joined to one another by a series of nearly parallel N-F bonds at heights of $z=0.\frac{1}{2}$. The prominent (001) face is also explained by this layer structure. The remaining prominent morphological forms are also related to layer arrangements, though less distinctive, of the coordination groups along other directions. These are seen in Fig.2(*a*) parallel to (100), in the *c* axis view [Fig.2(*b*)] parallel to (110), and in the [101] zone-axis view [Fig.2(*c*)] parallel to (111).

The persistent simple twinning on (001) suggests that the structure is such that reflection across a plane parallel to (001) results in a twin boundary configuration common to the two individuals with only slight distortion in the relative position of near neighbors. A configuration across the twin boundary identical to that of the single crystal is not to be expected, for in that case the twinning would likely be polysynthetic, and this has not been observed. Three possible twinning operations can be considered: (1) reflection at $z = \frac{1}{4}$, (2) reflection at z=0 and (3) glide reflection at z0 with a translation of a/2. The first case results in a distortion of the U-F coordination, the second and third cases result in a distortion of the N-F coordination. In case (1) two F-F bonds of 2.84 Å within the polyhedron change to 2.53 and 3.13 Å. In case (2) the N-F bonds across the cleavage plane change from 2.75 and 2.85 Å to 3.17 and 2.44 Å, respectively. The average bond angle for N(1) increases to 116° but does not change significantly for N(2). In case (3) the N-F bonds across the cleavage plane change from 2.75 and 2.85 Å to 2.59 and 2.49 Å, respectively, with no significant change in the average bond angles. It is difficult to make a valid choice between these possibilities although case (2) appears least likely because of the great increase in the N(1)-F bond. Case (1) appears most likely since, if a distortion of the polyhedron is permitted at all, the short F–F bond (2.53 Å) could be lengthened and the corresponding N–F bonds adjusted slightly while still retaining all the bond lengths within the range that exists in the single crystal structure.

References

- ASPREY, L. B., KRUSE, F. H. & PENNEMAN, R. A. (1967). Inorg. Chem. 6, 544.
- ASPREY, L. B. & PENNEMAN, R. A. (1962). Inorg. Chem. 1, 134.
- BENZ, R., DOUGLASS, R. M., KRUSE, F. H. & PENNEMAN, R. A. (1963). *Inorg. Chem.* 2, 799.
- BROWN, D. & SMITH, A. J. (1965). Chemical Comm. 21, 554.
- BRUNTON, G. D. (1966). Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3913, p. 10.
- BRUNTON, G. D. (1967). J. Nuc. Inorg. Chem. 29, 1631.
- BURNHAM, C. W. (1962). I. U. Cr. World List of Crystallographic Computer Programs, Program 338.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). Acta Cryst. 10, 180. CROMER, D. T. (1965). Acta Cryst. 18, 17.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). Acta Cryst. 18, 104.
- EVANS, H. T. (1961). Acta Cryst. 14, 689.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KEENAN, T. K. (1963). Private communication.
- KRUSE, F. H. (1967). Inorg. Chem. In the press.
- LARSON, A. C. (1967). Acta Cryst. 23, 664.
- LARSON, A. C., ROOF, R. B., JR & CROMER, D. T. (1964). Acta Cryst. 17, 555.
- PENNEMAN, R. A. (1966). Private communication.
- PENNEMAN, R. A., KRUSE, F. H., GEORGE, R. S. & COLEMAN, J. S. (1964). Inorg. Chem. 3, 309.
- RYAN, R. R., KRUSE, F. H. & LARSON, A. C. (1967). To be published.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). Acta Cryst. 16, 1139.

Acta Cryst. (1970). B26, 44

Die Kristallstruktur von Triisopropylidencyclopropan

VON HANS DIETRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Deutschland

(Eingegangen am 15. Januar 1969)

The crystal structure of triisopropylidenecyclopropane has been determined from X-ray diffraction data. The space group is $P6_1$ and the cell data are $a=9\cdot39$; $c=21\cdot36$ Å; V=1631 Å³; n=6. The flat molecules are arranged in sheets perpendicular to the hexagonal axis. The bond lengths within the cyclopropane ring are shortened (1.451 Å) because of the three adjacent double bonds, whereas the double bonds (1.333 Å) are of normal length. The crystalline substance is sensitive to X-rays.

Die Molekülstruktur des von Köbrich und Mitarbeitern (Köbrich & Heinemann, 1965; Köbrich, Heinemann & Zündorf, 1967) synthetisierten Triisopropylidencyclopropans ist von Interesse wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von drei an Doppelbindungen beteiligten Kohlenstoffatomen. Die Wechselwirkung der π -Elektronen im Triisopropylidencyclopropan und ähnlichen gekreuzt konjugierten Systemen war daher auch schon Gegenstand quantenchemischer Berechnungen (Weltin, Gerson, Murrell & Heilbronner, 1961; Heilbronner, 1966).

Elementarzelle und Raumgruppe $(P6_1, C_6^2)$ der Substanz waren schon früher von Dunitz & Mugnoli (1966) bestimmt worden. Die Zellparameter konnten wir nicht bestätigen. Wir fanden (Dietrich & Dierks, 1968) a=9,39; c=21,36 Å; V=1631 Å³, n=6, woraus sich die Röntgendichte 0,9912 g.cm⁻³ ergibt.

Wie auch schon von Dunitz und Mitarbeitern gefunden worden war, haben die aus Äthanol gezüchteten Kristalle erhebliche Baufehler. Das zeigt sich z. B. auf Weissenberg-Aufnahmen, indem alle Reflexe längs c* stark ausgezogen sind. Die sich so zu erkennen gebende Unordnung im Kristallgitter konnte jedoch nach einem Vorschlag von Herrn Dr Köbrich durch 24stündiges Tempern der Kristalle bei 120°C weitgehend beseitigt werden. Sämtliche Messungen wurden an getemperten Kristallen ausgeführt. Die aus Äthanol gezüchteten Kristalle zeigen auch eine Abweichung von der hexagonalen Symmetrie, da stets mehrere Kristalle längs einer a-Achse zu länglichen Aggregaten zusammengewachsen sind, so dass diese Achse eine Vorzugsrichtung darzustellen scheint. Das würde auf monokline Symmetrie hindeuten. Es wurde daher auch ein Teil der (von getemperten Kristallen gewonnenen) Intensitätsdaten auf die Symmetrie hin untersucht. Der Vergleich von Reflexen, die beim Übergang von hexagonaler zu monokliner Indizierung nicht mehr symmetrieverwandt sind, ergab jedoch keine eindeutige Abweichung von der hexagonalen Symmetrie. Auch die Tatsache, dass später in einer Differenzsynthese die meisten Wasserstoffatome klar erkennbar waren und ihre Lagen nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden konnten, spricht für die angenommene hexagonale Symmetrie.

Zur Messung der Reflexintensitäten wurden Weissenberg-Aufnahmen der Ebenen (0kl) bis (8kl) mit Nigefilterter Cu-Strahlung hergestellt. Aus 55 Filmen wurden insgesamt 4152 Messungen durch visuelle Schätzung mit geeichten Vergleichsfilmen gewonnen. Die resultierenden 55 Datensätze wurden mit meinem Datenkorrelationsprogramm DATKØR mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert und zu einem Einheitssatz von 1226 unabhängigen Reflexen (davon 977 beobachtet) verschmolzen.

Während der Aufnahmen zeigte sich, dass die Reflexintensitäten eines Kristalls mit steigender Strahlendosis schwächer wurden. Der Vergleich von etwa 40 Reflexen vor und nach längerer Bestrahlung ergab jedoch, dass dabei das Intensitätsverhältnis zwischen verschiedenen Reflexen innerhalb der Messfehler erhalten bleibt. Daraus kann man schliessen, dass die Röntgenstrahlung nicht eine gleichmässig über den Kristall verteilte Unordnung der Moleküllagen verursacht, sondern, dass grosse zusammenhängende Bereiche (Mosaikblöckchen) des Kristalls intakt bleiben. Dafür spricht vor allem auch die Tatsache, dass ein Kristall, der solange bestrahlt worden war, bis die Intensität seiner Reflexe auf etwa $\frac{1}{7}$ des ursprünglichen Wertes abgenommen hatte, immer noch Weissenberg-Aufnahmen mit scharf begrenzten Reflexen und gleichbleibender relativer Intensitätsverteilung lieferte.

Für die Abnahme des Kristallanteils x mit der Bestrahlungsdauer t errechnet sich unter Annahme der Gleichung $x = x_0 \cdot \exp[-\alpha(t-t_0)]$ für Strahlung aus einer mit 30 kV und 25 mA betriebenen Röntgenröhre vom Typ Müller MC50/Cu, einem Abstand zwischen Brennfleck und Kristall von 15,5 cm und Ni-Filter von 0,04 mm Dicke der Koeffizient $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-5}$ min⁻¹. Ohne Ni-Filter ergab sich erwartungsgemäss ein viel höherer Wert $(3,1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}).$

Einige Betrachtungen über die Art der Reaktion, die zur Zerstörung des Kristalls führt, werden anhand der gefundenen Kristallstruktur im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit angestellt.

Die Strahlungsempfindlichkeit der Kristalle machte eine Korrektur der Intensitätsmesswerte für Absorption und Sekundärextinktion schwierig und unsicher, so dass auf diese Korrekturen verzichtet wurde.

Strukturbestimmung

Wie schon Dunitz & Mugnoli (1966) aus der grossen Intensität der Reflexe 001 geschlossen hatten, war zu erwarten, dass die Moleküle in ebenen Schichten senkrecht zu c angeordnet sind. Unter Berücksichtigung der Starrheit der Moleküle und der Länge der *a*-Achse führten Packungsbetrachtungen zunächst zu einer Vorstellung über die Orientierung der Moleküle innerhalb einer Ebene. Mit Hilfe der dreidimensionalen Patterson-Funktion konnte dann die so abgeleitete Packung bestätigt und der Durchstcsspunkt der hexagonalen Schraubenachse durch die Molekülschicht ermittelt werden.

Die Verfeinerung erfolgte zunächst durch Fouriersynthesen, dann mit dem Kleinste Quadrate-Verfeinerungsprogramm 5FLS. Schliesslich konnten einer Differenzsynthese die von der Molekülebene weit entfernten Wasserstoffatome entnommen werden. Die Maxima hatten alle eine Höhe von 0,3 e.Å⁻³. Dagegen waren die in der Nähe der Molekülebene befindlichen Wasserstoffatome (in Fig. 1 und Tabelle 2 mit H_{nm_3} bezeichnet) nicht eindeutig lokalisierbar. Sie wurden bei der weiteren Verfeinerung mit Programm 5FLS nach sterischen Gesichtspunkten eingesetzt, während die Lageparameter der lokalisierten Wasserstoffatome mit verfeinert wurden. Als Temperaturparameter wurden die der zugehörigen Methyl-Kohlenstoffatome übernommen, vermehrt um einen isotropen Beitrag von 0,5 Å² bei den verfeinerten Wasserstoffatomen, bzw. 1 Å² bei den eingesetzten Wasserstoffatomen. Der Fehlerindex betrug schliesslich R = 0.098.

Die Berechnungen wurden ausser mit eigenen Programmen teilweise mit dem Programmsystem X-ray 63 (I.U.Cr. 1966) im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt durchgeführt.

Ergebnisse

Eine Gegenüberstellung der gemessenen mit den berechneten Strukturamplituden findet sich in Tabelle 1. In Tabelle 2 sind die Atomparameter zusammengestellt. Soweit sie nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden, sind die aus der Tabelle 1. Gemessene und berechnete Strukturamplituden

Es liegen die Formfaktortabellen aus International Tables for X-ray Crystallography (1962) zugrunde. Jede Gruppe von vier Spalten enthält nacheinander h, 10|F_o|, 10|F_o| und Phasenwinkel (1000=360°). * gibt unbeobachtete Reflexe an, deren 10|F_o| dem zehnfachen Wert der Beobachtungsgrenze entspricht.

123456799	59 57 227 27 27	471 12. 11 23 53 71 201 15	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	123456785	8 - 541 5 - 1 45 5 - 3 143 272 47 25 • 23	55 293 54 30 121 263 44 5 12	640 191 03 135 165 817 223 69 861	123456789	*** 473 242 3** 17 113 247 35 27* 26	*+4 232 32 15 53 25? 40 6 11	168 735 935 7861 191 756 74 167		511 346 51 14 56 163 15	2110 243 67 51 51 56 176 176	6 555 11 66 581 581 554 578	2 3 4 5 6 7 8 7 10	179 175 71 68 34 84 84 85 194 151 48 33 20 6 23 8 11 15	203 143 54 164 827 214 240 863 27	7 6 5 1 2 3 5	23 27 25* 8 21* 8 H+1+19 272 198 3 91 33 33 1°1 96 52 49	
1-3 1-2 3-4 5 6 7 8 9 -3	4 j H+ 1 362 4 j 15 65 56 63 15 22 12 59	38 341 37 11 62 47 61 21 19 25 55	2 559 555 555 555 555 555	10 12 3 4 5 6 7 8 5 -3	19 647 280 201 152 42 140 18 25 48	2: 53-1 253 137 135 135 13 135 13 23 43	982 830 840 907 853 241 13 133 874 188	1-3 1 2 3 5 6 - 7 8 9 -3	17 510 232 137 167 49 136 14 15 21 18	15 453 232 125 156 48 125 17 24	52 122 117 147 781 830 127 903	50 107410785	25* 30 4,1 201 51 26 44 60 44 60 15 16 14*	10 25 200 87 26 62 44 62 17 17 5	132 572 17 553 563 52 13 566 565 23 817	123456789345	$\begin{array}{c} {}^{\rm H}, 1, 2\\ {}^{\rm Z17}, 221\\ 135, 12c\\ 111, 111\\ 133, 137\\ 33, 24\\ 111, 1c5\\ 24, 17\\ 14, 13\\ 14, 13\\ 24\\ 33, 24\\ 111, 1c5\\ 24, 17\\ 14, 13\\ 33, 29\\ 31, 29\\ 15, 9\\ \end{array}$	844 845 527 855 214 871 183 74 764	6789 -34 -5078 -10 -10	115 139 14 4 13 15 17 17 19 17 27 22 28 46 36 33 19 23	
-4 -5 -6 -7 -8 -9 -13 2 3	24 434 44 18 88 50 18 H, 2 219 76	28 394 4: 6 79 41 17 17 , 3 194 74	555 555 555 7 7 7 555 7 7 7 7 7 7	-4 -5 -6 -7 -8 -5 -10 2 3	82 25 12 62 76 44 25 H,2 25 186	79 24 20 68 43 33 33 2,2 26 164	290 161 912 117 189 934 133 915 44	-4 -5 -6 -7 -8 -9 -10 2 3	73 34 14 65 67 46 27 71 169	74 25 12 62 62 42 21 2,4 155	774 8°C 142 935 832 955 874 755 935	-3 -4 -5 -6 -7 -8 -10 2	37 20 258 37 26 74 41 11 H.7 156	26 15 253 36 22 65 36 14	147 8 C1 5 66 7 23 13 6 5 26	-6 -7 -8 -9 -13 2 3 5	35 40 43 48 57 55 37 30 23 27 H, 2, 8 49 49 103 105 42 40 15 12	877 112 210 988 126 765 41 887 524	2 3 4 5 6 7 8 5 6 7 8 5 6 7 8 5 6 7	H+2+10 42 43 86 86 61 54 17* 10 95 63 15 13 8 10 66 60 39 33 214 195	
4 5 6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -6 7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 9 5 -7 8 -7 8 9 5 -7 8 -7 8 -7 8 -7 8 -7 8 -7 8 -7 8 -7	63 98 23 27 13 8 54 171 191 17 17 17 28	61 89 19 5 22 1 50 156 192 2 3	559 555 555 555 555 555 555 555	456785567855	54 16 115 24 21 13 80 30 324 79 69	56 9 112 24 20 16 79 32 310 73 64	858 834 893 204 892 991 845 228 995 862 814	45678956789	68 17• 117 27 11 11 94 38 318 84 64	61 9 107 20 16 14 52 260 78 60	167 922 114 821 124 985 141 886 11 916 190	34567856785	46 32 70 13 16 13 41 124 161 14 164	54 48 18 19 113 157 17 4	44 45 51 51 51 51 51 51 51 51 51 51 51 51 51	6 7 8 -5 -6 -7 -8 -9 -13	105 80 10 10 10 27 18 48 45 28 25 242 229 53 53 52 54 12 10 F, 3, 8	235 582 751 941 6 57 814 235	-8 -5 -10 3 5 6 7 -7	H,2,10 H,2,10 H,2,10 17 19 17 68 75 65 65 65 65 61 24 126	
-10 -11 3 5 6 7 8 -7 -8	28 28 13* 18 71 16* 47 23 12* 195	25 29 ,5 4 19 78 6 39 29 13 175	0 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	-10 -11 3 5 6 7 4 -7 -8	14* 9* 49 25 108 69 14* 18 141 50	18 4 22 109 70 10 15 133 49	244 160 917 91 194 861 990 54 834 27	-10 -11 3 4 5 6 7 8 -7 -8	14• 9• 8; 37 28 109 71 14• 19 143 42	15 2 3,4 39 20 198 76 7 19 19 19 19 23	75E 961 86C 797 147 93E 957 209 4	-10 -11 3 4 5 6 7 8 -7 -8	26 22 15 20 67 13 27 26 10 165	23 26 17 15 65 7 34 26 17 157	584 1 20 16 27 575 575 575 10	3 5 6 7 -7 -8 -9 -10 -11	36 31 21 18 69 74 42 45 13• 11 9 9 103 101 43 43 15• 9 13• 7 23 29	513 552 174 268 553 66 826 54 824 824 827 778	-8 -9 -10 4 5 6 -10 -10 -11	20 22 140 6 110 7 H,4,10 52 48 25 23 10 10 130 3 21 15 60 14	
-9 -13 -11 -11	16* 14* 32 13* 14* 18 52 14* 37	12 7 24 , 3 1 5 23 53 7 32	555 555 555 555 555 555 555 555 555	-9 -12 -11 4 5 6 7 -9 -12	16* 14* 39 49 37 12* 35 14* 15	10 10 37 49 36 11 38 8 12	756 856 780 154 188 988 808 26 876	-9 -10 -11 4 5 6 7 -9 -10	16• 14• 30 55 34 10 36 13• 18	10 10 36 4,4 55 32 10 40 40 415	805 123 221 825 837 928 216 973 127	-5 -10 -11 4 5 6 7 -5 -10	160 130 20 17 130 14 41 120 21	13 7 22 6 13 6 15 46 8 26	518 135 580 232 871 578 5 825 13	4 5 7 -13 -11 5	H, 4, 8 47 31 30 13 13 14 13 14 11 8 4 H ₂ 5, 8 17 7	133 218 561 838 551 877 783 908	5 -11 1 2 3 4 5	H,5,13 16 11 12 17 16 18 H,0,1] 192 192 59 60 67 62 47 45 18 17	
-11 5 -11	19 19 10 18 H ₂ 3 356	,0 9 15	2 C C 753	-11 5 -11	13* H,5 19* 15 22 H,0 386	12 9 16 24	214 229 193 969 769	-11 5 -11	16 +, 18* 18 22 +, 365	16 5,4 11 18 24 0,5 365	835 832 816 56 186	-11 5 -11	50 H,5 180 16 230 H,C 155	5 10 15 7	124 587 110 20	-11 1 2 3 4 5	15 12 15 16 8,0,9 225 241 91 93 35 36 43 57 50 57	187 553 788 800 221 866 753	6 7 8 9 1 2 3	129 101 77 75 25• 8 20• 2 H,1,11 159 147 12 9 58 54	
234567 893	218 31 204 32 209 148 25• 27• 47	220 27 201 31 191 143 8 1 46	900 87 249 891 126 899 116 29	234567853	160 67 51 111 81 13 26• 26• 18•	172 76 92 107 79 7 8 12 17	776 246 775 757 753 878 248 292 757	2 3 6 7 8 9 10	145 55 130 19 161 117 27* 26* 41	145 48 126 17 159 118 10 1 42	118 808 761 845 855 146 114 772 988	224567850	120 20 126 26 164 120 26 26 24 24 20	125 22 122 37 157 127 6 5 28	217 E73 202 763 E58 115 E65 768 135 50	5 6 7 8 9 1 2 3 4	62 59 29• 7 26• 6 22• 11 H,1•5 19 19 526 514 126 131 26 22	875 763 763 760 501	345678 -34567 -4567	58 54 51 79 25 22 42 37 11 17 12 8 78 75 11 16 77 74 43 44 1c7 123	
1234567893 	H, 1 335 32 54 162 49 53 15 24 15 127 113 163 12 178 51 42 31	,1 308 33 50 143 35 51 15 21 16 121 116 15 12 162 42 36 32	781 126 827 852 188 10 73 892 817 1 525 554 74	12345678534567850	H,1 109 1072 201 25 49 14 19 23 92 15 24 19 23 92 15 24 15 71 64 24 17	,3 1:12 1:152 2:69 2:3 2:5 2:5 2:5 8:6 1:8 2:5 8:6 1:8 2:5 5:7 5:4 1:3 2:5	224 752 847 189 157 754 242 227 157 894 793 230 247 766	123456789-34567-67-89-10	+, 287 220 73 132 27 54 19 18 11 54 67 135 67 135 44 157 35 36 25	1,5 272 14 72 123 27 55 18 16 150 68 150 68 150 42 150 22 27 77	195 82 73 916 857 41 987 167 181 86 981 272	121454789714547892	+,1, 55 25 125 27 21 11 18• 13• 16• 16• 144 28 34 22	,7 145 60 29 122 33 10 17 11 73 44 105 21 140 27 20	782 535 154 852 755 852 565 565 565 565 565 565 565 565 565 5	5678934 57893 -157893 -107893	24 29 37 39 27* 11 11 17 12 18 88 10 7 22 22 18* 7 62 59 40* 43 16 21 H, 2, 5 42 35 102 55 102 55 102 55	164 784 136 766 827 6827 827 864 154 756 756 725 240 223	-8 -5 23 45 67 25 -7 -8 -10	26 26 25 21 H,2;11 93 22 202 188 29 30 18* 6 51 .45 14* 16 7 17 27 27 59 63 23 29 17 23 52 6 25	
234567895678	H, 2 152 497 47 33 71 22 27 8 61 97 86 57	1 133 459 34 26 71 20 22 9 54 86 75 5%	73157 8557 8578 12655 14455 14425 14425	234567895578	H,2 38 105 138 16 41 22 10 12 25 15 25 25	+3 41 138 124 17 35 27 24 27 98 42 98 42	238 237 248 211 213 754 754 754 797 147 761	234567895678	F 157 579 44 13 71 20 16 54 96 54 96 55	215 151 342 54 24 25 82 52 52 52	924 841 9325 9325 856 938 882 133	234567856785	N,2 83 206 24 28 72 13 23 17 44 76 44	7 EC 207 21 32 61 11 24 15 41 74 41 74 5	85 536 35 865 165 231 134 830 17	5 6 7 8 -5 -6 -7 -8 -9 -10 3	13 6 38 37 15 15 10 6 20 15 24 15 24 15 24 15 24 36 13 61 41 36 27 25 12 10 12 10 13 61 41 36 27 25 12 10 13 61 41 36 27 25 12 10 13 61 41 36 12 10 13 61 14 10 15 10 15 10 15 15 15 24 15 24 16 15 16 1 17 15 16 1 16 1 17 10 16 1 16 1 17 10 16 1 16 10 16 10 10	146 152 778 170 761 25 771 210 155 206	3 5 6 7 -7 -8 -9 -10	$\begin{array}{c} +,3,11\\ 47 & 45\\ 19 & 10\\ 92 & 134\\ 23 & 19\\ 9 & 8\\ 132 & 98\\ 68 & 64\\ 14 & 11\\ 11 & 11\\ 14 & 14 &$	
-8 -9 -13 -11	57 90 35 75 15 158	55 86 3.4 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2 1.2	585 108 806 96 756 -28 525	-e -s -1: -11 3 4 5	53 37 14* 49 8,3 50 34 1.19	+2 34 10 47 ,3 45 30 179	242 232 233 245 235 753 757	-8 -9 -10 -11 3 5	41 81 30 8* F,: c2 14 151	44 75 25 12 5,5 60 9 156	52 852 186 941 242 841 77	-5 -10 3 4 5 6 7	71 21 E,2, E6 10 125 17 120	71 28 7 17 143 15 5	114 EC2 756 582 C37 551 754	4 5 6 7 8 -7 -8 -9 -11	18 18 18 85 76 76 10 17 17 17 15 17 15* 17 12 12* 10 10	768 780 239 751 865 100 179 165 108	-5 -10 -11 -11	40 36 8 6 12• 7 23 21 9• 5 H,5,11 15• 3 17 21	
6 7 -7 -8 -9 -13 -11	24 13 35 145 124 16* 14* 37	25 11 34 149 119 20	552 172 566 213 755 628 574 56	6 7 -7 -8 -5 -13 -11	77 14• 13 12• 12 10• 14• 41	80 16 14 9 21 19 7 45	246 245 734 134 242 217 157 247	6 7 -7 -8 -9 -10 -11	24 15 33 14° 133 16° 14° 29	27 11 20 142 102 14 14 12 27	66 875 148 755 218 166 44 952	-7 -6 -5 -10 -11	25 110 112 15* 13* 20	20 114 107 2 20 3	884 206 803 807 10 64	-11 ·	21 33 H, 4, 5 40 44 20 22 2.' 10 34 32 1.3* 2	235 125 125 236 763 13	212345	H, 1, 12 885 1696 153 160 21 15 48 46 12 10 29 27	

1., 7. 7. 19, 19, 23450 Varianz-Kovarianz-Matrix abgeschätzten Standardvaliante-Nuvaliante-Ivianita augeschatzlien Stanuaru-fehler angegeben. Diese Fehler wurden zur Schätzung der Fehler der Bindungelängen in Tabelle 3 und der der Fehler der Bindungslängen in Tabelle 3 und der Bindungswinkel in Tabelle 4 verwendet Fehler der der renier der Bindungslangen in Tabelle 3 und der Bindungswinkel in Tabelle 4 verwendet. Fehler der Gitterkonstanten (<0,2%) beeinflussen die in Tabel-len 3 und 4 gegebenen Zahlen nur in beechränkten len 3 und 4 gegebenen Zahlen nur in beschränktem und a gegevenen Zamen nur in vesemansvem Umfang, weil alle C-C-Bindungen praktisch parallel unitang, wen and Computingen praktisch paranet zu zy verlaufen. Die Winkel zwischen C-C-Bindungen sind daher unabhängig von Fehlern der Gitterkonstansing ganer unagnangie von remen der Ontervonstand ten und die C-C-Bindungslängen hängen nur von der Vorstante zuch In der Tehellen 2 und A eind ehemisch Konstante a ab. In den Tabellen 3 und 4 sind chemisch ächtigten Bindungslängen herr mintet aussen AUISIAILLE 4 AU. III UEIL LAUEILEIL J UIIU 4 SIIIU UIEILIISUI äquivalente Bindungslängen bzw. -winkel zusammen-referet und ihre Mittelwerte mit den eure der Streuune aquivalence Dinuungslangen UZW. -WIIIKei Zusannien gefasst und ihre Mittelwerte mit den aus der Streuung der Einzelworte zuschätzten Stondardfahlern ander gerassi und mire winterwerte mit den aus der Streuung der Einzelwerte geschätzten Standardfehlern angegeben.

HANS DIETRICH

11 14

r , sint so the source the source of the so

23. 3. 3.

11.50 とうしょうないです。 たいしょうていたまで、

10 13 21 64 72 13 2 17 26 24 03 1-1 34 14 17 67 85 67 37 1 1 8 5 67 37 1 1 1

5

212 12 12 14 12 12 11 12• 2 150977

H, 5, 12 14*

Tabelle 1 (Fort.)

Wie schon erwähnt, sind die Moleküle in ebenen Schichten senkrecht zu e angeordnet. Die Molekülscheinen seinsteum zu e angeorunet. Die moreaur ebene des Einzelmoleküls ist fast Parallel zur Schichtevene ues Emzemioiexuis ist iast paranei zur somene ebene, wie aus Tabelle 5 hervorgeht. In der Tabelle sind die Beremeter für misi nach der Mathoda der evene, wie aus rauene z nervorgent. In um rauene sind die Parameter für zwei nach der Methode der Vleisster Fehlerens deste en des Vohlanste Fehlerens sinu ule Faranielli illi Zwei naun uer Mennoue uer Kleinsten Fehlerquadrate an das Kohlenstoffskelett an-Bepasste Ebenen zusammengestellt. Die eine Ebene wurde en elle Kohlenstoffetoren der Moleküle erre Bepassie Luciicii Lusammengesieni. Die eine Luciie wurde an alle Kohlenstoffatome des Moleküls angewurde an and Numenstomatome des indereense Methyl-passt. Wie die Tabelle zeigt, weichen einige Methyl-grunnen becondere weit von dieser Ebens ab Daber passi. wie die Tabelle zeigt, weichen einige Methyl-gruppen besonders weit von des Metaliste (chere Methylgruppen besonders wen von dieser Ebene au. Danier wurde an den Kern des Moleküls (ohne Methylgrup wurde an den Ebene ensenset De die Ebenen for vulue all uch Reill ucs iviolekuis Unne ivielnyigrup pen) eine zweite Ebene angepasst. Da die Ebenen fas enbrecht zur e Achee verleufen kenn men zur Per penj eine zweite Evene angepasst. Da uie Evenen iar senkrecht zur c-Achse verlaufen, kann man zur Beu teilweg der Abstände der C Atome von den Eben schnicum zur Graunse venauren, Nahm man zur Beu teilung der Abstände der C-Atome von den Eben die Stendendenben den ihnen Vonstingten (materi tenung der Austande der C-Atome von den Eben die Standardfehler $\sigma(z)$ ihrer z-Koordinaten (multip

890 778 223

858 827 197

ę2*

210

105

The second secon

BREE REFERENCE REFEREREREFERENCE REFERENCE REF

iter manadele and announdered and announdered and manadeleter and manadeleter and manadeleter manadeleter.

Atomparameter	
Tabelle 2.	

Hinter den Parametern sind in Klammern die Standardfehler (bezogen auf die letzte Dezimalstelle) angeführt. Die Temperaturparameter beziehen sich auf die Gleichung

	B23	- 0,0000 (2)	-0,0004 (1)	-0,0013 (2)	- 0,0013	- 0,0013	-0.0013	- 0,0002 (2)	-0.0002	-0.0002	-0.0002	-0,0006 (1)	0,0006 (2)	0,0007 (3)	0,0007	0,0007	0,0007	- 0,0004 (2)	- 0,0004	-0,0004	-0.0004	-0,0001 (2)	-0.0003(2)	0.0007 (2)	0.0007	0,0007	0,0007	-0.0007 (2)	-0,0007	-0.0007	0,0007
$T = \exp\left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl\right)\right]$	β_{13}	0,0008 (2)	-0,0002(2)	-0,0011 (2)	-0,0011	-0,0011	-0,0011	-0,0003 (2)	-0.0003	-0.0003	-0.0003	0,0007 (2)	0,0001 (1)	-0,0005 (2)	-0,0005	-0,0005	-0.0005	-0,0001 (2)	-0,0001	-0,0001	-0.0001	-0,0004(2)	-0.0008 (2)	0,0001 (2)	0,0001	0,0001	0,0001	-0.0003 (2)	-0,0003	-0,0003	-0,0003
	β_{12}	0,0082 (3)	0,0089 (4)	0,0143 (5)	0,0152	0,0152	0,0162	00,074 (5)	0,0084	0,0084	0,0093	0,0080 (4)	0,0099 (4)	0,0094 (6)	0,0103	0,0103	0,0113	0,0156 (5)	0,0166	0,0166	0,0175	0,0072 (4)	0,0078 (4)	0,0062 (4)	0.0071	0,0071	0,0081	0,0075 (4)	0,0084	0,0084	0,0093
	β_{33}	0,0027 (1)	0,0028 (1)	0,0038 (1)	0,0041	0,0041	0,0044	0,0041 (1)	0,0043	0,0043	0,0046	0,0027 (1)	0,0028 (1)	0,0049 (1)	0,0052	0,0052	0,0055	0,0038 (1)	0,0040	0,0040	0,0043	0,0029 (1)	0,0029 (1)	0,0038 (1)	0,0040	0,0040	0,0043	0,0045 (1)	0,0048	0,0048	0,000
	β_{22}	0,0153 (4)	0,0130 (4)	0,0200 (5)	0,0219	0,0219	0,0237	0,0148 (5)	0,0167	0,0167	0,0186	0,0129 (4)	0,0200 (5)	0,0245 (6)	0,0264	0,0264	0,0283	0,0199 (5)	0,0218	0,0218	0,0237	0,0147 (4)	0,0160 (5)	0,0155 (5)	0,0173	0,0173	0,0193	0,0183 (5)	0,0202	0,0202	0,0221
	β_{11}	0,0135(4)	(c) c610,0	0,0237 (6)	0,0256	0,0256	0,0275	0,0242 (7)	0,0261	0,0261	0,0280	0,0158 (4)	0,0142 (4)	0,0142 (5)	0,0160	0,0160	0,0179	0,0243 (5)	0,0262	0,0262	0,0281	0,0132 (4)	0,0168 (5)	0,0217 (6)	0,0233	0,0233	0,0254	0,0132 (5)	0,0151	0,0151	0,10,0
	и	0,0000		-0,0025 (2)	0,029 (2)	-0,049 (2)	0,008	-0,0040 (2)	0,032 (2)	-0,049 (2)	0,001	-0,0001 (2)	-0,0011 (2)	-0,0010 (3)	0,027 (2)	-0,043 (2)	0,010	-0,0012 (2)	0,034 (2)	-0,039 (2)	-0,012	0,0015 (2)	0,0052 (2)	0,0069 (2)	0,039 (2)	-0,038 (2)	0,014	0,0073 (3)	0,044 (2)	-0.016(2)	- 0,001
	ų	0,2820(3)	(c) (771,0	0,0899 (4)	(2) 770,0	0,000 (4)	0,184	-0,0190 (3)	-0,093 (4)	-0,068 (4)	0,049	0,3963 (3)	0,4225 (3)	0,2835 (4)	0,301 (5)	0,261 (4)	0,185	0,5918 (3)	0,617(4)	0,576 (4)	0,683	0,4578 (3)	0,5830 (3)	0,7581 (3)	0,810(4)	0,808 (4)	0,753	0,5588 (4)	0,597 (4)	0,625 (4)	0,442
	x	0,4816 (3)	(c) (7(+'))	(+) (+) (+)	(c) 79C'N	0,296 (4)	0,701	0,2808 (4)	0,247 (5)	0,254 (5)	0,227	0,4184(3)	0,2914(3)	0,1164 (4)	0,054 (5)	0,037 (4)	0,126	0,3152(4)	0,279 (4)	0,225 (4)	0,428	0,5932 (3)	0,7469 (3)	0,7848 (4)	0,847 (5)	0,827 (5)	0,677	0,8909 (3)	0,946 (4)	0,969 (4)	00010
		ΩŪ	วิเ		ЦПП	\mathbf{H}^{112}	H_{113}	C ₁₁₂	H_{121}	H_{122}	H_{123}	$^{\rm C}{ m C}$	C_{21}	C_{211}	H_{211}	H_{212}	H_{213}	C ₂₁₂	H_{221}	H_{222}	H ₂₂₃	Ű	ů.	C ₃₁₁	H_{311}	H ₃₁₂	H ₃₁₃	C ₃₁₂	H_{321}	H_{322}	11323

HANS DIETRICH

Tabelle 3. Bindungslängen in Triisopropylidencyclopropan und Vergleich chemisch äquivalenter Bindungen

In Klammern sind die aus den Koordinatenfehlern errechneten Standardfehler angeführt, bei den Mittelwerten die sich aus der Streuung der äquivalenten Längen ergebenden Fehler

Bindungstyp	Abstand	(Å)	Mittlere Abweichung vom Mittelwert (Å)
C-C (Ring)	C_1-C_2 C_1-C_3 C_2-C_3 Mittel	1,464 (5) 1,447 (3) 1,443 (4) 1,451 (7)	0,011
C=C	$C_{1}-C_{11}$ $C_{2}-C_{21}$ $C_{3}-C_{31}$ Mittel	1,335 (4) 1,332 (4) 1,332 (3) 1,333 (1)	0,001
C-C (Methyl)	$\begin{array}{c} C_{11}-C_{111}\\ C_{11}-C_{112}\\ C_{21}-C_{211}\\ C_{21}-C_{212}\\ C_{31}-C_{311}\\ C_{31}-C_{312}\\ \text{Mittel} \end{array}$	1,495 (6) 1,509 (3) 1,503 (3) 1,490 (5) 1,499 (4) 1,479 (5) 1,496 (4)	0,011
С-Н	$\begin{array}{c} C_{111}-H_{111}\\ C_{111}-H_{112}\\ C_{112}-H_{121}\\ C_{112}-H_{122}\\ C_{211}-H_{211}\\ C_{211}-H_{212}\\ C_{212}-H_{221}\\ C_{212}-H_{222}\\ C_{311}-H_{311}\\ C_{311}-H_{312}\\ C_{312}-H_{322}\\ Mittel \end{array}$	0,88 (4) 1,05 (4) 0,97 (4) 1,05 (4) 0,91 (5) 1,11 (4) 0,90 (4) 1,12 (4) 0,87 (4) 1,05 (4) 0,91 (5) 0,85 (3) 0,97 (3)	0,10

Tabelle 4. Bindungswinkel in Triisopropylidencyclopropan und Mittelung über chemisch äquivalente Winkel

In Klammern sind die aus den Koordinatenfehlern errechneten Standardfehler angegeben, bei den Mittelwerten die nach der Streuung der äquivalenten Winkel geschätzten Fehler der Mittelwerte.

Тур	Winkel	Grad	Mittlere Abweichung vom Mittelwert (Grad)
C _R -C _R -C _R	$\begin{array}{c} C_1 - C_2 - C_3 \\ C_2 - C_3 - C_1 \\ C_3 - C_1 - C_2 \\ Mittel \end{array}$	59,7 (2) 60,9 (2) 59,4 (2) 60,0 (5)	0,8
C=C _R -C _R	$\begin{array}{c} C_1 - C_2 - C_{21} \\ C_2 - C_3 - C_{31} \\ C_3 - C_1 - C_{11} \\ C_3 - C_2 - C_{21} \\ C_2 - C_1 - C_{11} \\ C_1 - C_3 - C_{31} \\ \text{Mittel} \end{array}$	149,8 (2) 150,3 (3) 151,4 (3) 150,5 (2) 149,2 (2) 148,7 (3) 150,0 (4)	1,0
C _R =C-C _M	$\begin{array}{c} C_1 - C_{11} - C_{111} \\ C_1 - C_{11} - C_{112} \\ C_2 - C_{21} - C_{211} \\ C_2 - C_{21} - C_{212} \\ C_3 - C_{31} - C_{311} \\ C_3 - C_{31} - C_{312} \\ \\ \text{Mittel} \end{array}$	121,6 (2) 122,4 (3) 122,0 (3) 121,8 (2) 121,8 (3) 122,4 (3) 122,0 (2)	0,4

См-С-См	$\begin{array}{c} C_{111}-C_{11}-C_{112}\\ C_{211}-C_{21}-C_{212}\\ C_{311}-C_{31}-C_{312}\\ \text{Mittel} \end{array}$	115,9 (3) 116,2 (3) 115,7 (2) 115,9 (1)	0,2
С-См-Н	$\begin{array}{c} C_{11}-C_{111}-H_{111}\\ C_{11}-C_{111}-H_{112}\\ C_{11}-C_{112}-H_{121}\\ C_{11}-C_{112}-H_{122}\\ C_{21}-C_{211}-H_{211}\\ C_{21}-C_{212}-H_{221}\\ C_{21}-C_{212}-H_{222}\\ C_{31}-C_{311}-H_{311}\\ C_{31}-C_{312}-H_{321}\\ C_{31}-C_{312}-H_{322}\\ C_{31}-C_{312}-H_{322}\\ Mittel \end{array}$	100 (3) 106 (3) 116 (2) 111 (2) 111 (2) 120 (2) 114 (3) 99 (2) 111 (3) 107 (2) 110 (3) 113 (3) 110 (2)	6
Н-См-Н	$\begin{array}{c} H_{111}-C_{111}-H_{112} \\ H_{121}-C_{122}-H_{112} \\ H_{211}-C_{211}-H_{212} \\ H_{221}-C_{212}-H_{222} \\ H_{311}-C_{311}-H_{312} \\ H_{321}-C_{312}-H_{322} \\ Mittel \end{array}$	123 (4) 119 (3) 98 (4) 105 (4) 117 (3) 97 (3) 110 (5)	11

Tabelle 4 (Fort.)

Tabelle 5. Kleinste-Quadrate-Ebene durch das Kohlenstoffskelett des Moleküls

		$C \cdot \sigma(z)$	Unter Berück- sichtigung aller C-Atome	Ohne Berück- sichtigung der Methyl-C-Atome
Abstand der Atome von der Ebene (Å). Zum Vergleich	C_1	0,0	-0,001	0,001
sind hinter den Atomsymbolen die Standardfehler von den	C_{11}	0,004	-0,012	-0,004
C-Koordinaten angegeben	C_{111}	0,005	0,038	
	C_{112}	0,005	-0,006	0.001
	C_2	0,003	0,008	0,001
	C_{21}	0,004	0,009	-0,004
	C_{211}	0,005	-0,052	
	C_{212}	0,005	0,044	
	C_3	0,003	0,019	0,017
	C31	0,004	-0,009	-0,011
	C311	0,004	-0,009	
_	C312	0,006	-0,029	
Standard-Abweichung (Å)			0,0265	0,0095
Abstand des Ursprungs von der Ebene (Å)			-0,143	-0.149
Schwerpunkte der die Ebene definierenden Atome	x		0,4968	0,4974
•	V		0.3777	0.3782
	z		0.0009	0.0008
Gleichung der Ebene $px+qy+rz=s$	D		-0.1970	-0.2404
	a		-0.1683	-0.1209
	ŕ		21.344	21.344
	S		-0,1429	-0,1488

ziert mit c) zum Vergleich heranziehen. Die Produkte $c \cdot \sigma(z)$ sind daher in Tabelle 5 aufgenommen. Danach scheint das Molekül nicht völlig eben zu sein, was vielleicht auf eine über normale van der Waals-Kontakte hinausgehende intermolekulare Wechselwirkung hindeutet.

Fourier-Schnitte parallel xy durch die Kohlenstoffatome zeigt Fig. 1. Die untere Hälfte der Fig. 1 enthält die Zuordnung der in den Tabellen 1–5 verwendeten Bezeichnungen für die Atome, sowie die Lage der Wasserstoffatome.

Diskussion

Die gefundenen Längen der Doppelbindungen (1,333Å) sind als normal zu bezeichnen und bestätigen die von Heilbronner (1966) durch quantenchemische Berechnungen gewonnene Aussage, dass die Doppelbindungen des gekreuzt konjugierten Systems im wesentlichen lokalisiert und nur locker gekoppelt sind. Die durch die Koppelung bedingte Verkürzung der Bindungen im Cyclopropanring [1,451 Å verglichen mit 1,52 Å im Cyclopropan (Dunitz, Feldman & Shoemaker, 1952)] ist beträchtlich und stimmt gut mit dem von Heilbronner (1966) vorhergesagten Wert (1,43 Å) überein.

Während der Verfeinerung der vorliegenden Struktur erschien eine Arbeit über die Molekularstruktur des unsubstituierten [3]-Radialens (Dorko, Hencher & Bauer, 1968), das innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen C-C-Bindungslängen zeigt.

Die eingangs erwähnten Befunde über die Strahlungsempfindlichkeit der Kristalle von Triisopropylidencyclopropan hatten die erstaunliche Tatsache ergeben, dass grosse zusammenhängende Bereiche des Kristallgitters frei von Strahlungsschäden bleiben, auch wenn der überwiegende Teil des Kristalls bereits zerstört ist. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, dass die Zerstörung in relativ wenigen aber grossen Schritten



Fig. 1. Oben: Fourier-Schnitte senkrecht zu c durch die Schwerpunkte der C-Atome. Konturen der Elektronendichte beginnend bei 2 e.Å⁻³ in Abständen von je 1 e.Å⁻³. Unten: Skizze mit Zuordnung der Wasserstoffatome.

vor sich geht, indem ein Molekül durch ein Röntgenquant ionisiert oder gespalten wird und eine Kettenreaktion auslöst. Es liegt nahe, dabei zunächst an eine Polymerisationsreaktion zu denken, insbesondere, da nach Köbrich, Heinemann & Zündorf (1967) auch schon beim Erhitzen der Substanz auf 200°C Polymerisation einsetzt. Da im Kristall die gegenseitige Orientierung der Moleküle fixiert ist, kann man versuchen, aus der Molekülpackung Hinweise auf den Reaktionsmechanismus abzuleiten. Um dies anschaulicher zu machen, sind in Fig. 2 drei aufeinanderfolgende Molekülschichten (Abstand je c/6 = 3.56 Å) angedeutet. Man sieht, dass die Moleküle um die sechszählige Schraubenachse herum wendeltreppenartig aneinandergereiht sind, derart, dass an jeder Stufe zwei sp²-hybridisierte Atome in einem Abstand von nur 3,576 Å übereinander zu liegen kommen. Zum Beispiel steht das gestrichelt gezeichnete Molekül über solche van der Waals-Kontakte seiner Atome C₁₁ und C₂₁ in Verbindung mit dem darunter- (punktiert gezeichnet) und dem darüberliegenden Molekül (volle Linien).

Die Atomgruppierung



jedes Moleküls ist also über van der Waals-Kontakte 1.4-verknüpft mit seinen Nachbarn in der Molekülspirale. Fig. 3 bringt eine Seitenansicht von drei aufeinanderfolgenden derartigen Butadien-Gruppierungen. Wegen des kurzen Abstandes von 3.576 Å der sich mit ihren π -Elektronen berührenden sp²-Atome wäre es denkbar, dass bei der Anregung oder Ionisierung eines Moleküls aus einem derartigen van der Waals-Kontakt eine Einfachbindung werden und damit den Anstoss zu einer durch die Molekülspirale fortlaufenden 1,4-Polymerisation geben könnte. Den Fig. 2 und 3 kann man entnehmen, dass sich die Moleküle während einer solchen Reaktion ohne Behinderung um eine etwa durch C_3 - C_{31} zu denkende Achse drehen und gleichzeitig auf die hexagonale Schraubenachse hin verschieben könnten. Dadurch würde die Dichtezunahme der polymeren Spirale in einer radialen Kontraktion bestehen, während eine axiale Kontraktion notwendigerweise zum Abbruch der Kettenreaktion führen müsste. Die Bildung einer solchen Polymeren-Spirale würde also einen langen Kanal im Kristallgitter schaffen, der durch das Reaktionsprodukt locker ausgefüllt wäre, ähnlich wie bei den sogenannten Kanaleinschlussverbindungen (Schlenk, 1949). Ein Versuch zum Nachweis eindimensional geordneter Einschlüsse durch eine Röntgenaufnahme eines stehenden Kristalls (Primärstrahl senkrecht zu c) (Borchert, 1952; Dietrich, 1953) verlief negativ, d.h. der Film zeigte keine kontinuierlichen Schichtlinien und auch kein Faserdiagramm. Ausser diesem Befund spricht gegen die Bildung solcher Spiral-Moleküle, dass die Kettenreaktion keinen grösseren, kompakten Bereich des Kristallgitters erfassen würde, wie oben gefordert.



Fig. 2. Projektion der Molekülschichten bei z = -1/6 (punktiert), z = 0 (gestrichelt) und z = +1/6 (ausgezogen) längs c.

Auch vom chemischen Standpunkt wäre die Bildung dieses Polymeren



wegen der antiaromatischen (siehe z.B. Breslow, 1968) Methylencyclopropan-Gruppen ungewöhnlich.

Schliesslich kann ein vernetztes Polymeres ausgeschlossen werden, da sich ein weitgehend zerstörter Kristall genau so schnell in Pentan löst, wie ein nicht bestrahlter.

Herrn Professor R. Brill danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr G. Köbrich für die Anregung des Problems, die Kristalle und Unterstützung der Intensitätsmessungen. Für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Professor G. Manecke und Herrn Dr Grunder, für die Messung der Reflexintensitäten Frau E. Klein, Frau A. Dreissig und Fräulein S. Rincke. Dem Deutschen Rechenzentrum danke ich für Rechenzeit.



Fig. 3. Skizze zu den van der Waals-Kontakten zwischen sp^2 hybridisierten C-Atomen (C₁₁ und C₂₁) längs der sechszähligen Schraubenachse.

Literatur

- BORCHERT, W. (1952). Miner. Petrogr. 2, 124.
- BRESLOW, R. (1968). Angew. Chem. 80, 573.
- DIETRICH, H. (1953). Diplomarbeit, Heidelberg.
- DIETRICH, H. & DIERKS, H. (1968). Angew. Chem. 80, 487;
- Angew. Chem. International Ed. 6, 465.
- DORKO, F. A., HENCHER, J. L. & BAUER, S. H. (1968). *Tetrahedron*, 24, 2425.
- DUNITZ, J. D., FELDMAN, H. G. & SHOEMAKER, V. (1952). J. Chem. Phys. 20, 1708.

DUNITZ, J. D. & MUGNOLI, A. (1966). Helv. chim. Acta, 49, 1680.

HEILBRONNER, E. (1966). Theor. chim. Acta. 4, 64.

- I.U.Cr. (1966). World List of Crystallographic Computer Programs. 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.
- Köbrich, G. & Heinemann, H. (1965). Angew. Chem. 77, 590; Angew. Chem. International ed. 4, 594.
- Köbrich, G., Heinemann, H. & Zündorf, W. (1967). *Tetrahedron*, 23, 565.
- SCHLENK, W., JR (1949). Liebigs Ann. 565, 204.
- Weltin, E., Gerson, F., Murrell, J. N. & Heilbronner, E. (1961). Helv. chim. Acta, 44, 1400.

Acta Cryst. (1970). B26, 53

The Crystal and Molecular Structure of 1-(1-Phenylcyclohexyl) piperidine hydrochloride

BY PATRICK ARGOS*, R.E. BARR† AND A.H. WEBER

Physics Department, Saint Louis University, Saint Louis, Missouri 63103, U.S.A.

(Received 21 November 1968)

1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrochloride (C₁₇H₂₅N.HCl) is monoclinic with space group $P_{2_1/c}$, a=8.880, b=13.866, c=13.098 Å, $\beta=104^{\circ}33'$, four molecules per unit cell, and measured density 1.190 g.cm⁻³. 1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrobromide (C₁₇H₂₅N.HBr), investigated also to aid in the elucidation of the chlorine atom position, is monoclinic with space group $P_{2_1/c}$, a=8.888, b=14.132, c=13.396 Å, $\beta=104^{\circ}28'$, four molecules per unit cell, and measured density 1.322 g.cm⁻³. For the hydrochloride, 2159 visually estimated reflection intensities corrected for extension, contraction, and absorption yielded Patterson-Harker sections to locate the chlorine atom, and Fourier difference syntheses to find the carbon, nitrogen, and hydrogen atom positions, refined by the block-diagonal least-squares approximation with anisotropic temperature factors. The final *R* index was 0.11.

The phenyl (1) ring is equatorial and the cyclohexane (2) and piperidine (3) rings are in chair conformations. The angles between normals to the mean planes of (1) and (2), (2) and (3), and (1) and (3) are 110, 15 and 96° respectively. Average bond lengths uncorrected for thermal motion are 1.382, 1.536 and 1.512 Å for C-C of (1), (2), and (3) respectively; 1.508 Å for C-N of (3); 3.088 Å for N-Cl (hydrogen bond); and 1.09 and 1.03 Å for $C(sp^3)$ -H and $C(sp^2)$ -H respectively. Average bond angles are 120.0, 110.9 and 111.1° for (1), (2), and (3) respectively; 119.4° for C-C-H of (1); 108.7° for N-C-H, C-C-H, and H-C-H of (2) and (3).

Introduction

1-(1-Phenylcyclohexyl)piperidine hydrochloride (also termed sernyl or phencyclidine hydrochloride) (SHC1, $C_{17}H_{25}N.HC1$) and sernyl hydrobromide (SHBr, $C_{17}H_{25}N.HBr$), supplied by Parke, Davis & Company, Ann Arbor, Michigan, are compounds with neurotropic effects of interest in chemistry and biology. Single crystals were grown in solutions of ethanol and butyl ether by slow evaporation at room temperature. Only the (*y*,*z*) bromine position was determined in SHBr to elucidate the location of the chlorine atom in SHCl.

Crystal data

The crystal data for SHCl and SHBr are shown in Table 1. The unit-cell parameters were determined from zero-layer a and b axis equi-inclination photographs calibrated by an aluminum powder diffraction pattern on the same film (Swanson & Tatge, 1953) with extrapolation correction (Taylor & Sinclair, 1945), excepting the SHBr b-dimension taken from a rotation photograph. The space group $P2_1/c$ (No. 14, International Tables for X-ray Crystallography, 1952) was uniquely determined by systematic absences hol with l odd and 0k0 with k odd. The crystal densities were the same as those of isopropyl bromide at 16.0 °C for SHBr and dimethyl phthalate at 24.5 °C for SHCl. The SHCl crystal selected for analysis had dimensions 0.76, 0.39, and 0.41 ± 0.01 mm; the SHBr crystal was about 0.5 mm on a side.

^{*} Present address: Washington University School of Medicine; St. Louis, Missouri.

[†] Present address: University of Missouri; Columbia, Missouri.