

Pavia, Istituto di Chimica Generale dell'Università

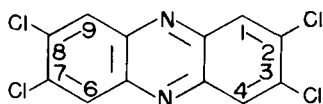
Die Kristall und Molekülstruktur des 2,3,7,8-Tetrachlorphenazins.

Vincenzo Riganti, Stelio Locchi, Renato Curti und Bruna Bovio

Die Kristall- und Molekülstruktur des 2,3,7,8-Tetrachlorphenazins $C_{12}H_4N_2Cl_4$ wurde roentgenographisch bestimmt. Die Kristalle erwiesen sich als monoklin, Raumgruppe P_{21}/c , und ergaben folgende Gitterkonstanten: $a_0 = 3.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c_0 = 25.33 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 46' \pm 15'$. Das Molekül ist planar innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen; alle intermolekularen Abstände stimmen mit denjenigen aus den van der Waals'schen Radien überein.

EINLEITUNG

Vorliegende Arbeit gehört zu Strukturuntersuchungen aromatischer Verbindungen mit chloriertem Phenazinkern. Aufbauend auf den kristallochemischen Angaben über das 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin und 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin (1,2) wurde nun roentgenographisch die Kristall- und Molekülstruktur des 2,3,7,8-Tetrachlorphenazins bestimmt. Es konnte eine gute Genauigkeit der Moleküldimensionen und der intermolekularen Abstände erreicht werden, sodass ein Vergleich mit den entsprechenden Werten anderer Moleküle durchführbar war.



Die Kristalle des 2,3,7,8-Tetrachlorphenazins sind monoklin; ihre Struktur weicht von den von uns schon untersuchten (3,4,5,6,7) nicht-halogenierten Phenazinverbindungen in der Weise ab, dass sich die Verlängerungsachse des Moleküls der z-Achse nähert; die Projektion des Moleküls entlang der a-Achse zeigt keine Ueberlagerung der Atome.

Da die Kristalle des 2,3,7,8-Tetrachlorphenazins sehr dünne Nadelchen darstellen, war es möglich, mit der Cu K_{α} -Strahlung einen guten Prozentsatz der theoretischen Reflexe, nur der Okl-, 1kl- und 2kl-Ebenen, zu registrieren.

Die Cu-Strahlung wurde der Mo-Strahlung vorgezogen, um eine grössere Streuung zu erhalten.

ROENTGENDATEN

Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe P_{21}/c aus den systematischen Auslöschungen: hOl für $l = \text{ungerade}$, OkO für $k = \text{ungerade}$.

$a_0 = 3.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $b_0 = 6.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $c_0 = 25.33 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 46' \pm 15'$ $Z = 2$.

Der Kristall wurde um die a-Achse gedreht und die Intensitäten der Reflexe wurden aus integrierten Weissenberg-Aufnahmen bestimmt. Es wurde die Multipelfilm-Methode angewandt, um starke und schwache Reflexe zu verbinden. Die Auswertung

der Aufnahmen erfolgte visuell oder mit einem Mikrodensitometer Nonius-Delft. Der verwendete, nach der a-Achse verlängerte, Kristall hatte einen Querschnitt von $0.06 \times 0.08 \text{ mm}$ sodass infolge der Kleinheit des Kristalls keine Absorptionskorrektur erforderlich wurde. Die Intensitäten der stärksten Reflexe sind durch Extinktion beeinflusst und wurden daher von der Verfeinerung ausgeschlossen. Die Intensitäten wurden für die α_1 - α_2 -Aufspaltung nach der Formel von Sakurai (8) korrigiert, und die absolute Skala wurde später durch den Vergleich zwischen den beobachteten und den berechneten Struktur Faktoren bestimmt. Die Projektion des Moleküls entlang der a-Achse wurde aus einer Patterson-Projektion auf Grund der Cl-Cl-Vektoren durchgeführt. Für die Strukturbestimmung wurde die übliche Methode verfolgt: die Atomlagen in der YZ-Ebene wurden zuerst durch Fourier-Synthesen und später durch $(F_o - F_c)$ -Synthesen mit gleichzeitiger Struktur Faktorenberechnung verfeinert. Mit einem isotropen mittleren Temperaturfaktor $B = 2,2 \text{ \AA}^2$ erhielt man einen Zuverlässigkeitsfaktor $R = 0.17$. Mit den geometrisch berechneten x-Atomkoordinaten, wurde der Zuverlässigkeitsfaktor sämtlicher Okl-, 1kl, 2kl Reflexe $R = 0.34$. Die "Kleinst-Quadrate"-Verfeinerung, mit individuellen, anisotropen Temperaturfaktoren, erforderte sechs Zyklen, wobei der R-Wert der beobachteten Reflexe auf 0.11 fiel. Das Verfeinerungsprogramm dazu wurde von J. S. Rollett vorgeschlagen (9) und auf der Ferranti-Mercury-Rechenanlage in Oxford durchgeführt. Das Gewichteschema der Struktur Faktoren war: $\sqrt{w} = 0$, wenn $|F_o| = 0$; $\sqrt{w} = 1$, wenn $|F_o| < 5 F_{\text{min}}$; $\sqrt{w} = 5 F_{\text{min}} / |F_o|$ wenn $|F_o| > 5 F_{\text{min}}$; wobei $F_{\text{min}} = 4.0$.

Die Atomformfaktoren von C, N und Cl wurden nach den Tabellen von Sagel (10) eingesetzt. Der endgültige Zuverlässigkeitsfaktor R könnte durch eine weitere Verfeinerung mit den Beiträgen der H-Atome vermindert werden; es ist aber nicht sicher, ob diese Verfeinerung zu einer bedeutenden Verbesserung der mittleren Fehler (Standard Deviations) geführt hätte. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung, infolge der Cu K_{α} -Strahlung, ist durch die Abwesenheit der Reflexe F_{hkl} für $h > 2$ begrenzt. Alle Atomversetzungen (Shifts) vom 5° bis 6° Zyklus

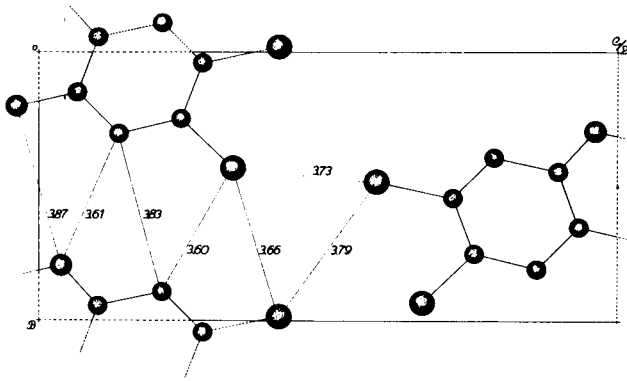
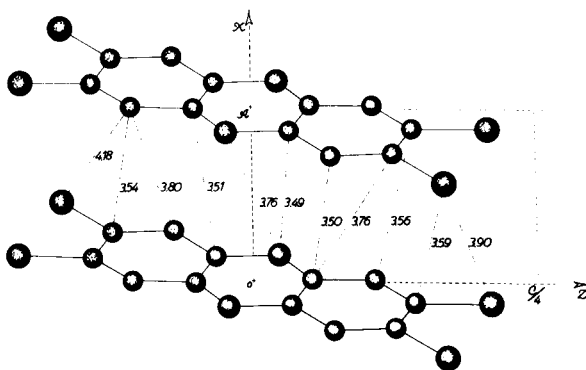
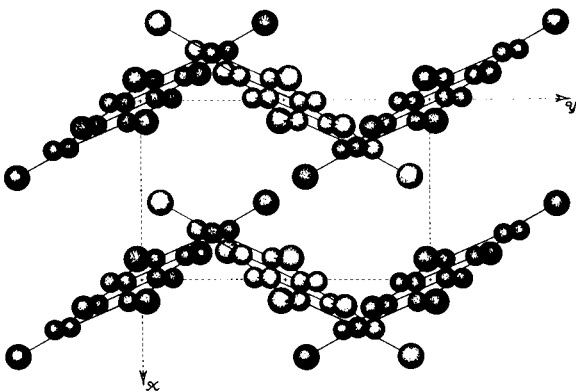
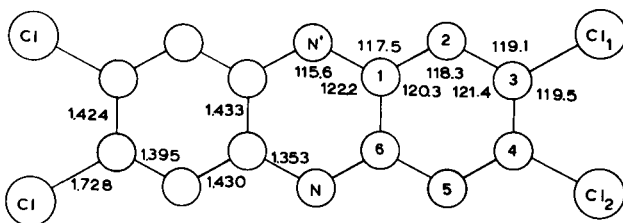
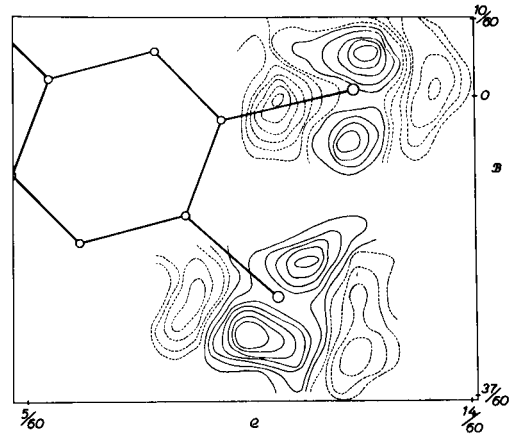
Abb. 1. Projektion der Struktur entlang *a*.Abb. 2. Projektion der Struktur entlang *b*.Abb. 3. Projektion der Struktur entlang *c*.

Abb. 4. Intramolekulare mittlere Bindungsabstände u. Valenzwinkel.

Abb. 5. $(F_o - F_c)$ -Synthese, aus welcher die thermische Schwingung der Cl-Atome ersichtlich ist.

waren kleiner als 0.0006 \AA .

Die endgültigen Atomparameter und die im letzten Kleinst-Quadrate-Verfeinerungszyklus berechneten mittleren Fehler sind in Tab. 1 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Strukturparametern ist in Tab. 2 angegeben.

DISKUSSION DER STRUKTUR

In den Abb. 1, 2, 3 ist die Lage der Moleküle in der Elementarzelle, mit den wichtigsten molekularen Abständen, dargestellt. Der kürzeste Cl-Cl-Abstand ist 3.69 \AA ; er stimmt sehr gut mit dem aus den van der Waals'schen Radien allgemein anerkannten Abstand (3.6 \AA) überein. Die intramolekularen Abstände und Valenzwinkel sind in Tab. 3 enthalten.

Aus Betrachtungen der mittleren Fehler der Atomabstände scheint es unwahrscheinlich, dass der beobachtete Unterschied zwischen chemisch gleichwertigen Bindungen charakteristisch ist. In Abb. 4 sind daher die mittleren Bindungslängen und Valenzwinkel wiedergegeben. Die Bindungslängen sind bis auf 0.001 \AA angegeben, obwohl die Genauigkeit aus den mittleren Fehlern (C-C = 0.018 \AA ; C-N = 0.016 \AA ; C-Cl = 0.013 \AA) nicht so hoch ist.

Die beste Ebene durch die C- und N-Atome wurde zu $0.896 X' + 0.437 Y + 0.084 Z' = 0$ bezüglich der orthogonalen Achsen *a'*, *b*, *c* berechnet. In Tab. 4 sind die Abweichungen der Atomlagen von dieser Ebene dargestellt. Obwohl die C-Atome nach oben und unten aus dieser Ebene leicht verschoben sind, kann das Molekül innerhalb der Genauigkeitsgrenzen dieser Strukturbestimmung für planar angesehen werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit denjenigen, die kürzlich von mehreren Autoren für ortho-polyhalogenierte Benzol- und Benzochinon-Verbindungen erhalten wurden (8, 11, 12).

Die C-C-Bindungslängen liegen etwas höher als die entsprechenden Abstände im Phenazin (13), und der C-N-Abstand entspricht dem mittleren, in den "Tables of Interatomic Distances" veröffentlichten,

Wert (14). Der CNC-Winkel ist kleiner als 120°. Der C-C-Abstand von 1.728 Å, der für die Effekte der rotationellen Molekülschwingungen nicht korrigiert wurde, steht in guter Übereinstimmung mit dem für Tetrachlorhydrochinon von T. Sakurai gefundenen Wert (1.732 Å) (8). In Tab. 5 sind die anisotropen Temperaturparameter für alle Atome dargestellt, sowie in Tab. 6 die Beschreibung der thermischen Ellipsoiden wiedergegeben. Diese Werte zeigen, wie es bei Molekülen dieser Art zu erwarten ist, dass eine fortschreitende Zunahme der thermischen Schwingung von den zentralen zu den peripheren Atomen stattfindet. Diese Schwingung, besonders für die C-Atome, ist klar ersichtlich in Abb. 5. Es wurde keine Analyse der thermischen Parameter in Bezug auf die Translations- oder Rotations-Schwingung des ganzen Moleküls vorgenommen.

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren ist zur Aufbewahrung der Biblioteca Chimica der Universität Pavia übergeben worden.

Herrn Dr. J. S. Rollett danken wir für wertvolle Ratschläge und seine Mithilfe bei den Berechnungen, die auf der Ferranti-Mercury-Rechenmaschine des Oxford University Computing Laboratory's ausgeführt wurden.

TABELLE 1

Atom-Parameter (in Achsenbruchteilen) u. mittlere Fehler (Standard Deviations)

Atom	x	y	z	σ_{ax}	σ_{by}	σ_{cz}
C ₁	0.01266	-0.05319	0.05108	0.015 Å	0.012 Å	0.011 Å
C ₂	0.01174	-0.10804	0.10658	0.015	0.013	0.012
C ₃	-0.11830	0.04523	0.14142	0.016	0.013	0.011
C ₄	-0.26359	0.24965	0.12353	0.016	0.013	0.012
C ₅	-0.27814	0.30463	0.06958	0.015	0.012	0.011
C ₆	-0.13799	0.15185	0.03348	0.015	0.012	0.011
N	-0.14957	0.20376	-0.01919	0.013	0.010	0.010
Cl ₁	-0.11778	-0.01831	0.20785	0.005	0.004	0.003
Cl ₂	-0.43235	0.43244	0.16873	0.004	0.003	0.003

TABELLE 3

Intramolekulare Abstände und Valenzwinkel

Bindung	Abstand	Mittlere Fehler (Standard Deviation)	Mittelwerte der mittleren Fehler	Valenzwinkel
C ₁ -C ₂	1.444 Å	0.017 Å		C ₁ -C ₂ -C ₃ 118° 38'
C ₂ -C ₃	1.383	0.018		C ₂ -C ₃ -C ₄ 121° 35'
C ₃ -C ₄	1.424	0.019		C ₃ -C ₄ -C ₅ 121° 11'
C ₄ -C ₅	1.406	0.017		C ₄ -C ₅ -C ₆ 117° 57'
C ₅ -C ₆	1.417	0.017		C ₅ -C ₆ -C ₁ 121° 22'
C ₆ -C ₁	1.433	0.018	0.018 Å	C ₁ -C ₆ -N 120° 06'
C ₆ -N	1.370	0.015		C ₆ -C ₁ -C ₂ 119° 12'
C ₁ -N'	1.336	0.016	0.016	C ₆ -C ₁ -N' 124° 20'
C ₃ -Cl ₁	1.726	0.012		C ₂ -C ₃ -Cl ₁ 118° 55'
C ₄ -Cl ₂	1.731	0.014	0.013	Cl ₁ -C ₃ -C ₄ 119° 28'
				C ₃ -C ₄ -Cl ₂ 119° 37'
				Cl ₂ -C ₄ -C ₅ 119° 11'
				C ₁ -N'-C ₆ ' 115° 34'
				C ₅ -C ₆ -N 118° 32'
				C ₂ -C ₁ -N' 116° 27'
			Mittelwert der mittleren Fehler:	1° 15'

TABELLE 2

Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren

Übereinstimmungsauszug

624 beobachtete Reflexe

$2.9 \leq |F_o| \leq 80.6$

Kategorie	Grenzen	Zahl der Reflexen
1	$ \Delta F \leq 3.0$ oder $\frac{ \Delta F }{ F_o } \leq 0.2$	560
2	$3.0 < \Delta F \leq 6.0$ oder $0.2 < \frac{ \Delta F }{ F_o } \leq 0.3$	60
3	$6.0 < \Delta F \leq 9.0$ oder $0.3 < \frac{ \Delta F }{ F_o } \leq 0.4$	4

$|F_o|$ Schwelle = 3.0. Alle beobachteten Reflexe wurden nach den gewählten $|\Delta F|$ - und $|\Delta F|/|F_o|$ -Grenzen in 3 Kategorien klassifiziert. Wenn ein Reflex in zwei Kategorien fällt, so wird er in der unteren Kategorie eingeschlossen; so legt man Gewicht auf die Tatsache, dass $|\Delta F|$ für einen starken Reflex hoch sein kann, obwohl $|\Delta F|/|F_o|$ klein ist, und dass $|\Delta F|/|F_o|$ für einen schwachen Reflex hoch sein kann, obwohl $|\Delta F|$ klein ist.

TABELLE 4

Atomabweichungen von der besten Ebene

Atom	Δ (Å)	Atom	Δ (Å)
C ₁	+ 0.012	N'	+ 0.017
C ₂	- 0.018	Cl ₁	- 0.011
C ₃	+ 0.014	Cl ₂	+ 0.014
C ₄	+ 0.016		
C ₅	- 0.004		
C ₆	- 0.002		

TABELLE 5

Anisotrope Temperaturparameter $\times 10^4$ der Atome

	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₂₃	b ₁₃	b ₁₂
C ₁	345	197	12	17	-7	-107
C ₂	318	247	14	-22	-9	6
C ₃	344	283	12	-23	-11	-91
C ₄	254	299	13	-14	-9	-25
C ₅	268	202	13	9	-8	-69
C ₆	305	213	11	3	-8	-174
N	365	178	13	3	-8	-45
Cl ₁	877	359	14	4	-34	110
Cl ₂	569	265	14	-5	-16	56

Die Temperaturparameter gehören zu einem Temperaturfaktor der Form: $T = 2 - (b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{23}kl + b_{13}hl + b_{12}hk)$.

LITERATUR

- (1) B. Bovio, R. Curti, S. Locchi und V. Riganti, *Chimia*, 18, 22 (1964).
- (2) B. Bovio, R. Curti, S. Locchi und V. Riganti, *ibid.*, 18, 170 (1964).
- (3) R. Curti, V. Riganti und S. Locchi, *Acta Cryst.*, 14, 133 (1961).
- (4) V. Riganti, R. Curti und A. Coda, *Ric. Sci.*, 30, 1570 (1960).
- (5) B. Bovio, R. Curti, S. Locchi und V. Riganti, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, [VIII] XXXII, 353 (1962).
- (6) V. Riganti, S. Locchi, R. Curti und B. Bovio, *ibid.*, [VIII] XXXIV, 261 (1963).

TABELLE 6

Thermische Ellipsoide

Atom	Ellipsoidachse i	q_i	Winkel zwischen den i -Achsen und denen der monoklinen direkten Elementarzelle.		
			1	2	3
C ₁	1	0.6277	108°	48°	47°
	2	0.3140	154°	116°	87°
	3	0.4338	72°	126°	43°
C ₂	1	0.7384	96°	136°	46°
	2	0.3199	11°	87°	81°
	3	0.5037	100°	46°	45°
C ₃	1	0.7807	85°	154°	65°
	2	0.3126	27°	75°	70°
	3	0.5120	116°	70°	33°
C ₄	1	0.7818	90°	161°	71°
	2	0.2539	10°	87°	82°
	3	0.5433	100°	71°	21°
C ₅	1	0.6126	101°	60°	32°
	2	0.2608	13°	78°	86°
	3	0.4877	83°	147°	58°
C ₆	1	0.6159	116°	31°	73°
	2	0.2430	26°	65°	85°
	3	0.5014	89°	108°	18°
N	1	0.5958	103°	81°	15°
	2	0.3562	22°	71°	82°
	3	0.4586	73°	158°	78°
Cl ₁	1	1.0156	141°	126°	75°
	2	0.5577	67°	99°	26°
	3	0.8609	120°	37°	69°
Cl ₂	1	0.7301	121°	130°	54°
	2	0.5315	34°	100°	59°
	3	0.6319	104°	41°	51°

q_i : Parameter der thermischen Schwingung für die drei Hauptachsen des Ellipsoids, nach J. S. Rollett und D. R. Davies [*Acta Cryst.*, 8, 125 (1955)]. Achse 1 liegt entlang der a-Achse der Elementarzelle; Achse 2 entlang der b-Achse 3 entlang der c-Achse.

- (7) B. Bovio und S. Locchi, *Z. Krist.*, (im Druck).
- (8) T. Sakurai, *Acta Cryst.*, 15, 443 (1962).
- (9) J. S. Rollett, Pergamon Press, 128-131 (1961).
- (10) K. Sagel, Springer Verlag (Berlin), 1958.
- (11) T. Sakurai, M. Sundaralingam und G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, 16, 354 (1963).
- (12) G. Gafner und F. H. Herbstein, *ibid.*, 17, 982 (1964).
- (13) F. H. Herbstein und G. M. J. Schmidt, *ibid.*, 8, 399 (1955).
- (14) Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, The Chemical Society, (London) 1958.

Received December 1, 1964

Pavia, Italy