

SUMMARY

For the first time pentacyclic azo dyestuff chromium(III) and cobalt(III) complexes with DREW-PFITZNER configuration have been produced. Comparison of their electronic spectra with those of analogous 1 : 2 complexes enables novel conclusions as to the shape of the octahedron formed by the metal-binding atoms.

Wissenschaftliche Laboratorien der
J. R. GEIGY AG, Basel
Farbstoffabteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY & H. ACKERMANN, *Angew. Chem.* **70**, 222 (1958).
[2] G. SCHETTY, *Helv.* **48**, 1042 (1965).
[3] *Chimia* **19**, 436 (1965).
[4] G. SCHETTY, *Helv.* **49**, 462 (1966).
[5] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* **48**, 317 (1965).

106. Die Kristall- und Molekelstruktur des Naphtalin-chromtricarbonsyl $C_{10}H_8Cr(CO)_3$

von V. KUNZ und W. NOWACKI¹⁾

(28. II. 67)

1. *Einleitung.* Naphtalin-chromtricarbonsyl $C_{10}H_8Cr(CO)_3$ lässt sich nach FISCHER *et al.* [1] herstellen. Das Ziel unserer Arbeit war, auf Grund einer Strukturanalyse die Konstitution dieser Molekel zu ermitteln und die Möglichkeit einer Änderung der Längen der (C-C)-Bindungen des Naphtalins unter dem Einfluss der Komplexierung abzuklären.

2. *Physikalische Eigenschaften, Gitterkonstanten und Raumgruppen.* Unter dem Mikroskop lassen sich zwei Kristallarten des ziegelroten Naphtalin-chromtricarbonsyls unterscheiden: Nadeln und dünne, stets verzwilligte Schindeln.

Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben für die nadelförmigen Kristalle die Gitterkonstanten $a = 13,98 \pm 0,017$, $b = 11,71 \pm 0,02$, $c = 6,78 \pm 0,04$ Å (= Nadelachse) und die Raumgruppe $D_2^4-P2_12_12_1$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt demnach $1109,9$ Å³, was eine Dichte von $1,58$ g cm⁻³ ergibt, wenn als Zellinhalt 4 Formeleinheiten angenommen werden; gefunden wurde $1,56$ g cm⁻³.

Für die schindelförmigen Kristalle ergab sich eine triklone Elementarzelle mit den Abmessungen

$$\begin{array}{ll} a = 12,37 \pm 0,032 \text{ \AA} & \alpha = 107^\circ 22' \pm 08' \\ b = 6,58 \pm 0,016 \text{ \AA} & \beta = 96^\circ 44' \pm 05' \\ c = 7,36 \pm 0,023 \text{ \AA} & \gamma = 92^\circ 50' \pm 04' \end{array}$$

Als Raumgruppen sind möglich C_1^1-P1 oder $C_1^1-P\bar{1}$. Das Volumen der Elementarzelle wird $565,5$ Å³. Mit 2 Formeleinheiten als Zellinhalt ergibt sich eine Dichte von $1,55$ g cm⁻³ (gefunden $1,55$ g cm⁻³).

¹⁾ Mitt. Nr. 177 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

3. *Bestimmung der Struktur des orthorhombischen Naphtalin-chromtricarbons.* – a. *Bestimmung der relativen $|F|$ -Werte.* Mit CuK-Strahlung wurden WEISSENBURG-Äquiklinationenaufnahmen nach dem Multipelfilmverfahren um die *c*-Achse (0. bis 6. Schichtebene) und um die *b*-Achse (0. bis 2. Schichtebene) hergestellt. Die relativen Intensitäten wurden mit einem Doppelstrahl-Photometer bestimmt und nach der Korrektur mit LORENTZ- und Polarisationsfaktoren in $|F|$ -Werte umgewandelt.

Für die Aufnahmen wurde eine dünne Kristallnadel gewählt. Die grössere Diagonale des rhombusförmigen Querschnittes hatte eine Länge von 0,09 mm, so dass bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 85,0 \text{ cm}^{-1}$ die Absorption vernachlässigt werden konnte.

b. *Bestimmung der Cr-Parameter; FOURIER-Synthesen.* Aus einer 3-dimensionalen PATTERSON-Synthese wurden die ersten Cr-Parameter bestimmt²⁾.

Anschliessend wurden mit den beobachteten $|F|$ -Werten und den berechneten Cr-Phasen FOURIER-Projektionen $\parallel b$ und *c* berechnet, die jedoch keinen eindeutigen Aufschluss über die Lage der C- und O-Atome lieferten. Verschiedene Versuche mit 3-dimensionalen FOURIER-Synthesen führten dann schrittweise zum Ziel.

Mit den Cr-Parametern wurden Strukturaktoren für die 0. bis 4. Schichtebene $\parallel c$ berechnet. Der *R*-Wert

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

wurde 40%.

Anschliessend wurde die erste 3-dimensionale FOURIER-Synthese mit den beobachteten $|F|$ -Werten und den Cr-Phasen ausgeführt. Das bei der *F*-Berechnung eingesetzte Cr zeigte sich wieder als Maximum. Die Zahl der neuen Maxima war aber weit grösser als die Anzahl der ge-

Tabelle 1. *Parameter und berechnete Standardabweichungen nach der Verfeinerung*
Alle Werte wurden mit 10^4 multipliziert

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$\sigma(x/a)$	$\sigma(y/b)$	$\sigma(z/c)$
Cr	3724	1895	6254	2	2	4
O1	1819	2007	8153	10	15	22
O2	4326	164	9197	13	14	24
O3	4480	3645	9049	11	13	20
C1	3602	4270	3360	15	16	29
C2	2700	4668	2926	18	19	29
C3	1953	3894	2681	15	25	31
C4	2042	2693	2822	14	19	30
C5	2956	2280	3317	14	16	27
C6	3131	1110	3595	14	16	37
C7	4057	706	3854	14	16	38
C8	4830	1423	4066	15	19	29
C9	4680	2588	3940	12	16	31
C10	3752	3056	3450	13	15	17
C11	2571	1961	7481	13	19	21
C12	4137	844	8063	15	18	29
C13	4197	2987	7894	13	17	24
H _{c1}	4140	4800	3610			
H _{c2}	2580	5480	2740			
H _{c3}	1305	4180	2280			
H _{c4}	1490	2170	2580			
H _{c6}	2580	574	3610			
H _{c7}	4160	9860	3880			
H _{c8}	5490	1106	4310			
H _{c9}	5230	3120	4200			

²⁾ Diese Berechnungen und alle weiteren rechnerischen Arbeiten wurden auf der Rechenanlage IBM 1620 der Universität Bern durchgeführt.

suchten C- und O-Atome. Die grosse Zahl der Geister ist, abgesehen von Abbruchseffekten, wohl auf die spezielle Lage des Cr-Atoms mit den Parametern $x = \frac{3}{8}$ und $z = \frac{5}{8}$ zurückzuführen.

Nach zahlreichen Versuchen konnte aus der ersten 3-dimensionalen FOURIER-Synthese die Lage der 3 Carbonylgruppen bestimmt werden. Die Berechnung neuer Strukturfaktoren mit den Parametern von Cr und den 3 Carbonylgruppen ergab einen R -Wert von 34%. Die folgende 3-dimensionale FOURIER-Synthese liefert schon einige Hinweise auf die Lage des Naphtalin-doppelringes.

Die anschliessende Berechnung der Strukturfaktoren wurde mit den Parametern von Cr, der drei Carbonylgruppen und der C-Atome des Naphtalins durchgeführt. Der R -Wert sank dabei auf 29%. Mit insgesamt sechs 3-dimensionalen (F_0 - F_c)-Synthesen konnten anschliessend die Lage der Atome und ihre isotropen Temperaturfaktoren so verbessert werden, dass der R -Wert 14% erreichte. In der Dissertation von V. KUVZ (Tab. 1 in [2]) sind die erreichten Parameter und isotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

c. *Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate.* Mit einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren konnte der R -Wert nicht wesentlich verbessert werden. Sieben Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren

$$B = B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + 2 B_{12} h k + 2 B_{13} h l + 2 B_{23} k l$$

verbesserten ihn dann schrittweise auf 8,5%. In die Berechnung wurden alle 810 beobachtbaren Reflexe der 0. bis 6. Schichtebene um die c -Achse einbezogen. In den ersten Zyklen wurden die Gewichte proportional dem reziproken Wert des Streuvermögens von Cr eingesetzt. In den zwei letzten Zyklen wurden diese Werte durch die reziproken Werte von $|F_{\text{obs}}|^2$ ersetzt. Gleichzeitig wurde die Lage der H-Atome rechnerisch ermittelt und bei der Berechnung der Strukturfaktoren mit dem mittleren isotropen Temperaturfaktor des benachbarten C-Atoms eingesetzt. Als Grundlage für die Berechnung der H-Positionen diente dabei ein (C-H)-Abstand von 1,0 Å. Die Schlussresultate der Verfeinerungen sind in den Tabellen 1 bis 5 zusammengefasst, s. auch Fig. 1.

Eine Liste der 1035 $|F_{\text{obs}}|$ - und $|F_{\text{calc}}|$ -Werte befindet sich in [2]; ebenso alle Werte B_{ik} und $\sigma(B_{ik})$ (Tab. 3 in [2]). Interessenten kann sie auf Wunsch zur Verfügung gestellt werden.

Tabelle 2. *Innermolekulare Atomabstände in Å*

C1-C2	1,375	C7-C8	1,375	Cr-C5	2,306	Cr-C11	1,815
C2-C3	1,392	C8-C9	1,383	Cr-C6	2,186	Cr-C12	1,830
C3-C4	1,415	C9-C10	1,447	Cr-C7	2,191	Cr-C13	1,818
C4-C5	1,406	C10-C5	1,439	Cr-C8	2,213	C11-O1	1,147
C5-C6	1,404	C10-C1	1,438	Cr-C9	2,214	C12-O2	1,137
C6-C7	1,389			Cr-C10	2,337	C13-O3	1,167

Tabelle 3. *Bindungswinkel in Grad*

C1-C2-C3	119,6	C5-C10-C1	120,6	C8-C9-C10	121,6
C2-C3-C4	124,9	C10-C5-C6	118,2	C9-C10-C5	118,0
C3-C4-C5	116,0	C5-C6-C7	120,8	C11-Cr-C12	90,1
C4-C5-C10	120,0	C6-C7-C8	122,5	C12-Cr-C13	87,0
C10-C1-C2	118,5	C7-C8-C9	118,5	C13-Cr-C11	90,7

d. *Beste Ebene durch den Naphtalindoppelring.* Diese beste Ebene wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Gleichung für die beste Ebene lautet

$$Ax + By + Cz = 1.$$

Für den Naphtalin-Doppelring findet man die Konstanten

$$A = -0,1116; B = 0,04158; C = 0,6052;$$

und die Achsenabschnitte

$$x_a = -8,958; y_a = +24,05; z_a = 1,652.$$

Die Richtungscosinus der Flächennormale \mathfrak{N} auf die beste Ebene werden

$$p_x = -0,1810; p_y = 0,0674; p_z = 0,9812.$$

Tabelle 4. Länge und Richtungscosinus der Hauptachsen der Temperaturellipsoide
 Die Richtungscosinus p_{ia} , p_{ib} , p_{ic} sind auf die kristallographischen Achsen a , b , c bezogen. U_i
 stellt den Wert $(B_i/8\pi^2)^{1/2}$ dar.

Achse	i	B_i	U_i	p_{ia}	p_{ib}	p_{ic}
Cr	1	3,39	0,207	0,968	-0,187	-0,165
	2	3,21	0,202	0,155	0,967	-0,189
	3	2,76	0,187	0,196	0,157	0,968
O1	1	7,49	0,308	0,517	0,505	0,691
	2	6,97	0,297	-0,004	0,808	-0,589
	3	4,15	0,229	0,856	-0,302	-0,420
O2	1	8,41	0,326	0,651	0,624	0,432
	2	6,81	0,294	0,752	-0,453	-0,478
	3	4,71	0,244	0,103	-0,637	0,764
O3	1	9,41	0,345	0,729	-0,681	0,061
	2	5,09	0,254	0,666	0,687	-0,289
	3	3,52	0,211	0,155	0,252	0,955
C1	1	6,63	0,290	0,704	0,091	0,705
	2	5,78	0,271	-0,470	0,804	0,365
	3	3,63	0,214	-0,533	-0,588	0,608
C2	1	7,65	0,311	0,875	0,483	0,016
	2	5,28	0,259	-0,470	0,858	-0,207
	3	3,78	0,219	-0,114	0,174	0,978
C3	1	10,71	0,368	0,117	0,990	0,077
	2	4,44	0,237	0,869	-0,139	0,474
	3	3,81	0,220	-0,480	-0,012	0,877
C4	1	6,58	0,288	0,144	0,986	0,082
	2	5,19	0,256	0,712	-0,046	-0,701
	3	3,99	0,225	0,688	-0,159	0,709
C5	1	5,76	0,270	0,644	0,717	0,267
	2	5,01	0,252	0,452	-0,638	0,624
	3	4,08	0,227	-0,618	0,281	0,735
C6	1	7,11	0,300	0,348	-0,413	0,842
	2	5,84	0,272	0,776	-0,378	-0,506
	3	3,41	0,208	0,527	0,828	0,189
C7	1	7,03	0,299	-0,287	-0,384	0,878
	2	6,18	0,280	0,878	0,261	0,401
	3	3,56	0,212	-0,383	0,886	0,263
C8	1	7,54	0,309	0,222	0,973	-0,063
	2	5,12	0,255	0,975	-0,222	0,011
	3	3,68	0,216	0,003	0,063	0,998
C9	1	5,45	0,263	0,082	0,987	0,137
	2	4,77	0,246	0,383	-0,158	0,910
	3	3,42	0,208	0,920	-0,022	-0,391
C10	1	5,77	0,270	0,880	0,475	-0,026
	2	5,15	0,255	-0,474	0,880	0,033
	3	1,37	0,132	0,039	-0,017	0,999
C11	1	5,51	0,264	-0,639	0,623	-0,451
	2	4,52	0,239	0,764	0,450	-0,462
	3	3,92	0,223	0,084	0,640	0,764
C12	1	5,82	0,272	0,940	0,246	-0,235
	2	5,09	0,254	-0,132	0,901	0,413
	3	4,40	0,236	0,313	-0,357	0,880
C13	1	5,94	0,274	0,890	-0,454	0,047
	2	4,40	0,236	0,400	0,725	-0,561
	3	2,96	0,194	0,221	0,518	0,827

Der Naphtalin-Doppelring steht also nahezu senkrecht zur *c*-Achse.

In der Tabelle 5 sind die Abweichungen der einzelnen Atome von der besten Ebene aufgeführt.

Tabelle 5. Abweichungen von der besten Ebene in Å

C1 + 0,040	C6 + 0,066	C10 - 0,034	O1 + 3,501
C2 + 0,011	C7 - 0,028	C11 + 2,860	O2 + 3,416
C3 - 0,024	C8 - 0,025	C12 + 2,763	O3 + 3,553
C4 - 0,048	C9 + 0,020	C13 + 2,804	Cr + 1,747
C5 + 0,018			

Die Abweichungen der Atome des Doppelringes erreichen mit 0,066 Å den höchsten Wert. Bezogen auf die gesamte Ausdehnung des Doppelringes ist dieser Wert klein, so dass man den Doppelring als eben betrachten kann.

4. *Diskussion.* Bindungswinkel und Abstände (s. Tab. 3 und 2) wurden aus den verfeinerten Parametern berechnet. Die (C-C)-Abstände im Naphtalin schwanken zwischen 1,375 und 1,447 Å, wobei die zugehörigen Standardabweichungen ungefähr 0,03 Å betragen. CRUICKSHANK *et al.* [3] finden für die (C-C)-Bindungen in reinem Naphtalin Abstände zwischen 1,364 und 1,427 Å. Der Vergleich dieser Werte zeigt, dass die (C-C)-Bindungen des Naphtalins durch die Komplexierung durch Chromtricarbonyl keine wesentliche Auflockerung erleiden.

Die grösste Abweichung der Bindungswinkel vom theoretischen Wert von 120° für den Naphtalin-Doppelring erscheinen für C2-C3-C4 mit 124,9° und C3-C4-C5 mit 116,0°. Diese Abweichungen werden zum grossen Teil verursacht durch die durch die FOURIER-Synthesen sich ergebende Lage des C3-Atoms. Für C3 ist die lange Hauptachse des Temperaturellipsoides (Tabelle 4) besonders auffallend, die fast genau mit der *b*-Richtung zusammenfällt. Diese ungewöhnlich grosse Temperaturbewegung dürfte die Zuverlässigkeit des berechneten Parameters y/b wesentlich einschränken. Die Temperaturparameter für die C- und O-Atome sind verhältnismässig hoch. Die Anisotropie der Temperaturbewegung wird ausgesprochen gross für C10 (5,77 und 1,37). Eine bevorzugte Schwingungsrichtung lässt sich aus den Lagen der Hauptachsen der Ellipsoide nicht angeben.

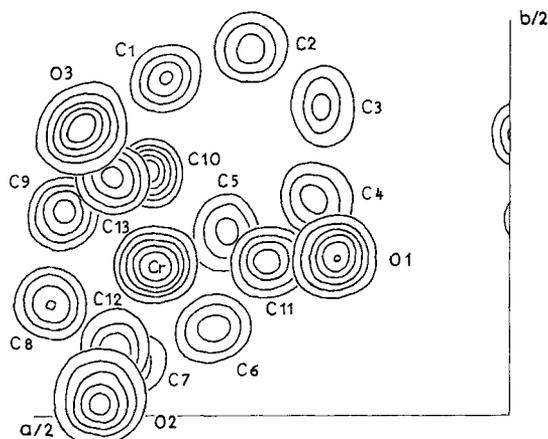


Fig. 1. FOURIER-Synthese nach der Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Quadrate. Für O und C sind die Kurven bei 2, 3, 4, 5... $e/\text{Å}^3$, für Cr bei 5, 10, 15... $e/\text{Å}^3$ gezeichnet

Die Carbonylgruppe C12–O2 liegt nicht, wie man erwarten könnte, in der Symmetrieebene zwischen C2 und C3, C7 und C8 der ursprünglichen Naphtalinmolekel (Fig. 2). Die C-Atome der Carbonylgruppen nähern sich den Atomen C5, C7 und C9,

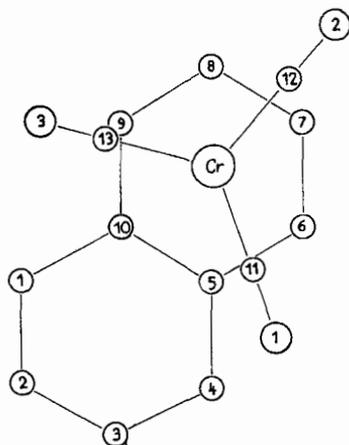


Fig. 2. Projektion der Molekel auf die beste Ebene durch den Naphtalinring

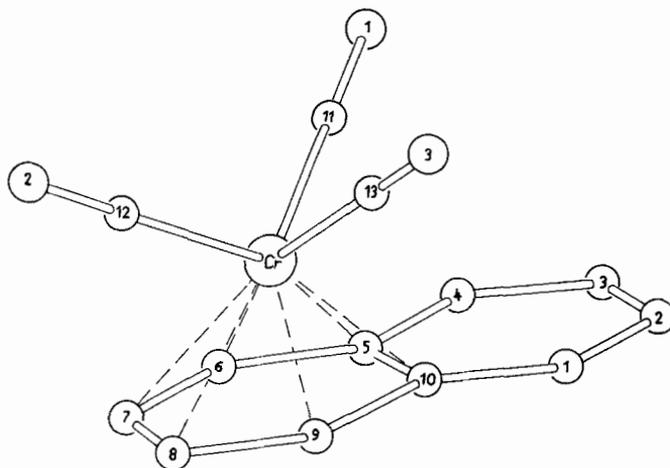


Fig. 3. Parallellprojektion der Naphtalin-chromtricarbonylmolekel

wobei die Annäherung nicht für alle drei Atome gleich deutlich ausfällt. Die Bindungswinkel zwischen Cr und den C-Atomen der Carbonylgruppen (Tabelle 5) liegen mit $90,1^\circ$, $87,0^\circ$ und $90,7^\circ$ nahe bei den theoretischen Werten von 90° . Zum Vergleich seien die Abstände in der Verbindung Tricarbonyl-1,6-methanocyclodecapentaen-chrom [4] angegeben: Cr–C = 1,83, 1,83, 1,80 und C...O = 1,15, 1,16, 1,16 Å, die mit unseren gut übereinstimmen. – Die Ebene durch die drei Sauerstoffe ist praktisch parallel der Naphtalinringebene.

Die Anordnung der Molekeln im Kristallgitter ist in den Fig. 4 und 5 dargestellt. Die Tabelle 6 gibt eine Übersicht der kürzesten zwischenmolekularen Abstände. Mit den Abständen 3,34 und 3,48 Å gelangt man in die Nähe der schwachen CH...O

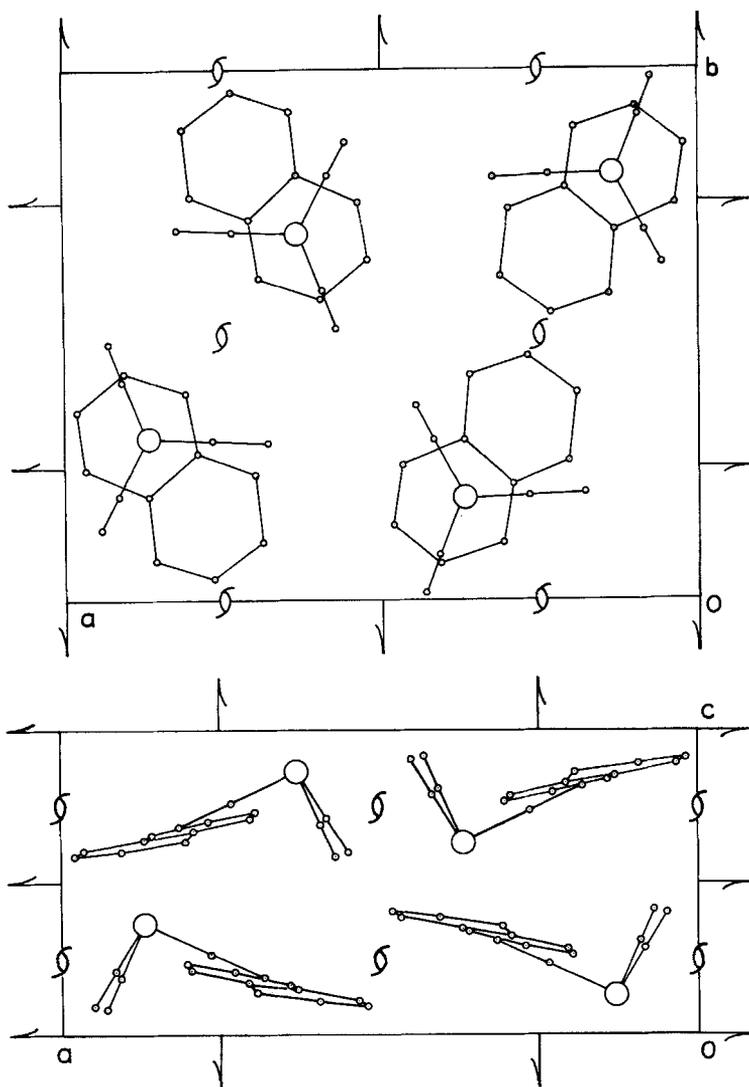


Fig. 4 und 5. Projektionen der Kristallstruktur
Die grossen Kreise stellen Cr-Atome dar

Tabelle 6. Zwischenmolekulare Abstände unter 3,75 Å

Vom Atom in der Molekel	zu Atom	in der Molekel mit x, y, z	Abstand (Å)
C8	C3	$\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; -z$	3,71
C8	O1	$\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; -z$	3,60
C2	C2	$\frac{1}{2}-x; -y; \frac{1}{2}+z$	3,53
O3	C7	$-x; \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-z$	3,48
C1	O2	$-x; \frac{1}{2}+y; \frac{1}{2}-z$	3,34
C9	O1	$\frac{1}{2}+x; \frac{1}{2}-y; -z$	3,34

Brückenbindung. Für den Zusammenhalt der Molekeln im Kristallgitter kommen wohl hauptsächlich die VAN DER WAALS'schen Kräfte in Frage.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER (München) danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Herstellung der Substanz bestens. Die KOMMISSION ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 386) ermöglichte in dankenswerter Weise die Anschaffung und den Betrieb der IBM 1620-Rechenanlage.

ZUSAMMENFASSUNG

Naphtalin-chromtricarbonyl kristallisiert in 2 Modifikationen: a) als Schindeln mit $a = 12,37$, $b = 6,58$, $c = 7,36$ Å, $\alpha = 107^\circ 22'$, $\beta = 96^\circ 44'$, $\gamma = 92^\circ 50'$, $P1$ oder $P\bar{1}$, $Z = 2$, und b) als Nadeln mit $a = 13,98$, $b = 11,71$, $c = 6,87$ Å, $P2_12_12_1$, $Z = 4$. Von letzterer wurde mittels einer $3d$ -PATTERSON-Synthese, gefolgt von mehreren $3d$ -FOURIER- und -Differenz-FOURIER-Synthesen und Kleinste-Quadrate-Verfeinerungen die vollständige Struktur bestimmt ($R = 8,5\%$). Die C-C-Abstände im ebenen Naphtalinring von $1,37_5$ – $1,44_7$ Å weisen gegenüber denjenigen im Naphtalin selber ($1,36_4$ – $1,42_7$ Å) keine wesentliche, durch den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex bedingte Auflockerung auf. Keine Carbonylgruppe liegt in der "langen" Spiegelebene der Naphtalinmolekel, sondern jede ist aus ihr herausgedreht. Die zwischenmolekularen Abstände von $3,34$ – $3,71$ Å fallen in den Bereich schwacher (CH...O)-Wechselwirkungen.

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre am
Mineralog.-Petrograph. Institut der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. O. FISCHER, K. OEFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN & W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 (1958).
 [2] V. KUNZ, «Die Kristall- und Molekülstruktur des Naphthalin-chromtricarbonyl $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ », Diss. Univ. Bern, 1967.
 [3] D. W. J. CRUICKSHANK & R. A. SPARKS, Proceedings Royal Soc. A, 258, 270 (1960).
 [4] P. E. BAIKIE & O. S. MILLS, Chem. Commun. 1966, No. 19, 683.

107. Propriétés thermodynamiques des mélanges binaires. Chaleurs de mélange des n -alcanes ainsi que de leurs isomères

par J. G. Fernández-García et Ch. G. Boissonnas

(3 IV 67)

Les chaleurs de formation des mélanges d'alcanes normaux ont fait l'objet de nombreuses mesures. Nous citerons en particulier celles qui se rapportent aux systèmes hexadécane-hexane [1] [2], hexadécane-heptane [2] [3], hexadécane-octane [2] [3] et dodécane-hexane[4].

A notre connaissance, de telles mesures n'ont été faites que sur deux systèmes dont l'un des composants soit un alcane ramifié, à savoir les couples hexadécane-isooctane à 25° [2] et octane-tetraéthylméthane à 50° [5].

Comparant ces deux derniers mélanges aux précédents, on constate que la chaleur de formation est différente si l'un des composés normaux est remplacé par son isomère