

4. *2-Brom-6-methyl-8-ergolen-8-carbonsäure-diäthylamid (VI)*. Eine Lösung von 3,23 g 6-Methyl-8-ergolen-8-carbonsäure-diäthylamid in 100 ml absolutem Dioxan versetzte man bei Raumtemperatur mit einer solchen von 2,7 g (1,5 Mol.-Äquiv.) N-Bromsuccinimid in 70 ml abs. Dioxan, wobei die Temperatur auf ca. 30° stieg. Man rührte 15 Min. und schüttelte dann zwischen wässriger Natriumcarbonat-Lösung und Chloroform aus, verdampfte die getrocknete organische Phase und chromatographierte das Rohprodukt an 360 g Kieselgel. VI wurde mit Chloroform + 1 1/2% Äthanol ins Filtrat gewaschen, in das Hydrogenoxalat übergeführt, und dieses aus Aceton kristallisiert. Smp. uncharakteristisch, sintert ab ca. 145°.  $[\alpha]_D^{20} = -131^\circ$  ( $c = 0,2$  in Wasser).

$C_{20}H_{24}N_3OBr + C_2H_2O_4$ (492,4)	Ber. C 53,7 H 5,3 N 8,5% Br 16,2	Gef. „ 54,5 „ 6,1 „ 8,6% „ 16,2
---	---	--

5. *Reduktion von 6-Methyl-8-ergolen-8-carbonsäure-diäthylamid mit Lithiumaluminiumhydrid*. Zu einer Lösung von 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren bei einer Badtemperatur von 60° eine Lösung von 3 g 6-Methyl-8-ergolen-8-carbonsäure-diäthylamid in 75 ml abs. Tetrahydrofuran, rührte noch 15 Min. bei der gleichen Temperatur und zersetzte dann überschüssiges Hydrid und den Komplex in üblicher Weise. Man filtrierte, schüttelte das Filtrat zwischen Wasser und Chloroform aus und chromatographierte das durch Verdampfen der organischen Phase gewonnene Rohprodukt an 125 g Aluminiumoxid. Dabei wurden mit abs. Chloroform 1,65 g VIIa ins Filtrat gewaschen. – Eigenschaften und Elementaranalyse s. Tabelle 4.

Aus der Aluminiumoxid-Säule wurden anschliessend mit Chloroform + 5% Äthanol noch 760 mg *Elymoclavin (IX)* eluiert: aus Benzol/Chloroform Prismen vom Smp. 237–239°;  $[\alpha]_D^{20} = -142^\circ$  ( $c = 0,6$  in Pyridin).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 68. Mitt.: F. TROXLER & P. A. STADLER, *Helv.* 51, 1060 (1968).
- [2] H. KOBEL, E. SCHREIER & J. RUTSCHMANN, *Helv.* 47, 1052 (1964).
- [3] SANDOZ AG., Deutsch. Bundes-Pat. 1 206 440; US Pat. 3 280 129.
- [4] SANDOZ AG., Belg. Pat. 607 294; Franz. Pat. 1 297 632.
- [5] F. TROXLER & A. HOFMANN, *Helv.* 40, 1721 (1957).
- [6] F. TROXLER & A. HOFMANN, *Helv.* 40, 2160 (1957).

## 153. Die systematisch koinzidierenden RÖNTGEN-Reflexe bei Pulveraufnahmen

von Hans Bürki

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre,  
Mineralogisches Institut, Universität Bern<sup>1)</sup>

(21. VI. 68)

*Summary.* On every line of a X-ray powder-diagram there is more than one reflection, at least there are  $hkl$  and  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ . In the tetragonal, trigonal-hexagonal and cubic crystalsystems, these systematically coinciding reflections generally have different intensities (2 or 4 kinds), except in the highest-symmetry LAUE class.

So in structure determination, the conventional reliability quotient  $R$  has to be replaced by

$$\tilde{R} = (\sum | \tilde{F}_{obs}^2 - \tilde{F}_{cal}^2 |) / \sum \tilde{F}_{obs}^2,$$

where the  $\tilde{F}^2$ 's are the sums of the 2 or 4 (LP-corrected) intensities coinciding on a line. An IBM-

<sup>1)</sup> Mitt. Nr. 189 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.

1620 program was written to calculate  $\tilde{R}$ , starting with the output of ICR-4 structure factor program. An application is given in the immediately following paper by LUDI, GÜDEL and BÜRKI.

Auf einer Linie eines Pulverdiagramms fallen stets verschiedenartige, d. h. ungleich indizierte Reflexe systematisch genau zusammen (in jedem Fall mindestens  $hkl$  und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ). Es sind die Reflexe von Netzebenen mit kristallsystem-bedingt gleichem Abstand  $d$  und damit gleichem Reflektionswinkel  $\vartheta$ .

Die Zahl derart koinzidierender Reflexe ist gleich der Zahl symmetriemässig gleichwertiger Kristallflächen (= Flächenhäufigkeit) in der höchstsymmetrischen Klasse des betreffenden Kristallsystems. Sie kann je nach Indicestyp, z. B.  $00l$  oder  $hk0$ , verschieden sein. So liegen im trigonal-hexagonalen System auf jeder Pyramidenlinie  $hkl$  24 Reflexe. Beispiel:

$a$	$b$	$c$	$d$
215	125	315	$\bar{3}\bar{2}\bar{5}$
$\bar{3}\bar{2}\bar{5}$	$\bar{3}\bar{1}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{1}\bar{3}\bar{5}$
$\bar{1}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{1}\bar{2}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{1}\bar{5}$
$\bar{2}\bar{1}\bar{5}$	$\bar{1}\bar{2}\bar{5}$	$\bar{3}\bar{1}\bar{5}$	$\bar{3}\bar{2}\bar{5}$
$\bar{3}\bar{2}\bar{5}$	$\bar{3}\bar{1}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{1}\bar{3}\bar{5}$
$\bar{1}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{3}\bar{5}$	$\bar{1}\bar{2}\bar{5}$	$\bar{2}\bar{1}\bar{5}$

In den 3 Kristallsystemen mit mehr als einer LAUE-Klasse, also im tetragonalen, trigonal-hexagonalen und kubischen, haben nicht alle zusammenfallenden Reflexe gleiche Intensitäten, die jeweils höchstsymmetrische LAUE-Klasse ausgenommen. So sind im Falle der trigonalen Kristallklasse  $C_{3i}$  nur die je 6 Reflexe innerhalb der Gruppen  $a, b, c, d$  des Beispiels gleich. Die 4 Gruppen sind die 4 ungleichwertigen Rhomboeder, in welche sich die dihexagonale Bipyramide der höchstsymmetrischen Klasse  $D_{6h}$  beim Übergang zu  $C_{3i}$  aufspaltet. – Wenn der Satz von FRIEDEL,  $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , nicht erfüllt ist, sind die Intensitäten der koinzidierenden Reflexe sogar nur bei 6 der 32 Kristallklassen gleich, nämlich bei den holodrischen.

Man bekommt also in der LAUE-Klasse  $C_{3i}$  im allgemeinen experimentell bloss Mittelwerte von je 4 Intensitäten  $I_{hkl}$ , nicht die Einzelwerte. Solche systematischen Koinzidenzen, zusammen mit quadratsummenbedingten und zufälligen, sind beim Strukturbestimmen der grosse Nachteil des Pulververfahrens gegenüber dem Einkristallverfahren. – Die LAUE-Klasse  $C_{3i}$  mit ihren Vierer-Gruppen ist allerdings gerade der schlimmste Fall; in den andern hat man bloss Zweier-Gruppen.

Um zwischen verschiedenen Strukturvorschlägen oder Varianten entscheiden zu können, berechnet man meist für jeden bzw. jede den Zuverlässigkeitsindex  $R$ :

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

$F_o$  und  $F_c$  sind die Strukturaktoren, o = beobachtet und c = berechnet; die korrigierten Intensitäten  $I$  sind proportional zu  $F^2$ . Summiert wird über alle Reflexe. Die Struktur mit dem kleinsten  $R$  wird als die wahrscheinlichste akzeptiert.

Dieses Verfahren ist bei systematischem Zusammenfallen ungleicher Reflexe nicht möglich. Wir kennen hier die einzelnen  $F_0$  meist nicht, sondern nur die summierten  $F_0^2$  von Vierer- oder auch Zweier-Gruppen. Statt  $R$  berechnen wir daher als Gütekriterium die Grösse  $\tilde{R}$ :

$$\tilde{R} = \frac{\sum |\tilde{F}_0^2 - \tilde{F}_0^2|}{\sum \tilde{F}_0^2}$$

Die  $\tilde{F}^2$  sind die experimentell zugänglichen Vierer- oder Zweier-Summen der  $F^2$ . Dieser  $F^2$ - $R$ -Wert ist an sich bei nicht zu grossem  $R$  doppelt so gross wie der gewöhnliche  $R$ -Wert. Wegen Kompensation von zu grossen und zu kleinen  $F^2$  innerhalb der Gruppen ist aber unser  $\tilde{R}$  um einen statistisch fassbaren Faktor kleiner als  $2R$ .

Zum Berechnen von  $\tilde{R}$  wurde das Programm MIB-QRS für unsere IBM 1620 (Lochstreifen, 20000 Kernspeicher, keine Zusatzeinrichtungen) geschrieben. Es braucht als Eingangstreifen den Ausgang des Strukturfaktorprogramms ICR-4 von D. VAN DER HOLM, Philadelphia. Für andere Formate müsste ein kleines Umwandlungsprogramm eingebaut werden. – Zur selben Gruppe gehörende Reflexe müssen eine gleiche Codezahl gelocht haben. Das Programm bringt zuerst, wenn gewünscht, die beobachteten und berechneten  $F^2$  durch Gleichsetzen ihrer Summen auf gleiche Basis. Dann rechnet es die Vierer- bzw. Zweier-Summen aus und schreibt sie auf Wunsch heraus. Schliesslich ermittelt es den  $\tilde{R}$ -Wert.

In der nachfolgend publizierten Strukturbestimmung [1] wurde das Programm angewendet.

## LITERATURVERZEICHNIS

[1] A. LUDI, H. GÜDEL & H. BÜRKI, *Helv.* 51, 1383 (1968).

## 154. Die Kristallstruktur von $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$

von H. U. Güdel und A. Ludi

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie,  
Universität Bern,

und H. Bürki

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut,  
Universität Bern<sup>1)</sup>

(21. VI. 68)

*Summary.* The crystal structure of the hexagonal  $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  ( $a = 6.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.70 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ ) has been determined by X-ray powder methods. The space group is  $D_{3d}^1$  (at least pseudo), the cobalt atoms being in  $(0, 0, 0)$ . Structure factor calculations lead to a final  $R$ -value of 13.2%, based on  $F^2$ -sums of coinciding reflections. The carbon and nitrogen atoms are located at the vertices of a slightly distorted octahedron around the cobalt atom; the angle Co–C–N is  $177^\circ$ . The interatomic distances are: Co–C = 1.89 Å, Co–N = 2.98 Å, C–N = 1.09 Å. The pseudo-octahedral units of  $\text{Co}(\text{CN})_6$  are linked together by N–H–N bridges. Infrared spectra show that the most probable linkage is the one with a N–H–N-bond length of 2.7 Å.

<sup>1)</sup> Zugleich Mitteilung Nr. 190 der Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern.