

Istituto di Chimica Generale, Università di Pavia

Die Kristall- und Molekülstruktur des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins

Vincenzo Riganti, Stelio Locchi, Renato Curti und Bruna Bovio

Die Kristall- und Molekülstruktur des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins $C_{12}H_4N_2Cl_4$ wurde röntgenographisch bestimmt. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe P_{21}/n , und ergeben folgende Gitterkonstanten: $a = 3.95 \text{ \AA}$, $b = 14.06 \text{ \AA}$, $c = 10.80 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 37'$. Die intermolekularen Abstände stimmen mit denjenigen aus den van der Waals'schen Radien überein, mit Ausnahme eines Cl...Cl Abstandes, der ein wenig kürzer als erwartet ist. Der intramolekulare C—Cl-Abstand beträgt: 1.718 \AA .

EINLEITUNG

Unser Arbeitsprogramm umfaßt kristallographische und strukturelle Untersuchungen von Hydroxy- und Halogenverbindungen des Phenazinkerns. Diese Verbindungen wurden in mehreren Mitteilungen von S. Maffei, S. Pietra *et al.* der Abteilung für organische Chemie unseres Institutes dargestellt und beschrieben.

Der allgemeine Entwurf der röntgenographisch bestimmten Struktur des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins kann in einer vorläufigen Mitteilung aufgefunden werden (1). Die gegenwärtige Mitteilung behandelt hauptsächlich das Verfeinerungsverfahren der Kristall- und Molekülstruktur dieser Verbindung. Die endgültigen Ergebnisse sind erweitert und vervollständigend die vorherigen von uns veröffentlichten Angaben.

Das Verfeinerungsverfahren, das uns zu diesen Ergebnissen geführt hat, wurde mit der "Kleinst-Quadrate"-Methode ausgeführt; die entsprechenden Berechnungen wurden teilweise auf der Olivetti-Elea 6001-Rechenanlage des "Centro di Calcoli Numerici" der Universität Pavia nach den Programmen von B. Bovio, und teilweise auf der Mercury-Rechenmaschine des "Oxford University Computing Laboratory" nach dem Programm von J. S. Rollett (2) durchgeführt.

Das isomere 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin, über dessen Struktur anderswo schon berichtet wurde (3,4), ist dem in dieser Mitteilung untersuchten 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin gleichartig.

EXPERIMENTELLES

Die Kristalle des 1,4,6,9-Tetrachlorphenazins erweisen sich als prismatische, nach der a-Achse verlängerte, Nadelchen, die so dünn sind, dass die Aufnahmen der hkO- und hOl-Reflexe mit der Weissenberg-Technik nicht möglich waren. Der für die Aufnahmen verwendete Kristall hatte einen Querschnitt von $0.10 \times 0.08 \text{ mm}$. senkrecht zur a-Achse.

Kristallographische Angaben: monokline Kristalle, Raumgruppe P_{21}/n aus den systematischen Auslöschungen: hOl für $h + 1 =$ ungerade, OkO für $k =$ ungerade.

$$a = 3.95 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad b = 14.06 \pm 0.03 \text{ \AA}, \quad c = 10.80 \pm 0.03 \text{ \AA}, \quad \beta = 94^\circ 37' \pm 15', \quad Z = 2.$$

Die Intensitäten der Okl-, 1kl-, 2kl-Reflexe wurden auf einer integrierenden Weissenberg-Kamera mit der Cu $K\alpha$ -Strahlung und der Multipelfilm-Technik aufgenommen; die Intensitäten der hkO- und hOl-Reflexe wurden auf einer Buerger-Präzessionskamera, mit der Mo $K\alpha$ -Strahlung und mit verschiedenen Belichtungszeiten um starke und schwache Reflexe zu verbinden, aufgenommen. Alle Intensitäten wurden visuell und photometrisch bestimmt und für die α_1 - α_2 -Aufspaltung nach der Formel von T. Sakurai (5) korrigiert; dagegen wurde keine Absorptionskorrektur angebracht. Es wurden auch einige der stärksten Reflexe, zusammen mit anderen mittlerer Stärke, um sie auf die gleiche Basis zu bringen, auf einem Spektrogoniometer mit Goniostat G. E. Co. XRD5 unter Anwendung der Cu $K\alpha$ -Strahlung und eines Funkenzählrohrs, abgemessen; die Messung wurde mit der von T. C. Furnas beschriebenen "bewegender Kristall - bewegendes Zählrohr"-Technik (6) ausgeführt. Es wurden die Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktor angebracht, und die $|F_o|$ -Werte wurden nach der Methode von Wilson auf absolute Basis umgerechnet; die absolute Skala wurde zuletzt durch den Vergleich der beobachteten Strukturaktoren mit den berechneten verbessert.

STRUKTURBESTIMMUNG

Die Lage des Moleküls in der yz Ebene wurde aus einer Patterson-Projektion, auf Grund der Cl—Cl-Vektoren, bestimmt. Die so bestimmten Atomparameter wurden durch Fourier- und $(F_o - F_c)$ -Synthesen mit gleichzeitiger Strukturaktorenberechnung verfeinert.

Mit einem isotropen mittleren Temperaturfaktor $B = 2.20 \text{ \AA}^2$ (2), erhielt man dadurch für die Okl-Reflexe einen Zuverlässigkeitsfaktor $R = 0.13$.

In den xy- und xz-Ebenen sind gewisse Überlagerungen der Atomlagen ersichtlich, so dass aus den Patterson-Projektionen nur die Lagen der Chloratome mit Sicherheit lokalisiert werden konnten.

Die Lagen der leichten Atome erhielt man anfangs durch die Deutung der HkO- und hOl-Fouriersynthesen; diese Atomlagen wurden durch die nachfolgenden

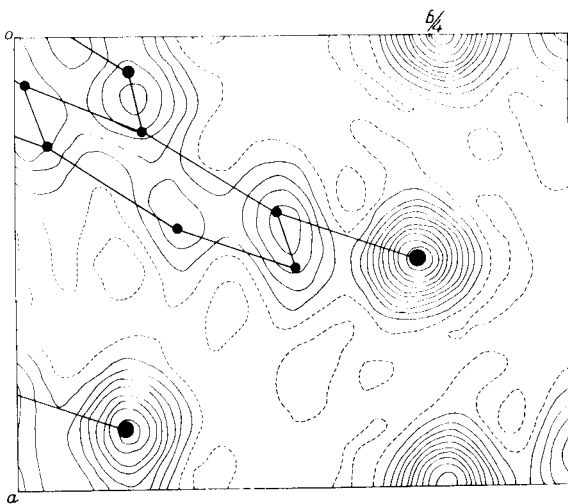


Abb. 1. Fouriersynthese auf der xy -Ebene. Konturen in relativer Skala.

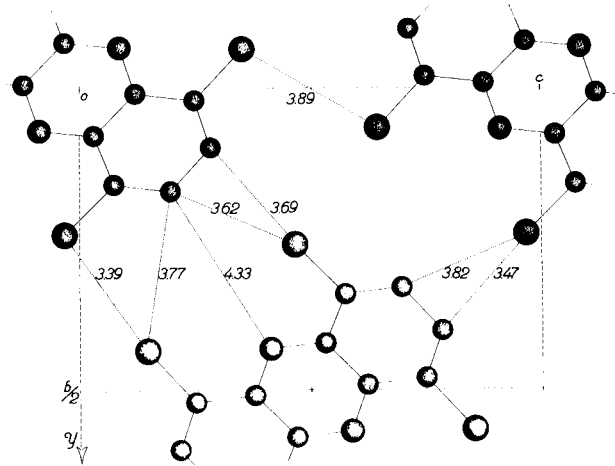


Abb. 4. Projektion der Struktur entlang a .

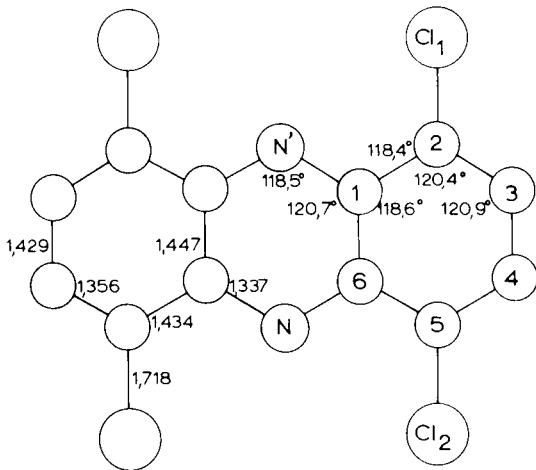


Abb. 2. Intramolekulare mittlere Bindungsabstände und Valenzwinkel.

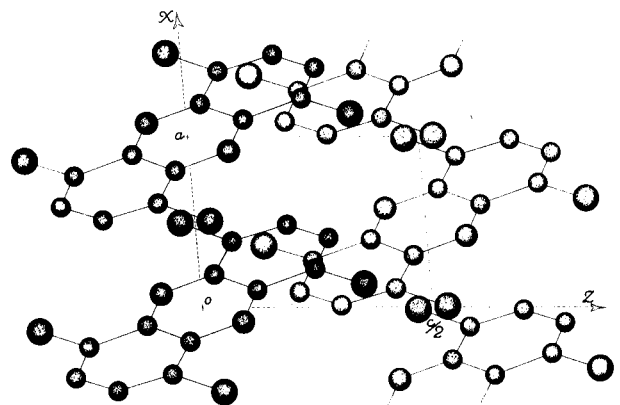


Abb. 5. Projektion der Struktur entlang b .

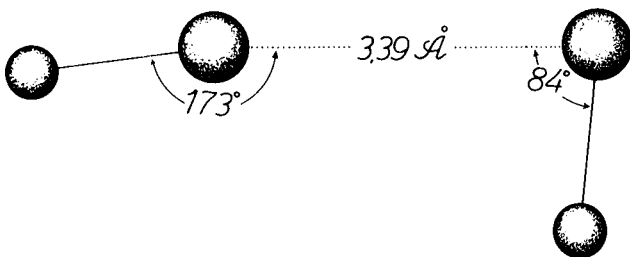


Abb. 3. C—Cl.....Cl—C-Winkel.

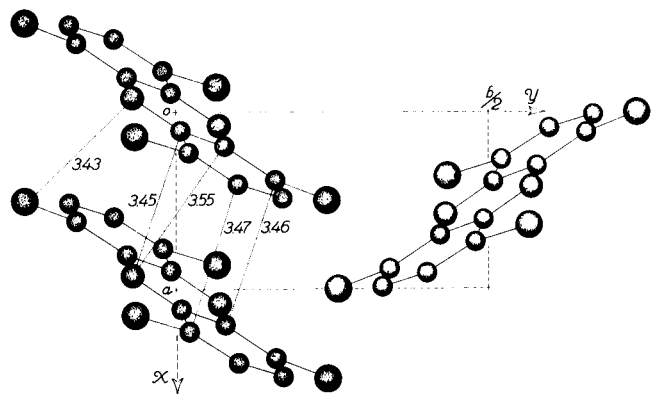


Abb. 6. Projektion der Struktur entlang c .

Tab. 1

Übereinstimmungsauszug
732 beobachtete Reflexe
 $2.0 \leq |F_0| < 90.5$

Kategorie	Grenzen	Zahl der Reflexe
1	$ \Delta F \leq 2.0$	624
	oder	
2	$\frac{ \Delta F }{ F_0 } \leq 0.2$	88
	oder	
3	$2.0 < \Delta F \leq 4.0$	15
	oder	
4	$0.2 < \frac{ \Delta F }{ F_0 } \leq 0.3$	5
	oder	
3	$4.0 < \Delta F \leq 6.0$	15
	oder	
4	$0.3 < \frac{ \Delta F }{ F_0 } \leq 0.4$	5
	oder	
4	$6.0 < \Delta F $	5
	oder	
4	$0.4 < \frac{ \Delta F }{ F_0 }$	5
	oder	

$|F_0|$ Schwelle = 2.0. Alle beobachteten Reflexe wurden nach den gewählten $|\Delta F|$ - und $|\Delta F|/|F_0|$ -Grenzen in 4 Kategorien klassifiziert. Wenn ein Reflex in zwei Kategorien fällt, so wird er in der unteren Kategorie eingeschlossen; man legt somit besonderes Gewicht darauf, dass $|\Delta F|$ für einen starken Reflex hoch sein kann, obwohl $|\Delta F|/|F_0|$ klein ist, und dass $|\Delta F|/|F_0|$ für einen schwachen Reflex hoch sein kann, obwohl $|\Delta F|$ klein ist.

Tab. 4

Winkel zwischen den i -Achsen
und denen der monoklinen
direkten Elementarzelle

Atom	Ellipsoidachse i	q_i	1	2	3
C ₁	1	0.5723	71°	19°	88°
	2	0.2249	160°	71°	79°
	3	0.3911	85°	95°	11°
C ₂	1	0.8067	121°	141°	66°
	2	0.2949	42°	101°	54°
	3	0.6438	116°	53°	45°
C ₃	1	0.9513	143°	97°	49°
	2	0.3472	53°	94°	42°
	3	0.7787	93°	8°	82°
C ₄	1	0.7488	142°	97°	49°
	2	0.2972	54°	114°	50°
	3	0.6563	81°	26°	67°
C ₅	1	0.6510	116°	124°	41°
	2	0.2429	26°	106°	75°
	3	0.5360	90°	39°	51°
C ₆	1	0.6812	129°	127°	58°
	2	0.2101	41°	110°	60°
	3	0.4560	100°	44°	47°
N	1	0.5702	132°	109°	44°
	2	0.1770	43°	112°	60°
	3	0.5168	86°	30°	61°
Cl ₁	1	1.1061	148°	62°	72°
	2	0.3308	77°	95°	19°
	3	0.6950	118°	152°	86°
Cl ₂	1	0.7636	131°	74°	41°
	2	0.4333	42°	83°	54°
	3	0.4646	95°	162°	73°

Achse 1 liegt entlang der a -Achse der Elementarzelle; Achse 2 entlang der b -Achse; Achse 3 entlang der c -Achse.

Tab. 2

Atomparameter in Achsenbruchteilen

Atom	x	y	z	
C	1	0.10474	0.00818	0.12175
	2	0.22767	0.02017	0.25046
	3	0.40652	0.09860	0.28513
	4	0.48444	0.17040	0.19812
	5	0.38490	0.15885	0.07496
	6	0.19444	0.07786	0.03134
N	0.07855	0.06889	-0.08770	
Cl	1	0.13899	-0.06606	0.35444
	2	0.49700	0.24167	-0.03259

Tab. 5

Intramolekulare Abstände

Bindung	Bindungslänge
C ₁ -C ₂	1.445 Å
C ₂ -C ₃	1.346
C ₃ -C ₄	1.429
C ₄ -C ₅	1.366
C ₅ -C ₆	1.424
C ₆ -C ₁	1.447
C ₆ -N	1.336
C ₁ -N'	1.338
C ₂ -Cl ₁	1.708
C ₅ -Cl ₂	1.727
Mittelwert der mittleren Fehler:	
C - C	0.025 Å
C - N	0.022
C - Cl	0.017

Tab. 6

Intramolekulare Bindungswinkel

Temperaturparameter der Atome							Bindung	Bindungswinkel
(x 10 ⁴)	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₂₃	b ₁₃	b ₁₂		
C	1	248.6	39.1	48.5	0.7	35.5	C ₁ -C ₂ -C ₃	119° 25'
	2	432.4	59.3	64.6	-0.8	-105.5	C ₂ -C ₃ -C ₄	122° 6'
	3	640.9	56.8	70.1	2.9	-163.8	C ₃ -C ₄ -C ₅	119° 43'
	4	520.0	43.5	64.3	18.4	-101.0	C ₄ -C ₅ -C ₆	121° 21'
	5	282.7	40.1	69.5	-3.3	-54.1	C ₅ -C ₆ -C ₁	118° 1'
	6	352.2	37.2	53.7	-3.7	-94.4	C ₆ -C ₁ -C ₂	119° 15'
N		308.8	34.6	53.8	11.6	-88.1	C ₆ -C ₁ -N'	121° 16'
							C ₁ -C ₆ -N	120° 8'
							C ₁ -N'-C ₆	118° 29'
Cl	1	877.7	56.9	47.1	15.2	-93.1	C ₁ -C ₂ -Cl ₁	118° 37'
	2	514.6	35.5	74.4	10.4	-71.3	C ₅ -C ₆ -Cl ₂	118° 17'
Mittelwert der mittleren Fehler:								1° 30'

Tab. 7

Atomabweichungen von der besten Ebene

C	1	-0.01 Å
	2	+0.01
	3	-0.03
	4	-0.05
	5	0.00
	6	+0.03
N		0.00
Cl	1	+0.05
	2	+0.06

Tab. 8

Molekül	C—Cl...Cl—C			Literatur
	Winkel	Abstand	Winkel	
1,4,6,9-Tetrachlorphenazin	173°	3.39 Å	84°	Diese Arbeit
Pentachlorphenol	175°	3.43 Å	78°	13
Tetrachlorhydrochinon	176°	3.43 Å	80°	5
Pentachlorphenol	174°	3.47 Å	79°	13

Tab. 9

Bindung	Phenazin	1,4,6,9-Tetra- chlorphenazin	Unterschied
C ₁ C ₂	1.405 Å	1.445 Å	+0.030 Å
C ₂ C ₃	1.382	1.346	-0.036
C ₃ C ₄	1.412	1.429	+0.017
C ₄ C ₅	1.367	1.366	-0.001
C ₅ H ₆	1.412	1.424	+0.012
C ₆ C ₁	1.433	1.447	+0.014
Mittelwert	1.402	1.409	
C ₁ N	1.355	1.338	-0.017
C ₆ N	1.335	1.336	+0.001
Mittelwert	1.345	1.337	

durch (F_0-F_c)-Synthesen erhaltenen Verfeinerungen, kleinen Verschiebungen unterworfen. In Abb. 1 ist die hkO-Fouriersynthese dargestellt, die mit der endgültigen Serie der Reflexphasen berechnet wurde. In diesem Stadium der Strukturbestimmung ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor $R = 0.20$ für die sämtlichen Reflexe Okl, 1kl, 2kl, hkO und hOl. Die letzten sechs nach J. S. Rollett (2) mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren ausgeführten "Kleinst-Quadrat"-Verfeinerungszyklen verringerten den R-Faktor bis zu 0.106 für die sämtlichen beobachteten Reflexe. Das Gewichts-schema der Strukturaktoren war: $\sqrt{w} = 0$, wenn $|F_0| = 0$; $\sqrt{w} = 1$, wenn $|F_0| < 5 F_m$; $\sqrt{w} = 5 F_m / |F_0|$, wenn $|F_0| > 5 F_m$; wobei $F_m = 4.0$. Der Reflex 10 $\bar{1}$, der durch Extinktion wahrscheinlich beeinflusst ist, wurde von der Verfeinerung ausgeschlossen. In Tab. 1 ist die zusammenfassende

Beschreibung der Übereinstimmung zwischen F_0 und F_c dargestellt. Die von uns angewandten Atomformfaktoren sind diejenigen von K. Sagel (7).

Die endgültigen Koordinaten der C-, N- und Cl-Atome sind in Tab. 2 angegeben. Die individuellen anisotropen Temperaturparameter nach der Formel: $T = 2^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{13}hl + b_{12}hk + b_{23}kl)}$ sind in Tab. 3 dargestellt. Die Beschreibung der thermischen Ellipsoiden ist in Tab. 4 ersichtlich. In Tab. 5 sind die intramolekularen Bindungslängen mit ihren durchschnittlichen mittleren Fehlern und in Tab. 6 die Bindungswinkel verzeichnet.

BESCHREIBUNG DER STRUKTUR

In Abb. 2 sind die für die chemisch gleichwertigen Lagen mittleren Bindungslängen und Valenzwinkel dargestellt; die Bindungen sind bis 0.001 Å angegeben, obwohl die mittleren Fehler eine niedrigere Genauigkeit zeigen.

Der besten Molekülebene entspricht die Gleichung: $0.836 X' - 0.499 Y - 0.229 Z' = 0$ wo X' , Y und Z' die Koordinaten in Å betreffs der orthogonalen Achsen a' , b , c sind.

In Tab. 7 sind die Abweichungen der Atomlagen von dieser Ebene angegeben. Die Abweichung der Cl-Atome von der Molekülebene ist bezeichnend; beachtenswert ist, dass der intermolekulare Cl...Cl-Abstand, von 3.39 Å, kürzer als die van der Waals'sche Radiensumme ist. Andere Fälle haben wir in der Literatur gefunden, und in Tab. 8 werden einige mit der von uns untersuchten Struktur vergleichbare Verbindungen wiedergegeben. Man merkt, dass die C—Cl...Cl—C-Winkel (in Abb. 3), sobald der Cl...Cl-Abstand kürzer als 3.5 Å ist, bestimmte Werte annehmen. Die Deutung von T. Sakurai (8), dass der van der Waals'sche Radius nicht notwendigerweise gleich für alle der C—Cl-Bindung betreffende Richtungen ist, stellt eine annehmbare Erklärung dar: in der Struktur des 2,5-Dichloranilin beträgt der Cl...Cl-Abstand 3.37 Å, mit C—Cl...Cl—C-Winkeln von 166° und 157°.

In den Abb. 4,5,6 ist die Lage der Moleküle im Kristall, mit den kürzesten intermolekularen Abständen, dargestellt. In Tab. 9 sind die entsprechenden Bindungsabstände im Phenazin (9) und im 1,4,6,9-Tetrachlorphenazin berichtet. Der höchste Unterschied zwischen chemisch gleichwertigen Bindungen beträgt 0.036 Å. Obwohl die Bindungslängenunterschiede (vielleicht mit Ausnahme von C₂-C₃ und C₁-C₂) nicht statistisch bezeichnend sind, muss darauf hingewiesen werden, dass sie ein mit erhöhtem Doppelbindungscharakter von C₂-C₃ und C₄-C₅, analog im 1,5-Dichloranthrazen von A. J. Kitaigorodskii beobachtet (10), übereinstimmendes Bild zeigen.

Der C $\bar{N}C$ Winkel ist, wie beim Phenazin (9) (116°,6) und beim isomeren 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin (4) (115°,6), kleiner als 120°. Der C—Cl-Abstand von 1.718 Å ist mit den im sym-Trichlorbenzol (11) (1.711 Å), im 2,3,7,8-Tetrachlorphenazin (4) (1.728 Å) und im Chloranil (12) (1.714 Å) gefundenen Werte

vergleichbar.

Die durch die Anwesenheit der α -Chloratome im Phenazinkern verursachte Deformation ist nicht stark; die Abweichungen von der Planarität sind wirklich nicht viel stärker als diejenigen, die in flach-betrachteten Molekülen gewöhnlich gefunden werden.

Die in Tab. 5 und 6 wiedergegebenen Bindungsabstände und Valenzwinkel wurden für die Effekte der rotationellen Molekülschwingungen nicht korrigiert; eine ausführliche Analyse der translationellen und rotationellen Schwingungen des ganzen Moleküls wurde ebenfalls nicht vorgenommen.

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

Herrn Dr. J. S. Rollett danken wir für wertvolle Ratschläge und Mithilfe bei der "Kleinst-Quadrate"-Strukturverfeinerung.

SUMMARY

The crystal and molecular structure of 1,4,6,9-tetrachlorophenazine, $C_{12}H_4N_2Cl_4$, was determined by X-ray diffraction methods. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/n$, with lattice dimensions: $a = 3.95 \text{ \AA}$, $b = 14.06 \text{ \AA}$, $c = 10.80 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 37'$. Intermolecular distances are consistent with van der

Waals radii, except a Cl...Cl distance slightly lower than the expected one was observed. The intramolecular distance C—Cl is 1.718 \AA .

LITERATUR

- (1) B. Bovio, R. Curti, S. Locchi und V. Riganti, *Chimia*, **18**, 170 (1964).
- (2) J. S. Rollett, Computing methods and the phase problem in X-ray crystal analysis, Symposium on Computer Methods, Glasgow 1960. Pergamon Press, 1961, pp. 128-131.
- (3) B. Bovio, R. Curti, S. Locchi und V. Riganti, *Chimia*, **18**, 22 (1964).
- (4) V. Riganti, S. Locchi, R. Curti und B. Bovio, *J. Heterocyclic Chem.*, **2**, 87 (1965).
- (5) T. Sakurai, *Acta Cryst.*, **15**, 443 (1962).
- (6) T. C. Furnas, Jr., Single Crystal Orienter Instruction Manual, G. E. Co., X-ray Department, Milwaukee, 1957.
- (7) K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer Verlag, Berlin, 1958.
- (8) T. Sakurai, M. Sundaralingam und G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **16**, 354 (1963).
- (9) F. H. Herbststein und G. M. J. Schmidt, *ibid.*, **8**, 399 (1955).
- (10) A. I. Kitaigorodskii und S. S. Kabalkina, *Zhur. Fiz. Khim.*, **25**, 185 (1951).
- (11) H. J. Milledge und L. M. Pant, *Acta Cryst.*, **13**, 285 (1960).
- (12) S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey und T. Sakurai, *ibid.*, **15**, 661 (1962).
- (13) A. T. Sakurai, *ibid.*, **15**, 1164 (1962).

Received March 26, 1965

Pavia, Italy