konnten durch eine Interpretation der stärksten Patterson-Maxima zuerst die Atomkoordinaten der S- und Br-Atome bestimmt werden. Die Anzahl der gesuchten Molekülatome wurde schrittweise bis auf 14 erhöht, indem weitere interatomare Vektoren systematisch aufgesucht und interpretiert wurden. Mit den so gefundenen Atomparametern wurde anschließend eine dreidimensionale Fourier-Synthese gerechnet, der sich dann die Koordinaten der noch fehlenden 13 Atome entnehmen ließen. H-Atome wurden nicht lokalisiert. Sie blieben auch bei folgenden Rechnungen unberücksichtigt. Eine Strukturfaktorbestimmung mit den angenäherten Atomparametern bestätigte die Richtigkeit des aufgestellten Strukturmodells.

Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

## Strukturverfeinerung

Die Näherungsstruktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Minimalisiert wurde die Größe  $\sum w(F_o - k \cdot F_c)^2$ , wobei die Bewichtung etwas modifiziert nach der von *Hughes*<sup>2)</sup> eingeführten Methode erfolgte.  $k$  ist hierbei ein Skalenfaktor. Entsprechend den experimentellen Gegebenheiten wurden die Fehler der beobachteten Strukturamplituden wie folgt angesetzt:

$$\begin{aligned}\sigma(F_o) &= 0.05 (F_o) \text{ wenn } 60 < F_o \\ \sigma(F_o) &= 0.10 (F_o) \text{ wenn } 30 < F_o < 60 \\ \sigma(F_o) &= 0.20 (F_o) \text{ wenn } 30 > F_o\end{aligned}$$

Die Bewichtung eines einzelnen Meßwertes wird dann durch den Ausdruck  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  wiedergegeben. Nach wenigen Rechenzyklen wurde Konvergenz zwischen den beobachteten und den berechneten Strukturamplituden erreicht. Der  $R$ -Wert betrug 14.3% ( $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o|$ ).

Es wurden dabei neben den Ortskoordinaten auch die individuellen isotropen Temperaturfaktoren der einzelnen Atome variiert. Der schichtweisen Intensitätsmessung wurde über eine entsprechende Skalierung der experimentellen Daten Rechnung getragen. Von diesem Zeitpunkt an wurde die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome so lange fortgesetzt, bis die Parameterverschiebungen kleiner als 10% der dazugehörigen Standardabweichungen waren. Am Ende der Rechnung betrug der  $R$ -Index 7.7% ( $R_w = 9.0\%$ ).

Die endgültigen Atomparameter nebst ihren Standardabweichungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

<sup>2)</sup> *E. W. Hughes*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1737 (1941).

Tab. 1. Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome in **1b** mit deren berechneten Standardabweichungen (in Klammern)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Br	-0.1768 (2)	-0.2301 (2)	-0.4268 (3)	3.43 (8)	1.78 (6)	2.32 (11)	-0.26 (6)	-0.06 (6)	-0.02 (7)
S	-0.0114 (4)	0.4715 (4)	-0.2818 (5)	2.4 (2)	1.3 (1)	0.1 (2)	-0.3 (1)	0.0 (2)	-0.1 (1)
N <sub>1</sub>	-0.1423 (14)	0.3942 (13)	-0.1829 (15)	2.3 (5)	1.3 (5)	0.6 (6)	-0.2 (4)	-0.2 (5)	0.0 (5)
N <sub>2</sub>	-0.1423 (13)	-0.3915 (13)	-0.0349 (15)	2.2 (5)	1.2 (5)	0.4 (6)	-0.3 (4)	0. (5)	0.1 (5)
N <sub>3</sub>	0.0380 (14)	-0.2666 (13)	-0.1392 (15)	2.5 (6)	1.5 (5)	0.1 (6)	-0.2 (5)	0.1 (5)	0.0 (5)
O	0.1457 (12)	-0.3936 (12)	-0.3558 (13)	3.1 (5)	2.1 (4)	0.1 (5)	-0.0 (5)	0.0 (5)	0.0 (5)
C <sub>1</sub>	-0.1745 (16)	-0.0347 (16)	-0.3462 (19)	1.8 (6)	1.2 (5)	0.2 (8)	0.0 (6)	0.0 (6)	0.0 (6)
C <sub>2</sub>	-0.1506 (18)	0.0097 (18)	-0.2126 (22)	3.2 (8)	1.6 (6)	1.3 (9)	-0.1 (8)	-0.2 (8)	0.0 (8)
C <sub>3</sub>	-0.1424 (19)	0.1555 (18)	-0.1575 (20)	3.4 (8)	1.7 (6)	0.1 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
C <sub>4</sub>	-0.1591 (17)	0.2479 (16)	-0.2346 (19)	2.5 (7)	1.3 (6)	0.1 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
C <sub>5</sub>	-0.1846 (18)	0.2014 (17)	-0.3699 (19)	2.5 (7)	1.6 (6)	0.1 (8)	-0.1 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
C <sub>6</sub>	-0.1902 (19)	0.0578 (19)	-0.4292 (20)	3.0 (8)	2.3 (7)	0.0 (8)	-0.1 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
C <sub>7</sub>	-0.0426 (16)	-0.3830 (15)	-0.1422 (18)	1.9 (6)	1.0 (5)	0.1 (8)	-0.1 (8)	0.1 (6)	0.0 (5)
C <sub>8</sub>	-0.1978 (15)	0.4809 (16)	-0.0614 (18)	1.4 (6)	1.4 (5)	0.1 (8)	0.0 (5)	-0.2 (6)	-0.1 (5)
C <sub>9</sub>	-0.3124 (16)	0.4546 (16)	0.0449 (19)	1.7 (6)	1.3 (5)	0.3 (8)	0.1 (5)	0.0 (6)	0.3 (5)
C <sub>10</sub>	-0.3310 (19)	-0.4581 (19)	0.1816 (21)	2.8 (7)	2.5 (7)	0.6 (9)	0.1 (6)	0.1 (7)	0.6 (6)
C <sub>11</sub>	-0.4422 (23)	-0.4676 (22)	0.2855 (23)	4.4 (9)	3.3 (8)	1.0 (9)	-0.4 (8)	0.5 (8)	1.1 (7)
C <sub>12</sub>	-0.5436 (23)	0.4342 (22)	0.2515 (25)	3.7 (9)	3.5 (8)	2.7 (9)	-0.1 (8)	0.2 (9)	2.0 (7)
C <sub>13</sub>	-0.5252 (21)	0.3467 (20)	0.1232 (25)	3.2 (9)	3.1 (7)	3.4 (9)	-0.6 (7)	-0.2 (8)	2.2 (7)
C <sub>14</sub>	-0.4128 (19)	0.3574 (20)	0.0152 (24)	2.1 (7)	2.9 (7)	2.6 (9)	-0.5 (6)	-0.2 (7)	1.0 (7)
C <sub>15</sub>	0.1313 (16)	-0.2832 (15)	-0.2572 (18)	1.7 (6)	1.1 (5)	0.3 (8)	-0.3 (5)	0.2 (6)	0.1 (5)
C <sub>16</sub>	0.2286 (16)	-0.1700 (16)	-0.2621 (18)	1.7 (6)	1.4 (5)	0.0 (8)	-1.0 (8)	0.0 (8)	0.0 (8)
C <sub>17</sub>	0.3543 (18)	-0.1984 (19)	-0.3554 (20)	2.6 (7)	2.6 (7)	0.1 (8)	-0.3 (8)	0.3 (7)	0.2 (6)
C <sub>18</sub>	0.4477 (20)	-0.0893 (21)	-0.3592 (23)	2.6 (8)	3.6 (8)	1.7 (9)	-0.9 (7)	0.4 (7)	1.2 (7)
C <sub>19</sub>	0.4145 (23)	0.0407 (21)	-0.2740 (24)	4.5 (9)	3.0 (9)	2.1 (8)	-1.2 (7)	-0.6 (7)	1.4 (7)
C <sub>20</sub>	0.2899 (21)	0.0701 (21)	-0.1787 (24)	3.3 (8)	2.7 (7)	2.0 (10)	-1.0 (7)	-0.1 (8)	0.0 (8)
C <sub>21</sub>	0.1978 (17)	-0.0364 (17)	-0.1732 (19)	2.3 (7)	1.6 (6)	0.1 (8)	-0.3 (5)	-0.2 (6)	0.0 (6)

Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form  $\exp(h^2\beta_{11} + \dots + 2hk\beta_{12} + \dots)$ .Durch Multiplikation mit  $4(\sigma^2 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2)$  ergeben sich die  $B_{ijk}$ -Werte in  $\text{\AA}^2$ .

Tab. 2. Kristalldaten von **1b**

$a$	$= 10.065 \pm 0.008 \text{ \AA}$	$\alpha$	$= 104.82 \pm 0.07^\circ$
$b$	$= 9.858 \pm 0.008 \text{ \AA}$	$\beta$	$= 77.15 \pm 0.07^\circ$
$c$	$= 10.115 \pm 0.008 \text{ \AA}$	$\gamma$	$= 90.91 \pm 0.07^\circ$
$V$	$= 945 \pm 0.014 \text{ \AA}^3$	$D_{\text{ber}}$	$= 1.540 \pm 0.010 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$F_{(000)}$	$= 440 \text{ e}$	$Z$	$= 2$
$\lambda$	$= 1.5418 \text{ (Cu-K}\alpha\text{-Strahlung)}$		

Tab. 3. Interatomare Abstände in  $\text{\AA}$  und Winkel in Grad von **1b**  
(Standardabweichungen in Klammern)

Br—C <sub>1</sub>	1.892 (17)	Br—C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	118.3 (1.4)
S—N <sub>1</sub>	1.759 (15)	N <sub>1</sub> —S—C <sub>7</sub>	86.5 (0.7)
S—C <sub>7</sub>	1.712 (17)	S—N <sub>1</sub> —C <sub>8</sub>	111.9 (1.2)
N <sub>1</sub> —C <sub>4</sub>	1.42 (2)	C <sub>5</sub> —C <sub>4</sub> —N <sub>1</sub>	117.6 (1.7)
N <sub>1</sub> —C <sub>8</sub>	1.31 (2)	C <sub>4</sub> —N <sub>1</sub> —C <sub>8</sub>	130.1 (1.6)
N <sub>2</sub> —C <sub>8</sub>	1.35 (2)	N <sub>1</sub> —C <sub>8</sub> —N <sub>2</sub>	115.5 (1.6)
N <sub>2</sub> —C <sub>7</sub>	1.33 (2)	N <sub>2</sub> —C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	117.5 (1.6)
N <sub>3</sub> —C <sub>7</sub>	1.35 (2)	C <sub>8</sub> —N <sub>2</sub> —C <sub>7</sub>	110.3 (1.3)
N <sub>3</sub> —C <sub>15</sub>	1.35 (2)	S—C <sub>7</sub> —N <sub>2</sub>	115.8 (1.3)
O—C <sub>15</sub>	1.26 (2)	S—C <sub>7</sub> —N <sub>3</sub>	122.6 (1.6)
C <sub>8</sub> —C <sub>9</sub>	1.46 (2)	C <sub>7</sub> —N <sub>3</sub> —C <sub>15</sub>	111.4 (1.5)
C <sub>15</sub> —C <sub>16</sub>	1.47 (2)	N <sub>3</sub> —C <sub>15</sub> —O	121.7 (1.6)
		N <sub>3</sub> —C <sub>15</sub> —C <sub>16</sub>	117.3 (1.6)

## Benzolring 1

## Benzolring 2

## Benzolring 3

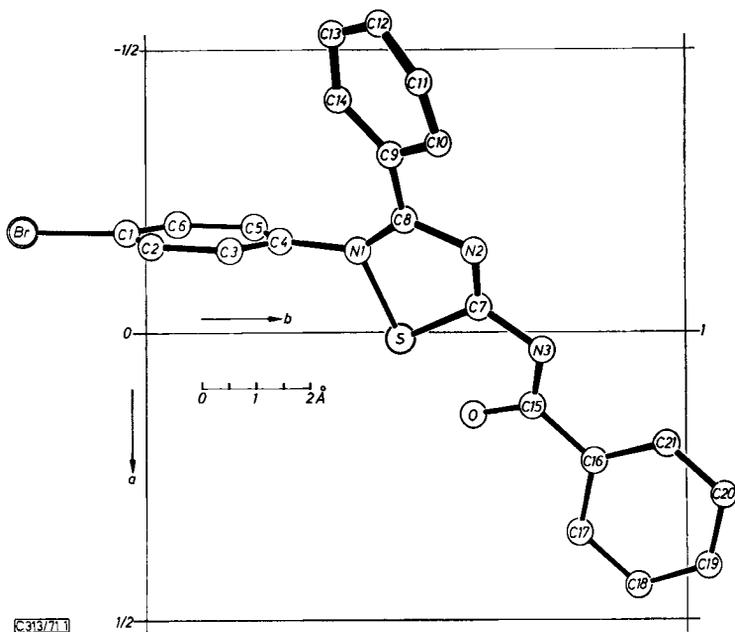
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.38 (3)	C <sub>9</sub> —C <sub>10</sub>	1.40 (3)	C <sub>16</sub> —C <sub>17</sub>	1.38 (3)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	1.41 (3)	C <sub>10</sub> —C <sub>11</sub>	1.37 (3)	C <sub>17</sub> —C <sub>18</sub>	1.42 (3)
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	1.38 (3)	C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub>	1.43 (3)	C <sub>18</sub> —C <sub>19</sub>	1.35 (3)
C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	1.41 (3)	C <sub>12</sub> —C <sub>13</sub>	1.34 (3)	C <sub>19</sub> —C <sub>20</sub>	1.39 (3)
C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	1.40 (3)	C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub>	1.41 (3)	C <sub>20</sub> —C <sub>21</sub>	1.39 (3)
C <sub>6</sub> —C <sub>1</sub>	1.42 (3)	C <sub>14</sub> —C <sub>9</sub>	1.41 (3)	C <sub>21</sub> —C <sub>16</sub>	1.39 (2)
C <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>6</sub>	123.7 (1.8)	C <sub>14</sub> —C <sub>9</sub> —C <sub>10</sub>	117.8 (1.8)	C <sub>21</sub> —C <sub>16</sub> —C <sub>17</sub>	119.3 (1.7)
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub>	117.2 (1.9)	C <sub>9</sub> —C <sub>10</sub> —C <sub>11</sub>	122.2 (2.0)	C <sub>16</sub> —C <sub>17</sub> —C <sub>18</sub>	119.1 (1.9)
C <sub>2</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	120.5 (1.9)	C <sub>10</sub> —C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub>	118.7 (2.2)	C <sub>17</sub> —C <sub>18</sub> —C <sub>19</sub>	120.7 (2.2)
C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub>	121.7 (1.8)	C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub> —C <sub>13</sub>	120.2 (2.3)	C <sub>18</sub> —C <sub>19</sub> —C <sub>20</sub>	120.8 (2.3)
C <sub>4</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	119.4 (1.8)	C <sub>12</sub> —C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub>	121.1 (2.2)	C <sub>19</sub> —C <sub>20</sub> —C <sub>21</sub>	119.0 (2.1)
C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> —C <sub>1</sub>	117.8 (1.8)	C <sub>13</sub> —C <sub>14</sub> —C <sub>9</sub>	119.7 (2.0)	C <sub>20</sub> —C <sub>21</sub> —C <sub>16</sub>	121.1 (1.9)

Mittlere Abstände und Winkel in Ringen

C—C	1.40 (3)	C—C	1.39 (3)	C—C	1.39 (3)
C—C—C	120.0 (1.8)	C—C—C	120.0 (2.1)	C—C—C	120.0 (2.0)

**Diskussion der Ergebnisse**

Die Strukturbestimmung beweist, daß die Moleküle der untersuchten Verbindung die Strukturformel **1b** besitzen. In der Abbild. ist die räumliche Orientierung eines Moleküls in der gewählten Elementarzelle dargestellt. Die Tab. 3 enthält interatomare Abstände und Winkel, die mit den in der Tab. 1 angegebenen Atomkoordinaten berechnet wurden.



Abbild. Räumliche Orientierung von 5-Benzoylimino-3-phenyl-2-[4-brom-phenyl]-2.5-dihydro-1.2.4-thiadiazol (**Ib**)

Die Dimensionen der drei Benzolringe sind normal<sup>3)</sup>. Der mittlere C—C-Abstand und der mittlere C—C—C-Winkel betragen 1.39–1.40 Å bzw. 120°. Die Abstandsverkürzung zwischen den Ringaußenatomen C<sub>12</sub>—C<sub>13</sub> = 1.34 Å und C<sub>18</sub>—C<sub>19</sub> = 1.35 Å ist auf die Nichtberücksichtigung der intensiveren Temperaturschwingung der betreffenden Atome bei der Abstandsberechnung zurückzuführen. Die Benzolringe sind relativ zu der Thiadiazol-Ebene um die Bindungslinien N<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub> und C<sub>15</sub>—C<sub>16</sub> um 56.8°, 22.3° und 20.2° verdreht. Von besonderem Interesse ist der Zentralteil des Moleküls, der sich aus dem Thiadiazolring und der *N*-Benzoylgruppe zusammensetzt. Innerhalb der experimentellen Fehler ist diese Gruppe planar aufgebaut. Am weitesten entfernt von der rechnerisch ermittelten besten Ebene befindet sich der Schwefel. Der Abstand beträgt 0.034 Å.

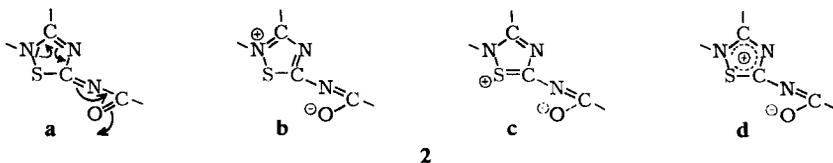
Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen die von *Neidlein* und Mitarbb.<sup>1)</sup> postulierte Molekülstruktur. Die von diesen Autoren erwartete Verteilung von Einfach- und Doppelbindungen ist jedoch nicht realisiert, wie sich dies aus den gefundenen interatomaren Abständen der Tab. 3 ergibt. Der für eine C—N-Einfachbindung charakteristische Abstand<sup>4)</sup> beträgt 1.47 Å, während eine Doppelbindung einen kleineren Abstand als 1.30 Å erfordern würde<sup>5)</sup>. Die Ergebnisse der hier besprochenen Struktur stimmen dagegen besser mit denjenigen Werten überein,

<sup>3)</sup> Interatomic Distances, special publications No. 18, The Chem. Soc., London 1965.

<sup>4)</sup> *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 221, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970.

<sup>5)</sup> International Tables for x-ray Crystallography, Vol. 3, The Kynoch Press, Birmingham 1968.

die bei konjugierten heterocyclischen Systemen wie z. B. Pyrrol<sup>6)</sup> (1.383 Å), Pyridin<sup>5)</sup> (1.340 Å), Melanin und Pyrazin<sup>5)</sup> (1.330 Å) sowie Tetrazin<sup>7)</sup> (1.338 Å) gefunden wurden. Es ist daher anzunehmen, daß auch in der vorliegenden Struktur zumindest eine teilweise Konjugation innerhalb der Thiodiazolring-*N*-benzoylgruppierung vorliegt. Für diese Annahme spricht auch der sehr kurze S—C-Abstand von 1.71 Å, der mit den entsprechenden Abständen in Thioharnstoff<sup>8)</sup>, in Thiophen<sup>9)</sup>, in Thio-*phthen*<sup>3)</sup> und in 2.2'-Bithienyl<sup>10)</sup> vergleichbar ist. Bei diesen Verbindungen betragen die entsprechenden S—C-Abstände im Mittel 1.718 Å. Die Aromatisierung des Zentralringes wird insoweit gestört, als der Abstand S—N<sub>1</sub> 1.76 Å beträgt und somit ziemlich genau der kovalenten Radiensumme von Stickstoff- und Schwefelatom entspricht<sup>4)</sup>. Die in **2** dargestellte Mesomerie kann daher den experimentellen Befund erklären. Ebenfalls für diese Überlegung spricht der C—O-Abstand mit 1.26 Å. Sowohl in Aldehyden als auch in Ketonen liegt dieser Bindungsabstand<sup>3)</sup> bei 1.215 Å. Weitere Substanzen mit einer O=C—N-Gruppe wie z. B. Uracil, Diketopiperazin, *N*-Acetyl-glycin und Nicotinamid<sup>3)</sup> haben eine entsprechende mittlere Bindungslänge von 1.235 Å. Die merkliche Aufweitung des C—O-Abstandes in der vorliegenden Struktur ist somit mit einer Abschwächung des Doppelbindungscharakters der C=O-Bindung erklärbar. Formal entspricht dies einem negativen Ladungsüberschuß am Sauerstoffatom. Es ist plausibel, daß der Thiodiazolring mit überschüssiger positiver Ladung als Ladungskompensator fungiert. Die räumliche Orientierung der Moleküle im Kristall bestärkt diese Annahme, denn die Thiodiazolring-*N*-acylketten benachbarter Moleküle befinden sich räumlich derartig übereinander, daß die für einen Ladungsausgleich „verdächtigen“ Atome N<sub>1</sub> und O unmittelbar benachbart sind.



In der Kristallstruktur sind eine große Anzahl von zwischenmolekularen Kontakten vorhanden (17 Kontaktabstände kleiner als 3.7 Å). Die intermolekularen C····N-Kontakte entsprechen normalen van der Waals-Abständen. Die kürzesten C····C-Kontakte liegen bei 3.45–3.70 Å.

Wir danken Herrn Prof. R. Neidlein für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung der Kristalle sowie für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Ebenso sind wir Herrn Prof. E. Hellner für die Erlaubnis zur Benutzung der Institutsmittel zu Dank verpflichtet.

<sup>6)</sup> B. Bak, D. Christensen, L. Hansen und I. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics **24**, 720 (1956).

<sup>7)</sup> F. Bertinotti, G. Giacumello und A. M. Liquori, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 510 (1956).

<sup>8)</sup> N. R. Kunchur und M. R. Truter, J. chem. Soc. [London] **1958**, 517, 2551.

<sup>9)</sup> B. Bak, D. Christensen, J. Rastrup-Andersen und E. Tannenbaum, J. chem. Physics **25**, 892 (1956).

<sup>10)</sup> A. Almenningsen, O. Bastiansen und P. Svedsas, Acta chem. scand. **12**, 1671 (1958).

## Beschreibung der Versuche

Aus einer geringen Menge von Kristallmaterial, das uns Prof. *Neidlein* zur Untersuchung bereitstellte, konnte ein Bruchstück mit den ungefähren Abmessungen  $0.2 \times 0.3 \times 0.5$  mm isoliert und für die Messungen benutzt werden. Mit Hilfe eines automatischen Zweikreis-diffraktometers nach dem Weissenberg-Prinzip wurden insgesamt 3418 Integralintensitäten mit  $2\theta \leq 120^\circ$  vermessen. Es wurde Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung benutzt und das  $\omega$ -scan-Verfahren angewandt. Wegen günstiger Kristallgröße und -Zusammensetzung wurde von einer Absorptionskorrektur abgesehen ( $\mu \cdot r = 0.1$ ). Um den erforderlichen Rechenaufwand in vernünftigen Grenzen zu halten, wurden nur diejenigen Reflexe benutzt, deren Intensität größer war als ein noch meßbares Minimum (2157 Reflexe mit  $|F_o|^2 \geq 150$ ).

Alle Rechnungen wurden an dem Rechner TR4 der Zentralen Rechenanlage der Universität Marburg durchgeführt. Zur Verfügung standen Algol-Versionen des Least-Squares Programms von *Busing, Martin* und *Levy*<sup>11)</sup> sowie Fourier-Programme von *Block* und *Holden*<sup>12)</sup> in der von *W. Fischer*<sup>13)</sup> an den hiesigen Rechner angepaßten Form.

---

<sup>11)</sup> *W. R. Busing, K. J. Martin* und *H. A. Levy*, ORFLS: Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1962.

<sup>12)</sup> *S. Block* und *I. R. Holden*, U. S. Nat. Bureau of Standards.

<sup>13)</sup> *W. Fischer*, Marburg, unveröffentlicht.