

## Die Kristall- und Molekülstruktur des 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens

Reinhild Böhme und Hans Burzlaff\*

Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
D-8520 Erlangen, Loewenichstraße 22

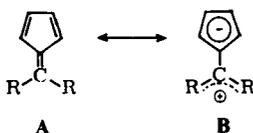
Eingegangen am 6. November 1973

Das 6,6-Bis(dimethylamino)fulven kristallisiert in der Raumgruppe  $Pn2_1a$  mit den Gitterkonstanten  $a_0 = 13.344 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.844 \text{ \AA}$  und  $c_0 = 9.438 \text{ \AA}$ . Die Struktur wurde durch Superposition und anschließende Resymmetrisierung der Patterson-Funktion und mit direkten Methoden in der zentrosymmetrischen Obergruppe  $Pnma$  gelöst.

### Crystal and Molecular Structure of 6,6-Bis(dimethylamino)fulvene

6,6-Bis(dimethylamino)fulvene crystallizes in the space group  $Pn2_1a$ , the lattice constants being  $a_0 = 13.344 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 7.844 \text{ \AA}$  and  $c_0 = 9.438 \text{ \AA}$ . The structure has been solved by superposition and by direct methods in the space group  $Pnma$ . The structure was refined by block-diagonal-least-squares to  $R = 0.037$ .

Zur Untersuchung des gekreuzt konjugierten Bindungssystems in den hetero-substituierten Fulvenen wurden aus einer Gruppe vorliegender Vertreter diejenigen für eine Röntgenstrukturanalyse ausgewählt, die sich den beiden Grenzformen am weitesten annähern. Durch die Röntgenstrukturanalyse wurde bestätigt, daß das Molekül des 6,6-Äthylendithiofulvens<sup>1)</sup> sich im wesentlichen durch die Grenzformel **A** beschreiben läßt. Die Strukturanalyse am 6,6-Bis(dimethylamino)fulven zeigt nun, daß zur Beschreibung dieses Moleküls die Grenzformel **B** überwiegt.



### Strukturbestimmung

Weissenberg-Aufnahmen zeigen Auslöschungen für die Reflexe  $hk0$  mit  $h = 2n + 1$  und für die  $0kl$  mit  $k + l = 2n + 1$ . Mögliche Raumgruppen sind damit  $Pnma$  und  $Pn2_1a$ . Auf Grund des Zellvolumens von  $988 \text{ \AA}^3$ , der Dichte  $\rho = 1.101 \text{ g/cm}^3$  und der Molekülmasse 164 müssen vier Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sein. Da bei  $Z = 4$  in der Raumgruppe  $Pnma$  das Molekül eine spezielle Punktlage besetzen müßte, würden sich aus der Punktsymmetrie Einschränkungen für den Molekülbau ergeben, die aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sind. Auch der Symmetrietest an den normalisierten Struktur Faktoren weist auf das Fehlen des Symmetriezentrums hin. Eine mit  $B = 7.0$  zugespitzte Patterson-Funktion wurde auf ein geeignet erschei-

<sup>1)</sup> H. Burzlaff, K. Hartke und R. Salamon, Chem. Ber. 103, 156 (1970).

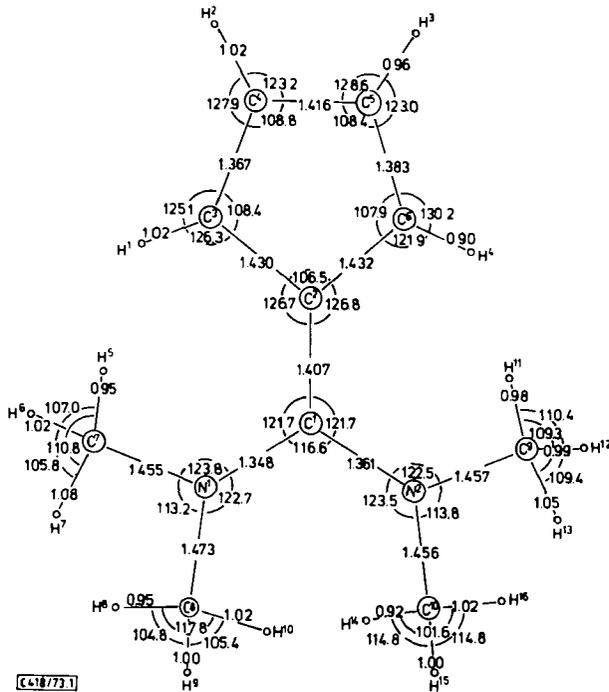


Abb. 1. Winkel und Abstände im 6,6-Bis(dimethylamino)fulven. (Die Standardabweichung für die C—C- und die C—N-Abstände beträgt 0.003 Å, für die C—H-Abstände 0.04—0.05 Å, der Fehler der Winkel liegt bei 0.5°)

nendes Maximum superponiert. Für die entstehende Funktion wurden alle möglichen Lagen des Symmetrierüsts von  $Pn2_1a$  aufgesucht und die Funktion entsprechend resymmetrisiert. Jede der vier resymmetrisierten Funktionen zeigte neben unterschiedlichen Störungen ein Bild des Moleküls. Durch Verfeinerungsversuche konnte der richtige Strukturvorschlag ermittelt werden. Die Anwendung direkter Methoden in der zentrosymmetrischen Obergruppe  $Pnma$  ergab zwei sich überlagernde Strukturbilder in der zusätzlichen Spiegelebene. Die beiden Bilder ließen sich trennen und führten zum gleichen Strukturvorschlag wie die Interpretation der Patterson-Funktion.

### Verfeinerung

Die Strukturvorschläge wurden mit Hilfe eines Block-diagonal-least-squares-Programmes verfeinert. Nach Einführung anisotroper individueller Temperaturfaktoren für den richtigen Strukturvorschlag konnten die Lagen der Wasserstoffatome bei einem  $R$ -Wert von 10.4% aus der Differenzen-Fourier-Synthese bestimmt werden. Durch Eingabe der Koordinaten und eines geschätzten Temperaturfaktors von  $B = 5.0$  sank der  $R$ -Wert sofort auf 7.9%. Durch Variation auch der Koordinaten der H-Atome und ihrer individuellen isotropen Temperaturfaktoren konnte ein  $R$ -Wert von 3.7% erreicht werden. Die endgültigen Daten der Kristallstruktur sind aus Tab. 2 zu ersehen.

## Strukturbeschreibung

In Abb. 1 und 2 sind die wichtigsten Strukturparameter für das 6,6-Bis(dimethylamino)fulven zusammengestellt. Im 6,6-Bis(dimethylamino)fulven liegen die C—C-Abstände und Bindungswinkel (Abb. 1) sehr nahe bei denen, die man für die Grenzformel B erwarten würde (Tab. 1).

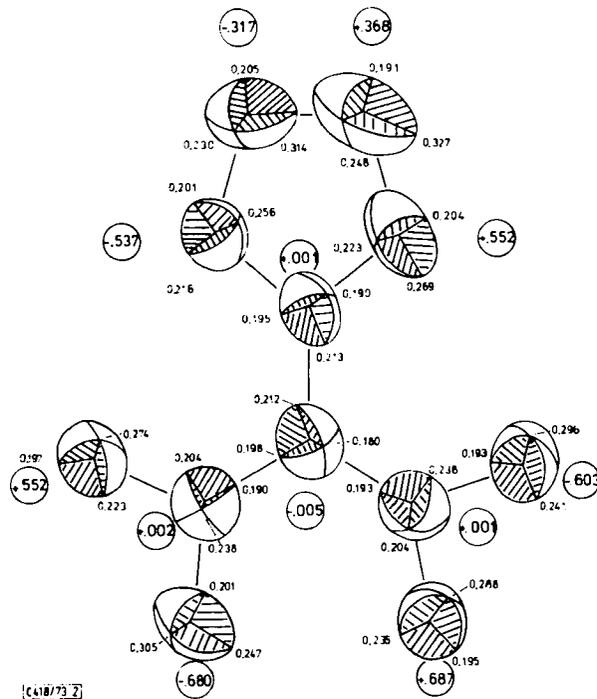


Abb. 2. Schwingungsellipsoide im 6,6-Bis(dimethylamino)fulven. Die Zahlen in den Kreisen geben die Lageabweichungen der Atome senkrecht zur Zeichenebene in Å an; die Zahlen neben den Ellipsoiden sind die Längen der Halbachsen in Å

Tab. 1. Erwartete und gefundene C—C-Abstände

Abstand	erwartet für		gefunden für	
	Grenzformel A	Grenzformel B	6,6-Bis(dimethylamino)fulven	6,6-Äthylendithiofulven
C1—C2	1.345 ± 7	1.395 ± 3	1.407 ± 3	1.369 ± 16
C2—C3	1.509 ± 2	1.395 ± 3	1.431 ± 4	1.490 ± 12
C2—C6				
C3—C4	1.342 ± 3	1.395 ± 3	1.375 ± 8	1.347 ± 14
C5—C6				
C4—C5	1.469 ± 3	1.395 ± 3	1.416 ± 3	1.470 ± 20

Zu beachten sind die unterschiedlichen Längen für chemisch gleichwertige Abstände:

C3—C4	1.367 Å	C5—C6	1.383 Å	$d = 0.016 \text{ Å}$
N1—C1	1.348 Å	N2—C1	1.361 Å	$d = 0.013 \text{ Å}$
N1—C8	1.473 Å	N2—C10	1.456 Å	$d = 0.017 \text{ Å}$

Tab. 2. Daten der Kristallstruktur des 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens

a) Raumgruppe und Gitterkonstanten		$a_o = 13.344 \text{ \AA}$ $b_o = 7.844 \text{ \AA}$ $c_o = 9.438 \text{ \AA}$		$V = 988 \text{ \AA}^3$	$Pn2_1a$ $Z = 4$
b) Koordinaten und Temperaturfaktoren					
Atom	xyz		$\beta_{ik}$		
C <sup>1</sup>	0.3775 ± 2 0.1129 ± 4 0.4939 ± 2	0.0045 ± 1	-0.0001 ± 1 0.0105 ± 4	-0.0004 ± 2 0.0003 ± 4 0.0096 ± 3	
C <sup>2</sup>	0.3860 ± 2 0.1179 ± 4 0.3454 ± 2	0.0043 ± 1	0.0001 ± 2 0.0122 ± 4	-0.0004 ± 2 -0.0010 ± 4 0.0094 ± 3	
C <sup>3</sup>	0.4537 ± 2 0.2207 ± 5 0.2647 ± 3	0.0050 ± 2	0.0009 ± 3 0.0199 ± 6	0.0008 ± 2 0.0016 ± 4 0.0101 ± 3	
C <sup>4</sup>	0.4389 ± 2 0.1868 ± 5 0.1242 ± 3	0.0075 ± 2	0.0042 ± 4 0.0258 ± 8	0.0012 ± 2 0.0010 ± 5 0.0099 ± 3	
C <sup>5</sup>	0.3627 ± 3 0.0622 ± 5 0.1110 ± 3	0.0096 ± 2	0.0037 ± 4 0.0246 ± 8	-0.0021 ± 2 -0.0035 ± 4 0.0093 ± 3	
C <sup>6</sup>	0.3290 ± 2 0.0208 ± 4 0.2453 ± 3	0.0061 ± 2	0.0002 ± 3 0.0152 ± 5	-0.0018 ± 2 -0.0022 ± 4 0.0136 ± 4	
C <sup>7</sup>	0.5601 ± 2 0.1216 ± 5 0.5379 ± 3	0.0045 ± 1	-0.0007 ± 3 0.0230 ± 7	-0.0007 ± 2 0.0029 ± 5 0.0121 ± 3	
C <sup>8</sup>	0.4450 ± 2 0.2296 ± 5 0.7182 ± 3	0.0080 ± 2	-0.0033 ± 4 0.0244 ± 8	-0.0003 ± 2 -0.0029 ± 5 0.0102 ± 3	
C <sup>9</sup>	0.1924 ± 2 0.1080 ± 5 0.4961 ± 3	0.0042 ± 2	0.0005 ± 3 0.0247 ± 8	-0.0002 ± 2 0.0038 ± 5 0.0151 ± 4	
C <sup>10</sup>	0.2842 ± 2 -0.0235 ± 5 0.6913 ± 3	0.0054 ± 2	-0.0001 ± 3 0.0228 ± 7	0.0013 ± 2 0.0047 ± 4 0.0122 ± 4	
N <sup>1</sup>	0.4561 ± 1 0.1465 ± 4 0.5791 ± 2	0.0044 ± 1	-0.0010 ± 2 0.0176 ± 5	-0.0004 ± 1 -0.0004 ± 3 0.0088 ± 2	
N <sup>2</sup>	0.2898 ± 1 0.0716 ± 4 0.5589 ± 2	0.0042 ± 1	0.0002 ± 2 0.0160 ± 5	0.0004 ± 1 0.0020 ± 3 0.0106 ± 2	
c) Koordinaten und Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome					
Atom	x	y	z	B	
H <sup>1</sup>	0.5083 ± 22	0.2978 ± 46	0.3043 ± 30	3.2 ± 7	
H <sup>2</sup>	0.4722 ± 28	0.2439 ± 68	0.0394 ± 40	6.9 ± 11	
H <sup>3</sup>	0.3353 ± 22	0.0124 ± 47	0.0260 ± 30	3.5 ± 7	
H <sup>4</sup>	0.2818 ± 20	-0.0535 ± 46	0.2726 ± 32	3.2 ± 7	
H <sup>5</sup>	0.5683 ± 18	0.0539 ± 41	0.4552 ± 27	2.0 ± 6	
H <sup>6</sup>	0.5979 ± 21	0.2322 ± 50	0.5211 ± 30	3.5 ± 7	
H <sup>7</sup>	0.5959 ± 19	0.0621 ± 37	0.6282 ± 26	1.9 ± 6	
H <sup>8</sup>	0.4969 ± 26	0.3115 ± 50	0.7303 ± 34	4.4 ± 8	
H <sup>9</sup>	0.4576 ± 22	0.1419 ± 50	0.7933 ± 30	4.1 ± 8	
H <sup>10</sup>	0.3730 ± 19	0.2689 ± 42	0.7336 ± 28	2.5 ± 6	
H <sup>11</sup>	0.1986 ± 18	0.1832 ± 40	0.4142 ± 27	2.4 ± 6	
H <sup>12</sup>	0.1604 ± 25	-0.0002 ± 52	0.4685 ± 35	4.8 ± 9	
H <sup>13</sup>	0.1485 ± 20	0.1685 ± 43	0.5743 ± 28	3.1 ± 7	
H <sup>14</sup>	0.3441 ± 24	-0.0759 ± 54	0.7128 ± 35	4.4 ± 8	
H <sup>15</sup>	0.2592 ± 23	0.0576 ± 45	0.7647 ± 30	3.4 ± 7	
H <sup>16</sup>	0.2387 ± 24	-0.1259 ± 46	0.6731 ± 33	4.2 ± 8	

Man findet eine leichte Aufweitung des Winkels  $C^1N^2C^{10}$  und eine Verkürzung des Abstandes  $N^2-C^{10}$  mit einer entsprechenden Verlängerung der Abstände  $C^1-N^2$  bzw.  $C^5-C^6$ . Diese Differenzen liegen bei einem Fünffachen der Standardabweichung und damit außerhalb der Fehlergrenzen. Sie dürften auf Deformation des Moleküls zurückzuführen sein, die von der sterischen Behinderung durch die Packung im Kristallverband herrührt. So beträgt z.B. der Abstand zwischen  $H^1$  und einem symmetrieäquivalenten von  $H^{14}$  2.2 Å, die folgenden Abstände  $H \dots H$  liegen bei 2.4–2.5 Å.

Erwartungsgemäß liegen nur die Atome  $N^1, N^2, C^1, C^2$  in einer Ebene, der Fünfring ist aus dieser Ebene um  $29^\circ$  herausgedreht, die Methylgruppenpaare um die jeweilige C–N-Bindung gegenläufig um  $30^\circ$  bzw.  $32^\circ$ .

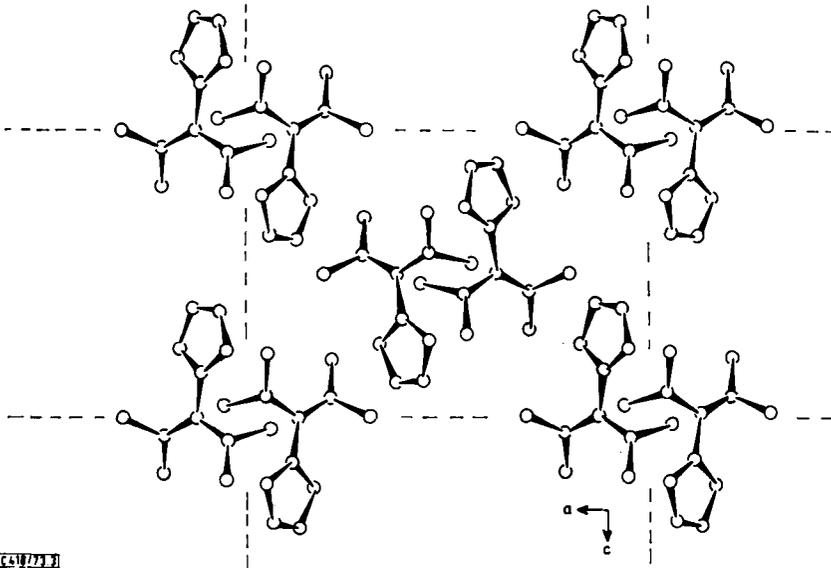


Abb. 3. 6,6-Bis(dimethylamino)fulven.  $h0l$ -Projektion

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sehr verpflichtet. Unser Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. K. Hartke, Marburg, Fachbereich für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie, auf dessen Anregung die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt wurden. Ferner möchten wir Frau Dr. G. Weiß für die Überlassung geeigneter Einkristalle danken.

## Experimenteller Teil

Geeignete Kristalle wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn hergestellt<sup>2,3)</sup>.

Die Integralintensitäten wurden auf dem Weissenberg-Einkristalldiffraktometer des Mineralogischen Instituts der Universität Marburg mit Ni-gelilterter  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (40 kV, 20 mA) im  $\omega$ -scan bis  $2\Theta = 120^\circ$  gemessen. Der verwendete Kristall hatte Abmessungen von etwa  $0.36 \times 0.62 \times 0.73$  mm.

Da sich im Lauf der Verfeinerung zeigte, daß die starken Reflexe im Mittel zu schwach gemessen wurden, wurden diese Messungen auf dem Diffraktometer von Hilger und Watts der Universität Erlangen-Nürnberg wiederholt und die Messungen mit Hilfe einer Exponentialfunktion über die mittelstarken Reflexe angeglichen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die unbeobachteten Reflexe wurden mit  $2/3 F_{\min}$  eingesetzt. Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 3300 des Rechenzentrums und der Anlage PDP 11/45 am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

<sup>2)</sup> K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* **38**, 2737 (1964).

<sup>3)</sup> K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 39 (1964).

[418/73]