

Die Röntgenstrukturanalyse des 2:1-Cycloadditionsproduktes von Diazomethan und 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3*t*-butadien

Alfred Gieren

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
8033 Martinsried bei München, Am Klopferspitz

Eingegangen am 28. August 1972

Die Lösung der Struktur des 1-(4-Methyl-1-pyrazolin-3-yl)-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,2,3-triazolins ($C_8H_9F_6N_5$) (**4a**), dem 2:1-Cycloadditionsprodukt von Diazomethan und 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3*t*-butadien erfolgte mit direkten Methoden. Raumgruppe: *Pbca*; $a = 19.83_9$ Å, $b = 12.98_5$ Å, $c = 8.82_6$ Å mit 8 Molekülen pro Elementarzelle. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte unter Einschluß der H-Atome bei einem *R*-Wert von 5.5% (für 1900 beobachtete Reflexe).

Die Konstitution der Molekel, die auf chemisch-physikalischem Wege nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurde festgelegt. Es werden die Bindungsverhältnisse diskutiert und unter Einbeziehung der Wasserstoffatome eine detaillierte Konformationsanalyse durchgeführt. Gleichfalls wird auf die Kristallstruktur, die einen interessanten Typ eines Wasserstoffbrückensystems enthält, eingegangen.

X-Ray Structure Analysis of the 2:1-Cycloaddition Product of Diazomethane and 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3*t*-butadiene

The structure of 1-(4-methyl-1-pyrazolin-3-yl)-5,5-bis(trifluormethyl)- Δ^2 -1,2,3-triazoline ($C_8H_9F_6N_5$) (**4a**), which is the 2:1-cycloaddition product of diazomethane and 4-methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3*t*-butadiene, was solved by direct methods. Space group: *Pbca*; $a = 19.83_9$ Å, $b = 12.98_5$ Å, $c = 8.82_6$ Å; 8 molecules per unit cell. The refinement by least squares methods yielded a final *R* index of 5.5% (for 1900 observed reflexions). The hydrogen atoms have been included into the refinement.

The constitution of the molecule, which on chemical and physical ways could not unambiguously be determined, has been evaluated. The binding situation is discussed and including hydrogen atoms a detailed conformational analysis is carried out. The crystal structure is discussed, too. It contains an interesting type of a hydrogen-bridge system.

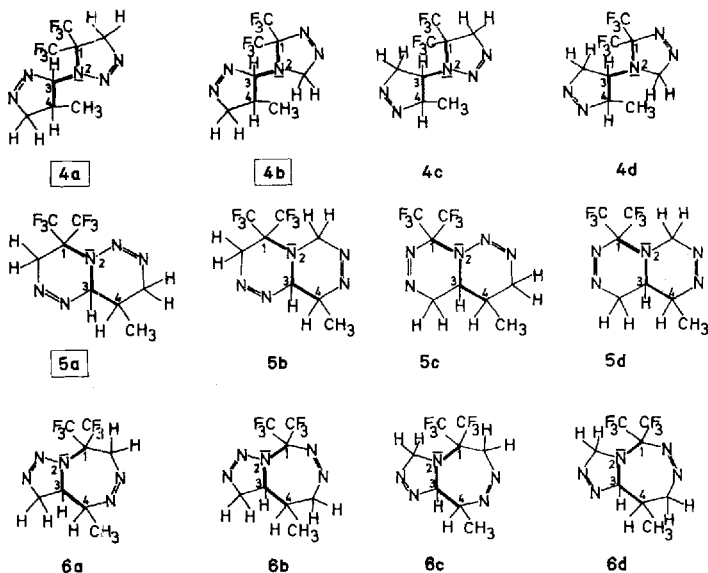
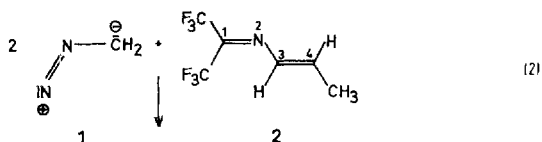
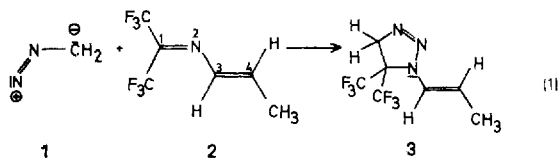
Einleitung

Die Reaktion von Diazomethan mit 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3*t*-butadien¹⁾ liefert neben einem 1:1-Addukt nach Gleichung (1) auch ein 2:1-Addukt²⁾ (Gleichung (2)), dessen Konstitution aber nicht eindeutig anzugeben war.

Prinzipiell waren drei verschiedene Additionstypen zu diskutieren: Erstens eine doppelte [3+2]-Addition, die zu zwei verknüpften heterocyclischen Fünfringen (**4**) führen sollte — der dick ausgezogene Teil der Konstitutionsformel verdeutlicht

¹⁾ K. Burger, G. Dirnsteiner und J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. **747**, 45 (1971).

²⁾ K. Burger, J. Fehn und A. Gieren, Liebigs Ann. Chem. **757**, 9 (1972).



das ursprüngliche Azabutadien —, zweitens eine criss-cross-Addition, also eine doppelte [3+3]-Addition, die zwei kondensierte Sechsringe ergäbe (5) und drittens noch eine Kombination von [3+2]- und [3+4]-Addition, welche einen 5-7-Ring-Heterocyclus (6) liefern würde.

Jeder Additionstyp kann grundsätzlich noch, je nach Orientierung des Diazomethans, in 4 Isomere aufspalten. Es standen also insgesamt 12 verschiedene Konstitutionsformeln zur Diskussion. Über IR- und NMR-Messungen konnten diese Möglichkeiten auf 3, nämlich 4a, 4b und 5a eingeschränkt werden.

Eine Röntgenstrukturanalyse sollte die Entscheidung bringen und gleichzeitig die Konfiguration und Konformation der Verbindung aufklären. Zwei vorläufige Mitteilungen über diese Arbeit erschienen bereits an anderen Stellen^{3,4)}.

³⁾ A. Gieren, K. Burger und J. Fehn, *Angew. Chem.* **84**, 212 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 223 (1972).

⁴⁾ A. Gieren, *Allg. prakt. Chem.* **23**, 76 (1972).

Experimentelles

Für eine Röntgenstrukturanalyse brauchbare Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus Diäthyläther gewonnen *).

Die kristallographischen Daten sind: Raumgruppe *Pbca*; Gitterkonstanten: $a = 19.83_9 \text{ \AA}$, $b = 12.98_5 \text{ \AA}$, $c = 8.82_6 \text{ \AA}$; $\rho_{\text{gem}} = 1.69_5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; Zahl der Moleküle/Elementarzelle: 8 (ein Molekül/asymmetrische Einheit); $\rho_{\text{rö}} = 1.68_9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; der lineare Absorptionskoeffizient beträgt: $\mu = 16.6 \text{ cm}^{-1}$.

Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) 2154 unabhängige Reflexe vermessen (254 Reflexe nicht beobachtet, $I \leq 2\sigma_I$; $\theta \leq 70^\circ$; $\theta/2\theta$ -scan, 5-Wert-Messung).

Die Substanz zersetzt sich unter Stickstoffabspaltung bei Einwirkung von Röntgenstrahlen. Deshalb mußten bei den Intensitätsmessungen vier Kristalle verwendet werden. Sie wurden durch Spaltung eines einzigen nadelförmigen Einkristalls senkrecht zur Längsrichtung (*c*-Richtung) erhalten. Dimensionen der Kristalle: $a = 0.4 \text{ mm}$, $b = 0.6 \text{ mm}$, $c = 0.6$ bis 0.8 mm .

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden unter Verwendung des Programms von Zechmeister^{5, 6)} gelöst. Als Startphasen(Vorzeichen)-satz wurden neben den zur Ursprungsdefinition festlegbaren 3 Vorzeichen noch 4 weitere Vorzeichen vorgegeben und entsprechend permutiert (16 Sätze). Zur Phasenbestimmung fanden 200 Reflexe mit den höchsten *E*-Werten Verwendung. Die Auswahl der richtigen Lösung erfolgte nach dem *Q*-Kriterium^{5, 6)}. Das Verfahren arbeitete so effektiv, daß gleich vier Startphasensätze zur richtigen Lösung führten.

Der bei diesen Rechnungen erhaltene Phasensatz von 198 bekannten Phasen wurde noch auf 294 ausgedehnt und eine mit diesen phasierte *E*-Fouriersynthese gerechnet. In der *E*-Fouriersynthese waren alle Atomlagen (außer H) sichtbar. Die Identität der Atome konnte bis auf die von zweien (N oder C) auf Grund der bekannten Chemie der Molekel, der Peakhöhen und Abstände eindeutig festgelegt werden.

Verfeinerung der Struktur

Nach einem Verfeinerungszyklus mit isotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix), bei dem die beiden noch nicht eindeutig identifizierten Atomlagen als C-Atome eingegeben wurden, konnten an Hand der Abstände und Temperaturfaktoren auch diese Atome charakterisiert werden. Die Verfeinerung wurde mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem *R*-Wert von 16% fortgesetzt. Von der im ORFLS-Programm des X-Ray-Systems⁷⁾ vorgesehenen Möglichkeit der gesonderten Behandlung der nicht beobachteten Reflexe wurde Gebrauch gemacht. Die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren ließ den *R*-Wert zunächst auf 9.1% sinken.

*) Den Herren Dr. K. Burger und J. Fehn danke ich für die Überlassung der Substanz.

5) W. Hoppe et al., Pure appl. Chem. **18**, 465 (1969).

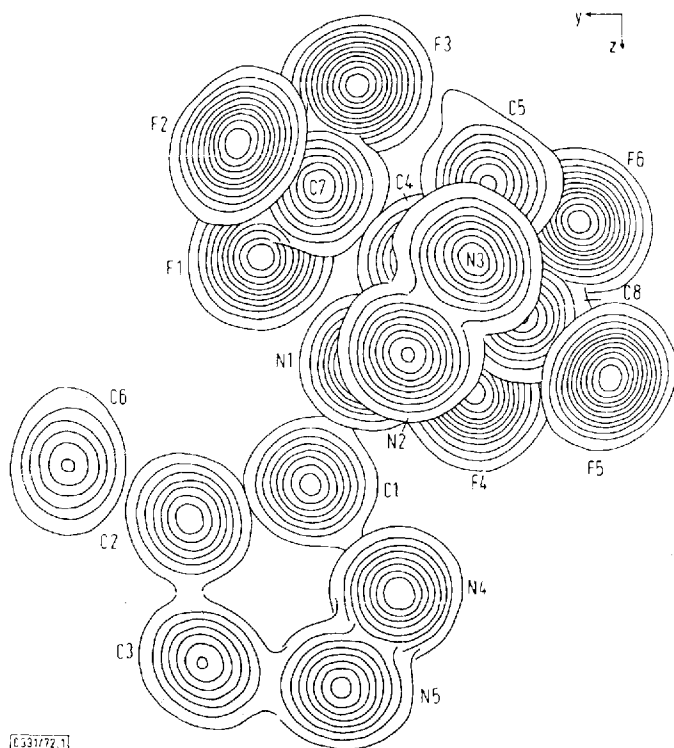
6) W. Hoppe, J. Gaßmann und K. Zechmeister, in Crystallographic Computing, Herausgeber F. R. Ahmed, S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.

7) J. H. Stewart, Crystal Structure Calculations System, X-ray 67 (1967). Computer Science Center, Univ. of Maryland, and Research Computer Laboratory, Univ. of Washington.

Die 9 höchsten Maxima einer in diesem Stadium berechneten Differenzfouriersynthese zeigten alle H-Atome. Unter Einbeziehung der H-Atome wurde die Verfeinerung fortgesetzt (H isotrop, Rest anisotrop). Die Parameter der H-Atome und der schwereren Atome wurden gleichzeitig verfeinert. Bei einem R -Wert von 5.5% trat Konvergenz ein. Die mittlere Verschiebung aller Parameter bezogen auf die jeweilige Standardabweichung betrug im letzten Zyklus nur noch 4.2%. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden ΔF -Werte größer 4 nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Im letzten Zyklus waren dies nur 27 Strukturfaktoren.

Die Atomformfaktoren für C, N und F wurden den Internationalen Tabellen⁸⁾ entnommen, diejenigen für H stammen von Stewart, Davidson und Simpson⁹⁾. Bis auf die erwähnten Programme von Zechmeister wurde für alle übrigen Rechnungen im wesentlichen unsere Version des X-Ray-Programmsystems von Stewart^{6,7)} verwendet. Als Rechenmaschine diente primär eine IBM 360/91.

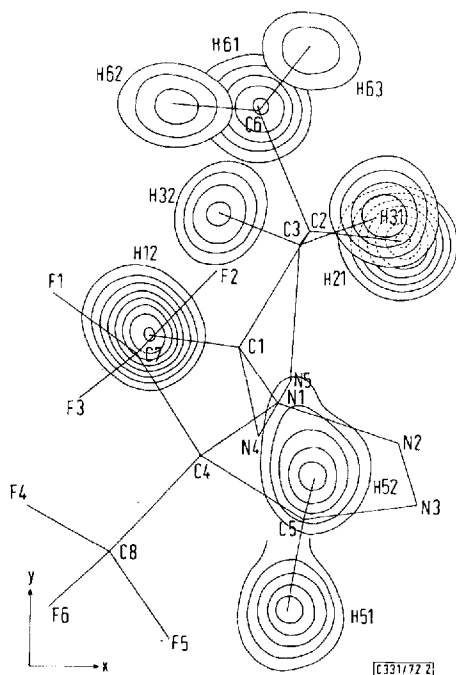
Abbild. 1 zeigt die Endfouriersynthese in der (100)-Projektion; Abbild. 2 stellt die Wasserstoffatome in einer Differenzfouriersynthese dar. Die Wasserstoffparameter wurden dabei nicht in der F_c -Rechnung berücksichtigt. Erwartungsgemäß zeigen die



Abbild. 1. Fouriersynthese. Schnitte parallel (100), Höhenlinien beginnend mit $1e/\text{\AA}^3$ im Abstand von $1e/\text{\AA}^3$

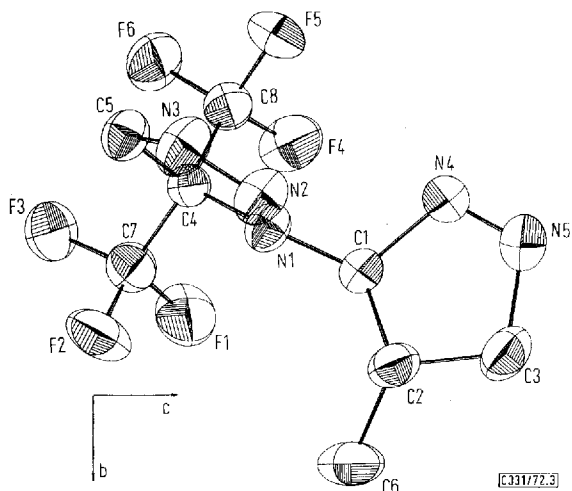
⁸⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

⁹⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. chem. Physics **42**, 3175 (1965).



Abbild. 2. Differenzfouriersynthese. Schnitte parallel (001); Höhenlinien beginnend mit $0.2e/\text{\AA}^3$ im Abstand von $0.1e/\text{\AA}^3$

inneren H-Atome größere lokale Elektronendichten als die äußeren. In Tab. 1 sind die Atomkoordinaten und Temperaturparameter zusammengefaßt. Tab. 2 enthält die beobachteten und berechneten Strukturfaktoramplituden.



Abbild. 3. Thermische Schwingungen der Atome (außer H). (100)-Projektion. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Atomschwerpunkt sich innerhalb der Ellipsoide aufhält, beträgt 0.5

Tab. 1. Atomkoordinaten (relative) und Temperaturparameter. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturparameter sind mit 10^5 multipliziert und definiert nach $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
F 1	0.27928 (13)	0.03710 (19)	0.02944 (28)	429 (9)	849 (18)	1739 (39)	321 (10)	65 (15)	135 (22)
F 2	0.36834 (13)	0.05679 (17)	-0.10254 (29)	442 (9)	586 (15)	2021 (43)	-68 (10)	-49 (16)	449 (21)
F 3	0.29361 (12)	-0.05031 (18)	-0.17314 (25)	400 (8)	797 (17)	1346 (34)	64 (9)	-314 (13)	71 (20)
F 4	0.26597 (11)	-0.13895 (17)	0.19159 (27)	315 (7)	702 (16)	1935 (40)	-90 (9)	293 (14)	-194 (21)
F 5	0.34475 (12)	-0.24966 (17)	0.17138 (26)	462 (8)	496 (13)	1553 (35)	2 (9)	-46 (14)	296 (19)
F 6	0.27841 (12)	-0.22345 (17)	-0.01475 (26)	394 (8)	733 (17)	1465 (35)	-203 (9)	-120 (13)	-143 (20)
N 1	0.40220 (13)	-0.05227 (21)	0.15559 (31)	190 (7)	534 (18)	997 (37)	22 (9)	-45 (13)	-111 (22)
N 2	0.46816 (14)	-0.08437 (24)	0.14534 (36)	199 (8)	711 (22)	1375 (46)	57 (11)	-53 (16)	-221 (27)
N 3	0.47857 (15)	-0.13614 (26)	0.02918 (37)	213 (8)	790 (24)	1491 (50)	76 (12)	-19 (16)	-288 (30)
N 4	0.39198 (16)	-0.08017 (22)	0.42636 (33)	354 (10)	498 (19)	1052 (42)	15 (12)	29 (17)	38 (24)
N 5	0.40919 (18)	-0.03436 (26)	0.54290 (35)	382 (11)	713 (24)	1040 (42)	17 (13)	-34 (18)	-37 (27)
C 1	0.38106 (17)	-0.00683 (25)	0.29697 (37)	226 (9)	445 (20)	931 (42)	-5 (11)	-15 (16)	-63 (24)
C 2	0.41888 (19)	0.09006 (26)	0.34569 (42)	273 (10)	424 (20)	1308 (51)	-35 (12)	23 (19)	-127 (27)
C 3	0.41366 (24)	0.07887 (31)	0.51545 (45)	333 (13)	635 (26)	1260 (55)	-9 (16)	-75 (23)	-281 (32)
C 4	0.36093 (16)	-0.09626 (23)	0.03638 (35)	198 (8)	413 (18)	911 (40)	3 (10)	-29 (15)	-2 (23)
C 5	0.41709 (18)	-0.14860 (30)	-0.05916 (42)	216 (9)	582 (25)	1105 (49)	37 (12)	10 (18)	-96 (29)
C 6	0.39086 (32)	0.18912 (32)	0.27894 (64)	475 (19)	420 (24)	2162 (91)	-3 (18)	-85 (34)	-11 (37)
C 7	0.32528 (18)	-0.01252 (28)	-0.05223 (41)	252 (10)	567 (23)	1205 (50)	26 (13)	-36 (19)	48 (29)
C 8	0.31147 (18)	-0.17752 (26)	0.09673 (40)	254 (10)	506 (21)	1141 (47)	-40 (12)	-19 (19)	-15 (27)
				$B (\text{\AA}^2)$					
H 12	0.3315 (14)	0.0031 (20)	0.2912 (31)	1.7 (6)					
H 21	0.4689 (16)	0.0831 (24)	0.3164 (35)	2.9 (7)					
H 31	0.4538 (17)	0.1018 (25)	0.5644 (38)	3.3 (7)					
H 32	0.3677 (18)	0.1057 (26)	0.5486 (40)	3.9 (8)					
H 51	0.4083 (20)	-0.2255 (32)	-0.0702 (45)	5.6 (10)					
H 52	0.4229 (19)	-0.1143 (28)	-0.1522 (45)	4.4 (9)					
H 61	0.3904 (23)	0.1927 (34)	0.1471 (59)	7.5 (12)					
H 62	0.3422 (23)	0.1945 (30)	0.2921 (48)	5.3 (11)					
H 63	0.4186 (26)	0.2433 (43)	0.3204 (58)	8.2 (14)					

Tab. 2. Gemessene und berechnete Strukturparameter. Die 3 Spalten enthalten von links nach rechts: h , $|Fo| \cdot 10$ und $|Fc| \cdot 10$. Ein L. hinter $|Fo| \cdot 10$ bezeichnet nicht beobachtete Reflexe ($I \leq 2\sigma_I$)

h	$ Fo $	$ Fc $	h	$ Fo $	$ Fc $	h	$ Fo $	$ Fc $	h	$ Fo $	$ Fc $	h	$ Fo $	$ Fc $
0	167	165	1	174	159	1	174	159	1	174	159	1	174	159
2	174	159	2	174	159	2	174	159	2	174	159	2	174	159
4	1500	1687	4	1500	1687	4	1500	1687	4	1500	1687	4	1500	1687
6	1504	1361	6	1504	1361	6	1504	1361	6	1504	1361	6	1504	1361
8	657	657	8	657	657	8	657	657	8	657	657	8	657	657
10	809	809	10	809	809	10	809	809	10	809	809	10	809	809
12	113	1279	12	113	1279	12	113	1279	12	113	1279	12	113	1279
14	32	53	14	32	53	14	32	53	14	32	53	14	32	53
16	573	561	16	573	561	16	573	561	16	573	561	16	573	561
18	116	146	18	116	146	18	116	146	18	116	146	18	116	146
20	212	211	20	212	211	20	212	211	20	212	211	20	212	211
22	105	101	22	105	101	22	105	101	22	105	101	22	105	101
24	28	24	24	28	24	24	28	24	24	28	24	24	28	24
26	64	51	26	64	51	26	64	51	26	64	51	26	64	51
28	177	175	28	177	175	28	177	175	28	177	175	28	177	175
30	271	276	30	271	276	30	271	276	30	271	276	30	271	276
32	1435	1472	32	1435	1472	32	1435	1472	32	1435	1472	32	1435	1472
34	977	1042	34	977	1042	34	977	1042	34	977	1042	34	977	1042
36	1006	1132	36	1006	1132	36	1006	1132	36	1006	1132	36	1006	1132
38	8	19	38	8	19	38	8	19	38	8	19	38	8	19
40	802	771	40	802	771	40	802	771	40	802	771	40	802	771
42	126	128	42	126	128	42	126	128	42	126	128	42	126	128
44	450	452	44	450	452	44	450	452	44	450	452	44	450	452
46	27	1	46	27	1	46	27	1	46	27	1	46	27	1
48	161	7	48	161	7	48	161	7	48	161	7	48	161	7
50	85	22	50	85	22	50	85	22	50	85	22	50	85	22
52	54	41	52	54	41	52	54	41	52	54	41	52	54	41
54	15	14	54	15	14	54	15	14	54	15	14	54	15	14
56	119	117	56	119	117	56	119	117	56	119	117	56	119	117
58	181	1	58	181	1	58	181	1	58	181	1	58	181	1
60	219	219	60	219	219	60	219	219	60	219	219	60	219	219
62	170	2155	62	170	2155	62	170	2155	62	170	2155	62	170	2155
64	431	423	64	431	423	64	431	423	64	431	423	64	431	423
66	898	923	66	898	923	66	898	923	66	898	923	66	898	923
68	690	696	68	690	696	68	690	696	68	690	696	68	690	696
70	185	181	70	185	181	70	185	181	70	185	181	70	185	181
72	815	666	72	815	666	72	815	666	72	815	666	72	815	666
74	219	274	74	219	274	74	219	274	74	219	274	74	219	274
76	147	163	76	147	163	76	147	163	76	147	163	76	147	163
78	22	16	78	22	16	78	22	16	78	22	16	78	22	16
80	11	64	80	11	64	80	11	64	80	11	64	80	11	64
82	52	53	82	52	53	82	52	53	82	52	53	82	52	53
84	15	17	84	15	17	84	15	17	84	15	17	84	15	17
86	18	39	86	18	39	86	18	39	86	18	39	86	18	39
88	158	149	88	158	149	88	158	149	88	158	149	88	158	149
90	437	430	90	437	430	90	437	430	90	437	430	90	437	430
92	118	115	92	118	115	92	118	115	92	118	115	92	118	115
94	127	126	94	127	126	94	127	126	94	127	126	94	127	126
96	249	290	96	249	290	96	249	290	96	249	290	96	249	290
98	146	170	98	146	170	98	146	170	98	146	170	98	146	170
100	27	4	100	27	4	100	27	4	100	27	4	100	27	4
102	133	124	102	133	124	102	133	124	102	133	124	102	133	124
104	51	54	104	51	54	104	51	54	104	51	54	104	51	54
106	51	54	106	51	54	106	51	54	106	51	54	106	51	54
108	117	103	108	117	103	108	117	103	108	117	103	108	117	103
110	158	149	110	158	149	110	158	149	110	158	149	110	158	149
112	437	430	112	437	430	112	437	430	112	437	430	112	437	430
114	118	115	114	118	115	114	118	115	114	118	115	114	118	115
116	127	126	116	127	126	116	127	126	116	127	126	116	127	126
118	249	290	118	249	290	118	249	290	118	249	290	118	249	290
120	146	170	120	146	170	120	146	170	120	146	170	120	146	170
122	27	4	122	27	4	122	27	4	122	27	4	122	27	4
124	133	124	124	133	124	124	133	124	124	133	124	124	133	124
126	51	54	126	51	54	126	51	54	126	51	54	126	51	54
128	51	54	128	51	54	128	51	54	128	51	54	128	51	54
130	117	103	130	117	103	130	117	103	130	117	103	130	117	103
132	158	149	132	158	149	132	158	149	132	158	149	132	158	149
134	437	430	134	437	430	134	437	430	134	437	430	134	437	430
136	118	115	136	118	115	136	118	115	136	118	115	136	118	115
138	127	126	138	127	126	138	127	126	138	127	126	138	127	126
140	249	290	140	249	290	140	249	290	140	249	290	140	249	290
142	146	170	142	146	170	142	146	170	142	146	170	142	146	170
144	27	4	144	27	4	144	27	4	144	27	4	144	27	4
146	133	124	146	133	124	146	133	124	146	133	124	146	133	124
148	51	54	148	51	54	148	51	54	148	51	54	148	51	54
150	51	54	150	51	54	150	51	54	150	51	54	150	51	54
152	117	103	152	117	103	152	117	103	152	117	103	152	117	103
154	158	149	154	158	149	154	158	149	154	158	149	154	158	149
156	437	430	156	437	430	156	437	430	156	437	430	156	437	430
158	118	115	158	118	115	158	118	115	158	118	115	158	118	115
160	127	126	160	127	126	160	127	126	160	127	126	160	127	126
162	249	290	162	249	290	162	249	290	162	249	290	162	249	290
164	146	170	164	146	170	164	146	170	164	146	170	164	146	170
166	27	4	166	27	4	166	27	4	166	27	4	166	27	4
168	133	124	168	133	124	168	133	124	168	133	124	168	133	124
170	51	54	170	51	54	170	51	54	170	51	54	170	51	54
172	51	54	172	51	54	172	51	54	172	51	54	172	51	54
174	117	103	174	117	103	174	117	103	174	117	103	174	117	103
176	158	149	176	158	149	176	158	149	176	158	149	176	158	149
178	437	430	178	437	430	178	437	430	178	437	430	178	437	430
180	118	115	180	118	115	180	118	115	180	118	115	180	118	115
182	127	126	182	127	126	182	127	126	182	127	126	182	127	126
184	249	290	184	249	290	184	249	290	184	249	290	184	249	290
186	146	170	186	146	170	186	146	170	186	146	170	186	146	170
188	27	4	188	27	4	188	27	4	188	27	4	188	27	4
190	133	124	190	133	124	190	133	124	190	133	124	190	133	124
192	51	54	192	51	54	192	51	54	192	51	54	192	51	54
194	51	54	194	51	54	194	51	54	194	51	54	194	51	54
196	117	103	196	117	103	196	117	103	196	117	103	196	117	103
198	158	149	198	158	149	198	158	149	198	158	149	198	158	149
2														

Tab. 2 (Fortsetzung)

[illegible]

Tab. 2 (Fortsetzung)

IFa1	IFa2	IFa3	IFa4	IFa5	IFa6	IFa7	IFa8	IFa9	IFa10	IFa11	IFa12	IFa13	IFa14	IFa15	IFa16	IFa17	IFa18	IFa19	IFa20	IFa21	IFa22	IFa23	IFa24	IFa25	IFa26	IFa27	IFa28	IFa29	IFa30	IFa31	IFa32	IFa33	IFa34	IFa35	IFa36	IFa37	IFa38	IFa39	IFa40	IFa41	IFa42	IFa43	IFa44	IFa45	IFa46	IFa47	IFa48	IFa49	IFa50	IFa51	IFa52	IFa53	IFa54	IFa55	IFa56	IFa57	IFa58	IFa59	IFa60	IFa61	IFa62	IFa63	IFa64	IFa65	IFa66	IFa67	IFa68	IFa69	IFa70	IFa71	IFa72	IFa73	IFa74	IFa75	IFa76	IFa77	IFa78	IFa79	IFa80	IFa81	IFa82	IFa83	IFa84	IFa85	IFa86	IFa87	IFa88	IFa89	IFa90	IFa91	IFa92	IFa93	IFa94	IFa95	IFa96	IFa97	IFa98	IFa99	IFa100	IFa101	IFa102	IFa103	IFa104	IFa105	IFa106	IFa107	IFa108	IFa109	IFa110	IFa111	IFa112	IFa113	IFa114	IFa115	IFa116	IFa117	IFa118	IFa119	IFa120	IFa121	IFa122	IFa123	IFa124	IFa125	IFa126	IFa127	IFa128	IFa129	IFa130	IFa131	IFa132	IFa133	IFa134	IFa135	IFa136	IFa137	IFa138	IFa139	IFa140	IFa141	IFa142	IFa143	IFa144	IFa145	IFa146	IFa147	IFa148	IFa149	IFa150	IFa151	IFa152	IFa153	IFa154	IFa155	IFa156	IFa157	IFa158	IFa159	IFa160	IFa161	IFa162	IFa163	IFa164	IFa165	IFa166	IFa167	IFa168	IFa169	IFa170	IFa171	IFa172	IFa173	IFa174	IFa175	IFa176	IFa177	IFa178	IFa179	IFa180	IFa181	IFa182	IFa183	IFa184	IFa185	IFa186	IFa187	IFa188	IFa189	IFa190	IFa191	IFa192	IFa193	IFa194	IFa195	IFa196	IFa197	IFa198	IFa199	IFa200	IFa201	IFa202	IFa203	IFa204	IFa205	IFa206	IFa207	IFa208	IFa209	IFa210	IFa211	IFa212	IFa213	IFa214	IFa215	IFa216	IFa217	IFa218	IFa219	IFa220	IFa221	IFa222	IFa223	IFa224	IFa225	IFa226	IFa227	IFa228	IFa229	IFa230	IFa231	IFa232	IFa233	IFa234	IFa235	IFa236	IFa237	IFa238	IFa239	IFa240	IFa241	IFa242	IFa243	IFa244	IFa245	IFa246	IFa247	IFa248	IFa249	IFa250	IFa251	IFa252	IFa253	IFa254	IFa255	IFa256	IFa257	IFa258	IFa259	IFa260	IFa261	IFa262	IFa263	IFa264	IFa265	IFa266	IFa267	IFa268	IFa269	IFa270	IFa271	IFa272	IFa273	IFa274	IFa275	IFa276	IFa277	IFa278	IFa279	IFa280	IFa281	IFa282	IFa283	IFa284	IFa285	IFa286	IFa287	IFa288	IFa289	IFa290	IFa291	IFa292	IFa293	IFa294	IFa295	IFa296	IFa297	IFa298	IFa299	IFa300	IFa301	IFa302	IFa303	IFa304	IFa305	IFa306	IFa307	IFa308	IFa309	IFa310	IFa311	IFa312	IFa313	IFa314	IFa315	IFa316	IFa317	IFa318	IFa319	IFa320	IFa321	IFa322	IFa323	IFa324	IFa325	IFa326	IFa327	IFa328	IFa329	IFa330	IFa331	IFa332	IFa333	IFa334	IFa335	IFa336	IFa337	IFa338	IFa339	IFa340	IFa341	IFa342	IFa343	IFa344	IFa345	IFa346	IFa347	IFa348	IFa349	IFa350	IFa351	IFa352	IFa353	IFa354	IFa355	IFa356	IFa357	IFa358	IFa359	IFa360	IFa361	IFa362	IFa363	IFa364	IFa365	IFa366	IFa367	IFa368	IFa369	IFa370	IFa371	IFa372	IFa373	IFa374	IFa375	IFa376	IFa377	IFa378	IFa379	IFa380	IFa381	IFa382	IFa383	IFa384	IFa385	IFa386	IFa387	IFa388	IFa389	IFa390	IFa391	IFa392	IFa393	IFa394	IFa395	IFa396	IFa397	IFa398	IFa399	IFa400	IFa401	IFa402	IFa403	IFa404	IFa405	IFa406	IFa407	IFa408	IFa409	IFa410	IFa411	IFa412	IFa413	IFa414	IFa415	IFa416	IFa417	IFa418	IFa419	IFa420	IFa421	IFa422	IFa423	IFa424	IFa425	IFa426	IFa427	IFa428	IFa429	IFa430	IFa431	IFa432	IFa433	IFa434	IFa435	IFa436	IFa437	IFa438	IFa439	IFa440	IFa441	IFa442	IFa443	IFa444	IFa445	IFa446	IFa447	IFa448	IFa449	IFa450	IFa451	IFa452	IFa453	IFa454	IFa455	IFa456	IFa457	IFa458	IFa459	IFa460	IFa461	IFa462	IFa463	IFa464	IFa465	IFa466	IFa467	IFa468	IFa469	IFa470	IFa471	IFa472	IFa473	IFa474	IFa475	IFa476	IFa477	IFa478	IFa479	IFa480	IFa481	IFa482	IFa483	IFa484	IFa485	IFa486	IFa487	IFa488	IFa489	IFa490	IFa491	IFa492	IFa493	IFa494	IFa495	IFa496	IFa497	IFa498	IFa499	IFa500	IFa501	IFa502	IFa503	IFa504	IFa505	IFa506	IFa507	IFa508	IFa509	IFa510	IFa511	IFa512	IFa513	IFa514	IFa515	IFa516	IFa517	IFa518	IFa519	IFa520	IFa521	IFa522	IFa523	IFa524	IFa525	IFa526	IFa527	IFa528	IFa529	IFa530	IFa531	IFa532	IFa533	IFa534	IFa535	IFa536	IFa537	IFa538	IFa539	IFa540	IFa541	IFa542	IFa543	IFa544	IFa545	IFa546	IFa547	IFa548	IFa549	IFa550	IFa551	IFa552	IFa553	IFa554	IFa555	IFa556	IFa557	IFa558	IFa559	IFa560	IFa561	IFa562	IFa563	IFa564	IFa565	IFa566	IFa567	IFa568	IFa569	IFa570	IFa571	IFa572	IFa573	IFa574	IFa575	IFa576	IFa577	IFa578	IFa579	IFa580	IFa581	IFa582	IFa583	IFa584	IFa585	IFa586	IFa587	IFa588	IFa589	IFa590	IFa591	IFa592	IFa593	IFa594	IFa595	IFa596	IFa597	IFa598	IFa599	IFa600	IFa601	IFa602	IFa603	IFa604	IFa605	IFa606	IFa607	IFa608	IFa609	IFa610	IFa611	IFa612	IFa613	IFa614	IFa615	IFa616	IFa617	IFa618	IFa619	IFa620	IFa621	IFa622	IFa623	IFa624	IFa625	IFa626	IFa627	IFa628	IFa629	IFa630	IFa631	IFa632	IFa633	IFa634	IFa635	IFa636	IFa637	IFa638	IFa639	IFa640	IFa641	IFa642	IFa643	IFa644	IFa645	IFa646	IFa647	IFa648	IFa649	IFa650	IFa651	IFa652	IFa653	IFa654	IFa655	IFa656	IFa657	IFa658	IFa659	IFa660	IFa661	IFa662	IFa663	IFa664	IFa665	IFa666	IFa667	IFa668	IFa669	IFa670	IFa671	IFa672	IFa673	IFa674	IFa675	IFa676	IFa677	IFa678	IFa679	IFa680	IFa681	IFa682	IFa683	IFa684	IFa685	IFa686	IFa687	IFa688	IFa689	IFa690	IFa691	IFa692	IFa693	IFa694	IFa695	IFa696	IFa697	IFa698	IFa699	IFa700	IFa701	IFa702	IFa703	IFa704	IFa705	IFa706	IFa707	IFa708	IFa709	IFa710	IFa711	IFa712	IFa713	IFa714	IFa715	IFa716	IFa717	IFa718	IFa719	IFa720	IFa721	IFa722	IFa723	IFa724	IFa725	IFa726	IFa727	IFa728	IFa729	IFa730	IFa731	IFa732	IFa733	IFa734	IFa735	IFa736	IFa737	IFa738	IFa739	IFa740	IFa741	IFa742	IFa743	IFa744	IFa745	IFa746	IFa747	IFa748	IFa749	IFa750	IFa751	IFa752	IFa753	IFa754	IFa755	IFa756	IFa757	IFa758	IFa759	IFa760	IFa761	IFa762	IFa763	IFa764	IFa765	IFa766	IFa767	IFa768	IFa769	IFa770	IFa771	IFa772	IFa773	IFa774	IFa775	IFa776	IFa777	IFa778	IFa779	IFa780	IFa781	IFa782	IFa783	IFa784	IFa785	IFa786	IFa787	IFa788	IFa789	IFa790	IFa791	IFa792	IFa793	IFa794	IFa795	IFa796	IFa797	IFa798	IFa799	IFa800	IFa801	IFa802	IFa803	IFa804	IFa805	IFa806	IFa807	IFa808	IFa809	IFa810	IFa811	IFa812	IFa813	IFa814	IFa815	IFa816	IFa817	IFa818	IFa819	IFa820	IFa821	IFa822	IFa823	IFa824	IFa825	IFa826	IFa827	IFa828	IFa829	IFa830	IFa831	IFa832	IFa833	IFa834	IFa835	IFa836	IFa837	IFa838	IFa839	IFa840	IFa841	IFa842	IFa843	IFa844	IFa845	IFa846	IFa847	IFa848	IFa849	IFa850	IFa851	IFa852	IFa853	IFa854	IFa855	IFa856	IFa857	IFa858	IFa859	IFa860	IFa861	IFa862	IFa863	IFa864	IFa865	IFa866	IFa867	IFa868	IFa869	IFa870	IFa871	IFa872	IFa873	IFa874	IFa875	IFa876	IFa877	IFa878	IFa879	IFa880	IFa881	IFa882	IFa883	IFa884	IFa885	IFa886	IFa887	IFa888	IFa889	IFa890	IFa891	IFa892	IFa893	IFa894	IFa895	IFa896	IFa897	IFa898	IFa899	IFa900	IFa901	IFa902	IFa903	IFa904	IFa905	IFa906	IFa907	IFa908	IFa909	IFa910	IFa911	IFa912	IFa913	IFa914	IFa915	IFa916	IFa917	IFa918	IFa919	IFa920	IFa921	IFa922	IFa923	IFa924	IFa925	IFa926	IFa927	IFa928	IFa929	IFa930	IFa931	IFa932	IFa933	IFa934	IFa935	IFa936	IFa937	IFa938	IFa939	IFa940	IFa941	IFa942	IFa943	IFa944	IFa945	IFa946	IFa947	IFa948	IFa949	IFa950	IFa951	IFa952	IFa953	IFa954	IFa955	IFa956	IFa957	IFa958	IFa959	IFa960	IFa961	IFa962	IFa963	IFa964	IFa965	IFa966	IFa967	IFa968	IFa969	IFa970	IFa971	IFa972	IFa973	IFa974	IFa975	IFa976	IFa977	IFa978	IFa979	IFa980	IFa981	IFa982	IFa983	IFa984	IFa985	IFa986	IFa987	IFa988	IFa989	IFa990	IFa991	IFa992	IFa993	IFa994	IFa995	IFa996	IFa997	IFa998	IFa999	IFa1000	IFa1001	IFa1002	IFa1003	IFa1004	IFa1005	IFa1006	IFa1007	IFa1008	IFa1009	IFa1010	IFa1011	IFa1012	IFa1013	IFa1014	IFa1015	IFa1016	IFa1017	IFa1018	IFa1019	IFa1020	IFa1021	IFa1022	IFa1023	IFa1024	IFa1025	IFa1026	IFa1027	IFa1028	IFa1029	IFa1030	IFa1031	IFa1032	IFa1033	IFa1034	IFa1035	IFa1036	IFa1037	IFa1038	IFa1039	IFa1040	IFa1041	IFa1042	IFa1043	IFa1044	IFa1045	IFa1046	IFa1047	IFa1048	IFa1049	IFa1050	IFa1051	IFa1052	IFa1053	IFa1054	IFa1055	IFa1056	IFa1057	IFa1058	IFa1059	IFa1060	IFa1061	IFa1062	IFa1063	IFa1064	IFa1065	IFa1066	IFa1067	IFa1068	IFa1069	IFa1070	IFa1071	IFa1072	IFa1073	IFa1074	IFa1075	IFa1076	IFa1077	IFa1078	IFa1079	IFa1080	IFa1081	IFa1082	IFa1083	IFa1084	IFa1085	IFa1086	IFa1087	IFa1088	IFa1089	IFa1090	IFa1091	IFa1092	IFa1093	IFa1094	IFa1095	IFa1096	IFa1097	IFa1098	IFa1099	IFa1100	IFa1101	IFa1102	IFa1103	IFa1104	IFa1105	IFa1106	IFa1107	IFa1108	IFa1109	IFa1110	IFa1111	IFa1112	IFa1113	IFa1114	IFa1115	IFa1116	IFa1117	IFa1118	IFa1119	IFa1120	IFa1121	IFa1122	IFa1123	IFa1124	IFa1125	IFa1126	IFa1127	IFa1128	IFa1129	IFa1130	IFa1131	IFa1132	IFa1133	IFa1134	IFa1135	IFa1136	IFa1137	IFa1138	IFa1139	IFa1140	IFa1141	IFa1142	IFa1143	IFa1144	IFa1145	IFa1146	IFa1147	IFa1148	IFa1149	IFa1150	IFa1151	IFa1152	IFa1153	IFa1154	IFa1155	IFa1156	IFa1157	IFa1158	IFa1159	IFa1160	IFa1161	IFa1162	IFa1163	IFa1164	IFa1165	IFa1166	IFa1167	IFa1168	IFa1169	IFa1170	IFa1171	IFa1172	IFa1173	IFa1174	IFa1175	IFa1176	IFa1177	IFa1178	IFa1179	IFa1180	IFa1181	IFa1182	IFa1183	IFa1184	IFa1185	IFa1186	IFa1187	IFa1188	IFa1189	IFa1190	IFa1191	IFa1192	IFa1193	IFa1194	IFa1195	IFa1196	IFa1197	IFa1198	IFa1199	IFa1200	IFa1201	IFa1202	IFa1203	IFa1204	IFa1205	IFa1206	IFa1207	IFa1208	IFa1209	IFa1210	IFa1211
------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------

Die Struktur der Molekel zeigt Abbild. 4, in die die Bindungsabstände und einige Winkel eingetragen sind. Eine vollständige Zusammenstellung der Bindungsabstände und -winkel befindet sich in Tab. 3.

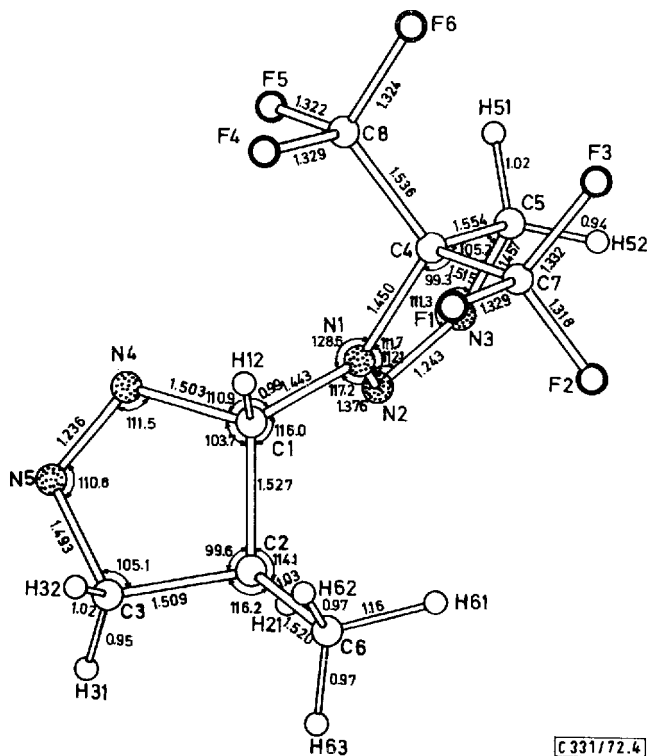
Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel. In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle

a) Bindungsabstände (Å)

C 1—C 2	1.527 (5)	C 7—F 1	1.329 (4)
C 2—C 3	1.509 (5)	C 7—F 2	1.318 (4)
C 2—C 6	1.520 (6)	C 7—F 3	1.332 (4)
C 4—C 5	1.554 (5)	C 8—F 4	1.329 (4)
C 4—C 7	1.515 (5)	C 8—F 5	1.322 (4)
C 4—C 8	1.536 (5)	C 8—F 6	1.324 (4)
N 1—C 1	1.443 (4)	C 1—H 12	0.99 (3)
N 1—C 4	1.450 (4)	C 2—H 21	1.03 (3)
N 3—C 5	1.457 (5)	C 3—H 31	0.95 (3)
N 4—C 1	1.503 (4)	C 3—H 32	1.02 (4)
N 5—C 3	1.493 (5)	C 5—H 51	1.02 (4)
N 1—N 2	1.376 (4)	C 5—H 52	0.94 (4)
N 2—N 3	1.243 (4)	C 6—H 61	1.16 (5)
N 4—N 5	1.236 (4)	C 6—H 62	0.97 (5)
		C 6—H 63	0.97 (5)

b) Bindungswinkel (°)

C 2—C 1—N 4	103.7 (3)	F 1—C 7—F 2	107.3 (3)
C 2—C 1—N 1	116.0 (3)	F 2—C 7—F 3	106.7 (3)
N 1—C 1—N 4	110.9 (3)	F 3—C 7—F 1	106.8 (3)
C 1—C 2—C 3	99.6 (3)	F 4—C 8—F 5	107.0 (3)
C 1—C 2—C 6	114.1 (3)	F 5—C 8—F 6	107.4 (3)
C 3—C 2—C 6	116.2 (4)	F 6—C 8—F 4	107.5 (3)
C 2—C 3—N 5	105.1 (3)	C 2—C 1—H 12	113 (2)
C 3—N 5—N 4	110.8 (3)	N 4—C 1—H 12	105 (2)
C 1—N 4—N 5	111.5 (3)	N 1—C 1—H 12	107 (2)
C 4—N 1—N 2	111.7 (3)	C 1—C 2—H 21	109 (2)
C 1—N 1—C 4	128.6 (3)	C 3—C 2—H 21	108 (2)
C 1—N 1—N 2	117.2 (3)	C 6—C 2—H 21	109 (2)
C 5—C 4—N 1	99.3 (3)	C 2—C 3—H 31	111 (2)
C 5—C 4—C 7	111.6 (3)	N 5—C 3—H 31	107 (2)
N 1—C 4—C 7	110.8 (3)	C 2—C 3—H 32	108 (2)
C 5—C 4—C 8	110.2 (3)	N 5—C 3—H 32	104 (2)
N 1—C 4—C 8	112.3 (3)	H 31—C 3—H 32	121 (3)
C 7—C 4—C 8	112.0 (3)	C 4—C 5—H 51	111 (2)
C 4—C 5—N 3	105.2 (3)	N 3—C 5—H 51	108 (2)
C 5—N 3—N 2	111.3 (3)	C 4—C 5—H 52	111 (2)
N 1—N 2—N 3	112.1 (3)	N 3—C 5—H 52	108 (2)
C 4—C 7—F 1	112.9 (3)	H 51—C 5—H 52	114 (3)
C 4—C 7—F 2	111.2 (3)	C 2—C 6—H 61	115 (2)
C 4—C 7—F 3	111.7 (3)	C 2—C 6—H 62	112 (2)
C 4—C 8—F 4	113.2 (3)	C 2—C 6—H 63	105 (3)
C 4—C 8—F 5	109.9 (3)	H 61—C 6—H 62	96 (3)
C 4—C 8—F 6	111.6 (3)	H 62—C 6—H 63	118 (4)
		H 63—C 6—H 61	111 (4)



Abbild. 4. Projektion des Moleküls auf die Ebene C1, C2, C3

Das Molekül besteht aus zwei über eine C–N-Einfachbindung verknüpften heterocyclischen Fünfringen, einem Pyrazolin- und einem Triazolinring. Die beiden Fünfringe unterscheiden sich nur durch den Ersatz einer CH-Gruppe durch einen Stickstoff – und damit in der Art der Substitution an der Ringverknüpfungsstelle in α -Stellung zur Azogruppe – und in der Substitution in β -Stellung zur Azogruppe, CH_3 und H im Gegensatz zu zwei Trifluormethylgruppen. Die beiden Ringsysteme stehen fast senkrecht zueinander; der Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Ringatome beträgt 86° . Die N=N-Doppelbindungen sind im Mittel 1.24 \AA lang, die C–C-Einfachbindungen 1.53 \AA . Der Mittelwert der C–F-Bindungen beträgt 1.33 \AA . Alle diese Bindungsabstände entsprechen den Erwartungswerten¹⁰⁾.

Anders verhält es sich mit der N–N-Einfachbindung. Sie weist mit 1.38 \AA gegenüber dem normalen Wert von 1.45 \AA ¹⁰⁾ eine drastische Verkürzung auf. Sie besitzt also einen merklichen Doppelbindungscharakter. Das freie Elektronenpaar an N1 tritt in Resonanz mit der Doppelbindung der Azogruppe. Das Triazensystem verhält sich analog wie ein Enaminsystem. Der Aminostickstoff ist weitgehendst sp^2 -hybridisiert, wie auch eine Betrachtung der Geometrie an N1 zeigt. N1 liegt bis auf 0.13 \AA in der Ebene seiner drei Nachbarn C1, N2 und C4. Die Winkel an N1 ergänzen sich

¹⁰⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959, S. S 7s–20s, The Chemical Society, London 1965.

bis auf 2° zu 360° . Die für einen Aminostickstoff typische pyramidale Geometrie ist weitgehend in eine Ebene abgeflacht. Während die übrigen analogen Innenwinkel der beiden Fünfringe nur geringfügig differieren ($N1 - C4 - C5$: 99.3° , $C1 - C2 - C3$: 99.6° ; $C4 - C5 - N3$: 105.2° , $C2 - C3 - N5$: 105.1° ; $C5 - N3 - N2$: 111.3° , $C3 - N5 - N4$: 110.8° ; $N3 - N2 - N1$: 112.1° , $N5 - N4 - C1$: 111.5°) unterscheiden sich die Innenwinkel an $N1$ und $C1$ sehr stark und zwar 111.7° an $N1$ gegen 103.7° an $C1$. Der Innenwinkel an $N1$ entspricht dabei genau den Winkeln an den sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen der $N=N$ -Doppelbindungen.

Unter dem Gesichtspunkt der Resonanz in der Triazengruppe sollte man eine geringfügige Aufweitung der $N=N$ -Doppelbindung im Triazolinring gegenüber der isolierten Doppelbindung im Pyrazolinring erwarten. Dies ist auch tatsächlich der Fall: 1.243 gegenüber 1.236 Å. Obwohl die Differenz nur ca. 1.5 Standardabweichungen ausmacht, könnte sie real sein.

Die von $N1$ ausgehenden $N-C$ -Einfachbindungen (1.443 Å und 1.450 Å) sind praktisch gleich lang wie die von $N3$ ausgehende $N-C$ -Einfachbindung (1.457 Å). Alle drei Bindungen zeigen die für $C-N$ -Bindungen des Typs sp^3-sp^2 zu erwartende Verkürzung gegenüber 1.47 Å für die $C-N$ -Einfachbindung des Typs $sp^3-sp^{210)}$. Sie unterscheiden sich aber signifikant von den $C-N$ -Bindungen des gleichen Typs im Pyrazolinring, die 1.503 bzw. 1.493 Å lang sind. Diese Bindungen erfahren gegenüber der normalen $C-N$ -Einfachbindung keine Verkürzung, sondern eher eine Dehnung. Dies mag daran liegen, daß die Azogruppe im Pyrazolinsystem nicht an einem Resonanzsystem beteiligt ist. Mit diesem Befund im Einklang ist der im Azomethan gefundene $C-N$ -Einfachbindungsabstand von 1.47 ± 0.06 Å¹¹⁾, wenn man die große Standardabweichung dieses Wertes in Betracht zieht. Auch der im *cis*-Azobenzol gefundene $C-N$ -Einfachbindungsabstand des Typs sp^2-sp^2 von 1.46 Å¹²⁾ wird plausibel, bezieht man ihn auf 1.50 Å für den $C-N$ -Abstand des Typs sp^3-sp^2 .

Der Mittelwert der von den Ringsystemen ausgehenden $C-H$ -Bindungen beträgt 0.99 Å, derjenige der $C-H$ -Abstände der Methylgruppe 1.03 Å. Diese Werte weisen die für Röntgendaten typische Verkürzung gegenüber spektroskopisch bestimmten Werten von 1.07 bzw. 1.10 Å¹⁰⁾ auf. Die $C-C-F$ -Winkel an den Trifluormethylgruppen sind signifikant größer als die $F-C-F$ -Winkel (Tab. 3, Abbild. 7). Erstere betragen im Mittel 111.8° , letztere 107.1° . Die Fluoratome entfernen sich von der Basis ($C4$ und seine Nachbarn $N1$, $C5$ und $C7$ bzw. $C8$) in der Art eines umgeklappten Regenschirms. Ein Effekt dieser Geometrie ist eine Vergrößerung der innermolekularen van der Waals-Kontakte. Die gefundene Geometrie der CF_3 -Gruppen scheint typisch zu sein. Sie wurde z. B. auch bei Salzen der Trifluoressigsäure^{13,14)} gefunden.

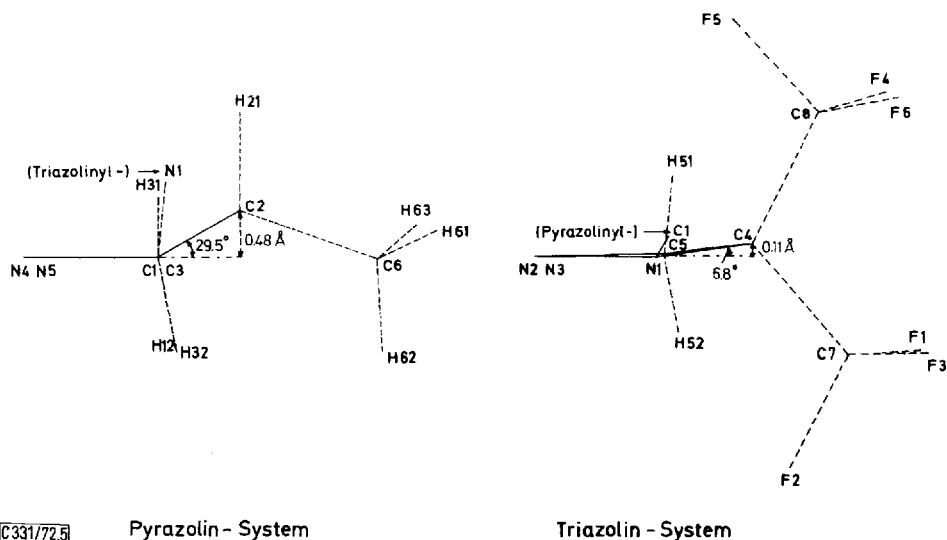
Beide Fünfringe liegen in einer Briefumschlagkonformation vor, mit den Spitzen der Briefumschläge an $C2$ und $C4$. Die Konformation der beiden Ringe wird in der Abbild. 5 sichtbar. Beide Ringe sind hier gegenübergestellt. Der Triazolinring ist verglichen mit dem Pyrazolinring durch die weitgehende sp^2 -Hybridisierung an $N1$ deutlich eingeebnet. Der Diederwinkel im Pyrazolinring beträgt 29.5° , derjenige im

¹¹⁾ H. Boersch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. II **144**, 1 (1935).

¹²⁾ G. C. Hampson und J. M. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1941**, 409.

¹³⁾ D. W. J. Cruickshank, D. W. Jones und G. Walker, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1303.

¹⁴⁾ L. Golič und J. C. Speakman, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2530.



C331/72.5

Pyrazolin-System

Triazolin-System

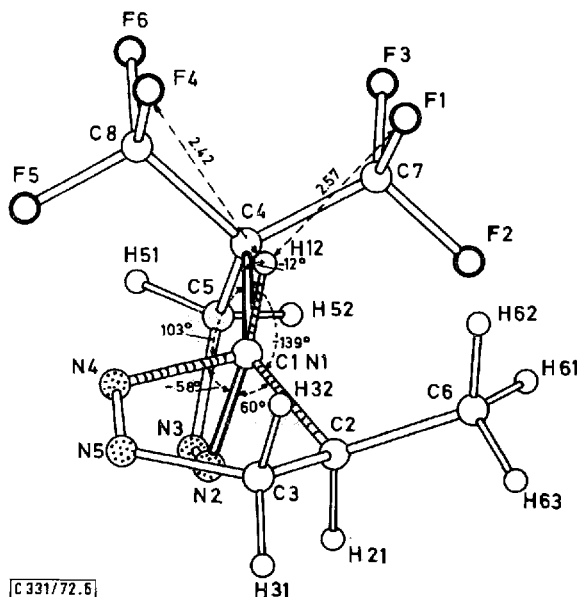
Abbild. 5. Gegenüberstellung von Pyrazolin- und Triazolinring. Blickrichtung entlang N4—N5 bzw. N2—N3

Triazolinring nur 6.8° . Dem entsprechend liegen die Spitzen der Briefumschläge 0.48 bzw. nur 0.11 \AA über der besten Ebene der restlichen 4 Ringatome. Der Triazolinring ist minimal um die N2—N3-Bindung vertwistet. Der Diederwinkel N1—N2—N3—C5 beträgt 1.1° . Ursache hierfür ist wohl die durch die Einführung von N1 hervorgerufene Unsymmetrie des Gerüsts bezüglich der Abstände und Winkel.

Die benachbarten Substituenten Methyl- und Triazolinyll- im Pyrazolinring stehen *trans* zueinander. Sie besetzen pseudoäquatoriale Positionen. Auch der Pyrazolinring nimmt als Substituent des Triazolinringes eine pseudoäquatoriale Lage ein, obwohl hier der stereochemische Unterschied zwischen äquatorial und axial durch die starke Einebnung nur noch gering ist.

Die Konformation der Gesamtmolekel wird entscheidend durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Ringsystemen geprägt. Abbild. 6 zeigt die Projektion der Molekel entlang der C1—N1-Brückenbindung. Die partiellen Konformationen an dieser werden von der Tatsache beeinflusst, daß beide Ringsysteme in α -Stellungen zu ihr substituiert sind. Ein gewichtiger Faktor ist in diesem Zusammenhang die Disubstitution an C4 im Triazolinring.

Die beiden substituierten Ringatome C2 und C4 nehmen hinsichtlich der C1—N1-Bindung eine *trans*-Stellung ein. Der Diederwinkel beträgt: -139° . Der kleinste Nachbar an C1, der Wasserstoff, besetzt die *s-cis*-Position bezogen auf den disubstituierten Kohlenstoff C4 des Triazolinringes, während die größeren Bindungsnachbarn N4 und C2 die *s-cis*-Position bezüglich dem unsubstituierten N2 einnehmen. Der Diederwinkel H12—C1—N1—C4 beträgt -12° und entspricht der energetisch ungünstigen ekliptischen partiellen Konformation. Die beiden anderen fast gleichen Diederwinkel — N4—C1—N1—N2: -58° , C2—C1—N1—N2: 60° — entsprechen

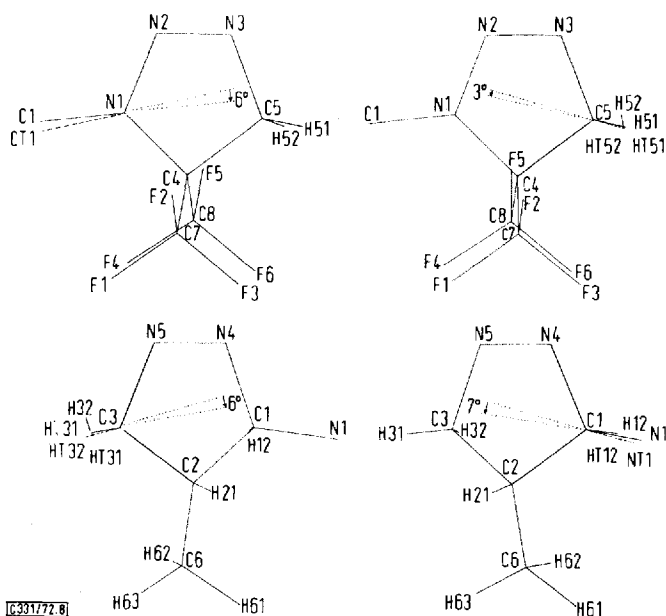


Abbild. 6. Projektion des Moleküls in Richtung der C1—N1-Brückenbindung

hingegen der energetisch günstigen synklinalen. Typischerweise ist der kleinste Bindungsnachbar an einer ekliptischen partiellen Konformation beteiligt. H12 wird von beiden Trifluormethylgruppen wie eine Klammer eingespannt. Die Abstände zu F1 (2.57 Å) und zu F4 (2.42 Å) sind in der gleichen Größenordnung. Eine wesentliche Änderung der Konformation an der Brückenbindung ist aus sterischen Gründen nicht möglich. So würde eine Drehung um die Brückenbindung zunächst zu einer starken Unsymmetrie der H—F-Kontaktabstände führen und schließlich dazu, daß ein oder beide Bindungsnachbarn von C1 die *s-cis*-Position bezüglich dem disubstituierten C2 besetzen würden.

Konformative Spannungen im Teilsystem H12 → F1 bzw. H12 → F4 (Abbild. 7) werden durch charakteristische Winkeldeformationen vermindert. Die effektivste ist neben einer Aufweitung des C4—C7—F1- und C4—C8—F4-Winkels die Aufweitung des C1—N1—C4-Außenwinkels an N1, 128.6° gegenüber 117.2° für den C1—N1—N2-Winkel.

Die Art der Winkeldeformation ist typisch für die Winkel an allen α -Positionen zu den N=N-Doppelbindungen. Für alle Substituenten in den α -Positionen, auch für die Wasserstoffatome gilt, daß jeweils der Winkel zwischen Substituent und Azostickstoff kleiner ist als derjenige zwischen Substituent und Diederspitze (β -Position bezüglich der N=N-Doppelbindung): an C1: N1: 110.9 gegen 116°, H12: 105 gegen 113°; an C3: H31: 107 gegen 111°, H32: 104 gegen 108°; an C5: H51: 108 gegen 111°, H52: 108 gegen 111°; an N1: C1: 117.2 gegen 128.6°. Die Substituenten in α -Stellungen werden von denjenigen in β -Stellungen in Richtung auf die Azostickstoffe gedrückt.



Abbild. 8. Winkeldeformationen an den α -Positionen zu den N=N-Doppelbindungen. Zur Berechnung der theoretischen Substituentenlagen (mit T bezeichnet) wurden der Winkel zwischen den Substituenten und der Innenwinkel auf den jeweils gefundenen und die vier übrigen Außenwinkel auf den gleichen Wert gesetzt. Für die Bindungslängen wurden die gefundenen Werte eingesetzt. Die Winkelangaben sind definiert als die Winkel zwischen der durch das jeweilige Ringatom und seine beiden Substituenten festgelegten Ebene und der durch das Ringatom und die beiden theoretischen Substituentenlagen definierten Ebene

Tab. 4. Abstände der Substituenten an C 3, C 2 und C 1 sowie C 4 und C 5 von der jeweils durch diese Atome und ihre beiden Ringnachbarn definierten Ebene. In Klammern die Abstände der theoretischen Substituentenlagen

H 31: 0.81 (0.83) Å —	H 21: 0.90 (0.84) Å +
H 32: 0.91 (0.89) Å +	C 6: 1.14 (1.24) Å —
N 1: 1.10 (1.16) Å —	H 21: 0.90 (0.84) Å +
H 12: 0.84 (0.80) Å +	C 6: 1.14 (1.24) Å —
H 51: 0.85 (0.85) Å	C 8: 1.27 (1.27) Å
H 52: 0.79 (0.79) Å	C 7: 1.26 (1.26) Å

Die Twistkomponente der Substituenten am Pyrazolinring wird auch sichtbar, wenn man die Winkel, die diese mit den Ringatomen in α -Stellung zur Substitutionsstelle bilden, betrachtet. Die Vertwistung sollte für pseudoaxiale Substituenten die Summe dieser beiden Außenwinkel verkleinern, für die pseudoäquatorialen vergrößern. Diese Winkelsummen sind: an C3: für H32 (axial) 212° gegen 218° für H31 (äquatorial), an C1: für H12 (axial) 218° gegen 226.9° für N1 (äquatorial) und an C2: für H21 (axial) 217° gegen 230.3° für C6 (äquatorial). Die analogen Winkelsummen an C4 und C5 im Triazolinring sind identisch, — an C4: 222.5 gegen 222.4° ; an C5: 219 gegen 219° — wie es schon auf Grund des vorher zitierten Abstandskriteriums zu erwarten war.

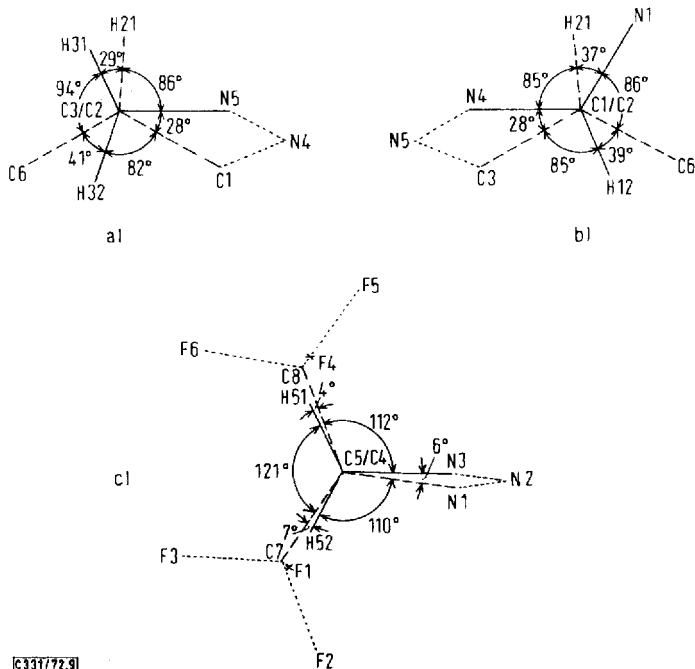


Abbildung 9. Partielle Konformationen an den C3—C2- (a), C1—C2- (b) und C5—C4-Bindungen (c)

Die beschriebenen Winkeldeformationen an den Substituenten des Pyrazolinringes stehen in Korrelation mit charakteristischen Diederwinkeln an den Bindungen C3—C2 und C1—C2. Abbild. 9a, b stellt die Verhältnisse graphisch dar. An der Bindung C3—C2 bilden H32 und C6 einen wesentlich größeren Diederwinkel als H21 und H31. Einmal stehen sich ein kleiner Substituent (H) und ein großer (CH_3) gegenüber, im anderen Fall zwei kleine (H), entsprechend großer und kleiner Diederwinkel. An der Bindung C1—C2 bilden die analogen Substituentenpaare H12, C6H₃ und N1 (Triazolinyl), H21 annähernd gleiche Diederwinkel, da sich hier in beiden Fällen je ein kleiner und großer Substituent gegenüberstehen.

Abbildung 9c zeigt die partiellen Konformationen an der C4—C5-Bindung. Die Trifluormethylgruppen und die benachbarten H-Atome bilden jeweils ekliptische partielle Konformationen. Man kann sich nun fragen, warum diese Substituentenpaare den beim Pyrazolinring dargestellten Twist nicht ausführen. Ursache hierfür mag sein, daß die pseudoaxiale CF_3 -Gruppe sich einer axialeren bzw. stärkeren Endostellung widersetzt, da auf diese Weise die Kontaktabstände mit dem Ringsystem verkleinert würden. — Auf der anderen Seite muß man daraus folgern, daß diese CF_3 -Gruppe die Einebnung des Triazolinringes und damit die Umhybridisierung an N1 begünstigt. — Die Spannung zwischen den CF_3 -Gruppen und den benachbarten Methylenwasserstoffen wird aber teilweise durch eine Dehnung der C4—C5-Einfachbindung herabgesetzt. Diese C—C-Bindung ist mit 1.554 Å die längste C—C-Bindung im gesamten Molekül.

Die Winkel, die die CF_3 -Gruppen mit dem Triazolinring bilden, sind teilweise etwas verzerrt. So ist der $\text{N1}-\text{C4}-\text{C8}$ -Winkel mit 112.3° etwas größer als der benachbarte $\text{C5}-\text{C4}-\text{C8}$ -Winkel (110.2°). Die entsprechenden Winkel für die C7F_3 -Gruppe sind fast gleich: 110.8 bzw. 111.6° . Im ersteren Falle übertrifft die Abstoßung zwischen der C8F_3 -Gruppe und dem Pyrazolinring diejenige zwischen C8F_3 und dem benachbarten H-Atom, bei C7F_3 gleichen sich beide Effekte in etwa aus. Die Asymmetrie der Außenwinkel an C4 bezüglich der C8F_3 -Gruppe wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß diese CF_3 -Gruppe und der Pyrazolinylrest *cis*, die C7F_3 -Gruppe und der Pyrazolinring jedoch *trans* zueinander stehen. Wegen der starken Abflachung des Triazolinringes unterscheiden sich *cis*- und *trans*-Stellung in diesem Falle nicht besonders (vgl. Abbild. 5), aber an konformativen Details ist der Unterschied durchaus merkbar.

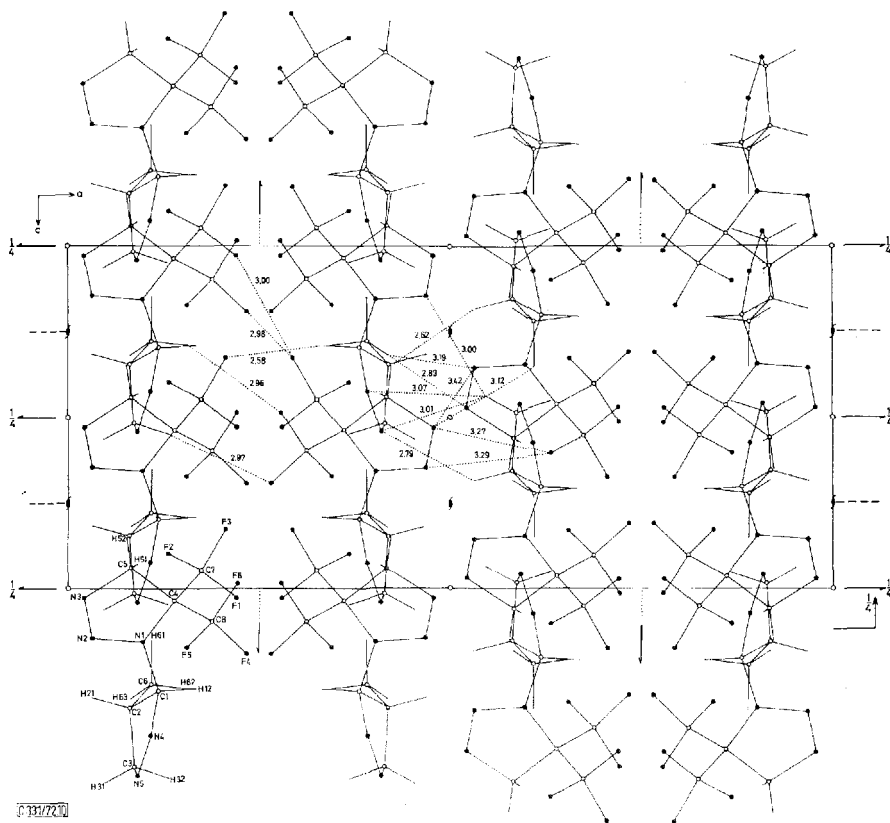
Tab. 5. Kürzeste innermolekulare Kontaktabstände.

Es sind alle Kontaktabstände aufgeführt, die \leq der Summe der van der Waals-Radien $+0.3 \text{ \AA}$ sind. Die Standardabweichungen sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Die in der ersten Spalte in Klammern stehenden Werte sind die Summen der entsprechenden van der Waals-Radien. Es werden für die van der Waals-Radien folgende Werte eingesetzt: H: 1.2 \AA ; F: 1.35 \AA ; N: 1.5 \AA ; C: 1.5 \AA

Kontaktabstand (\AA)			Kontaktabstand (\AA)	
H-----H (2.4 \AA)	H 21 - H 31	2.22 (5)	C 3 - H 63	2.74 (5)
	H 21 - H 63	2.31 (6)	C 3 - H 12	2.75 (3)
	H 12 - H 62	2.49 (5)	C 3 - H 62	2.85 (4)
	H 32 - H 62	2.59 (6)	C 1 - H 61	2.92 (5)
	H 21 - H 61	2.59 (6)	C 8 - H 12	2.93 (3)
	H 12 - H 32	2.73 (4)	C 6 - H 31	3.03 (3)
F-----H (2.55 \AA)	F 4 - H 12	2.42 (3)	C 7 - H 12	3.04 (3)
	F 5 - H 51	2.50 (4)	C 1 - H 31	3.11 (4)
	F 2 - H 52	2.51 (4)	F-----F (2.70 \AA)	F 3 - F 6 2.67 (0.3)
	F 1 - H 12	2.57 (3)		F 1 - F 4 2.71 (0.3)
	F 6 - H 51	2.62 (4)	N-----F (2.85 \AA)	N 1 - F 2 2.77 (0.4)
	F 3 - H 52	2.70 (4)		N 1 - F 5 2.81 (0.4)
N-----H (2.70 \AA)	F 2 - H 61	2.86 (5)		N 1 - F 1 2.92 (0.4)
	N 1 - H 21	2.62 (3)		N 1 - F 4 2.95 (0.3)
	N 2 - H 21	2.65 (3)	C-----F (2.85 \AA)	C 5 - F 5 2.82 (0.4)
	N 4 - H 32	2.69 (3)		C 5 - F 2 2.86 (0.4)
	N 5 - H 12	2.75 (3)		C 7 - F 6 2.91 (0.4)
	N 5 - H 21	2.78 (3)		C 8 - F 1 2.92 (0.4)
	N 4 - H 21	2.79 (3)		C 8 - F 3 2.92 (0.4)
	N 2 - H 52	2.80 (4)		C 5 - F 3 2.94 (0.4)
	N 1 - H 52	2.86 (4)		C 5 - F 6 2.94 (0.4)
	N 2 - H 51	2.90 (4)		C 7 - F 4 2.95 (0.4)
	N 4 - H 31	2.93 (3)		C 1 - F 4 3.00 (0.4)
	N 1 - H 51	3.01 (4)		C 1 - F 1 3.16 (0.4)
C-----H (2.70 \AA)	C 8 - H 51	2.50 (4)	C-----N (3.0 \AA)	C 2 - N 2 3.04 (0.5)
	C 7 - H 52	2.51 (4)		
	C 4 - H 12	2.66 (3)	N-----N (3.0 \AA)	N 2 - N 4 2.91 (0.4)
	C 6 - H 32	2.66 (4)		
	C 1 - H 32	2.67 (4)	C-----C (3.0 \AA)	C 1 - C 8 3.15 (0.5)
	C 6 - H 12	2.69 (3)		C 1 - C 7 3.28 (0.5)
	C 1 - H 62	2.73 (4)		

Die Tab. 5 enthält eine Zusammenstellung aller innermolekularen van der Waals-Abstände, die kleiner bzw. gleich der Summe der van der Waals-Radien $+0.3 \text{ \AA}$ sind.

Diskussion der Kristallstruktur



Abbild. 10. Projektion der Kristallstruktur auf die (010)-Ebene. Die kürzesten van der Waals-Abstände zwischen den Schichten sind eingetragen

Abbild. 10 vermittelt ein Bild der Packung der Moleküle in der Kristallstruktur. Sie stellt die Projektion der Kristallstruktur auf die (010)-Ebene dar. Die Moleküle ordnen sich in zu Schichten zusammengefaßten Bändern, die sich in *c*-Richtung erstrecken. Die van der Waals-Kontakte zwischen den gebuckelten Schichten sind eingetragen. Auf der einen Seite finden sich vorwiegend N–H-Kontakte, auf der anderen Seite H–F- und F–F-Kontakte. Wichtig erscheint der kurze Kontakt F3–H12 zu sein (2.58 Å), der den kürzesten Kontakt dieses Typs darstellt. Die H–F- und N–H-Kontakte sind für relativ starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verantwortlich. In Tab. 6 sind alle zwischenmolekularen Kontaktabstände, die kleiner sind als die Summe der van der Waals-Radien + 0.5 Å, aufgeführt.

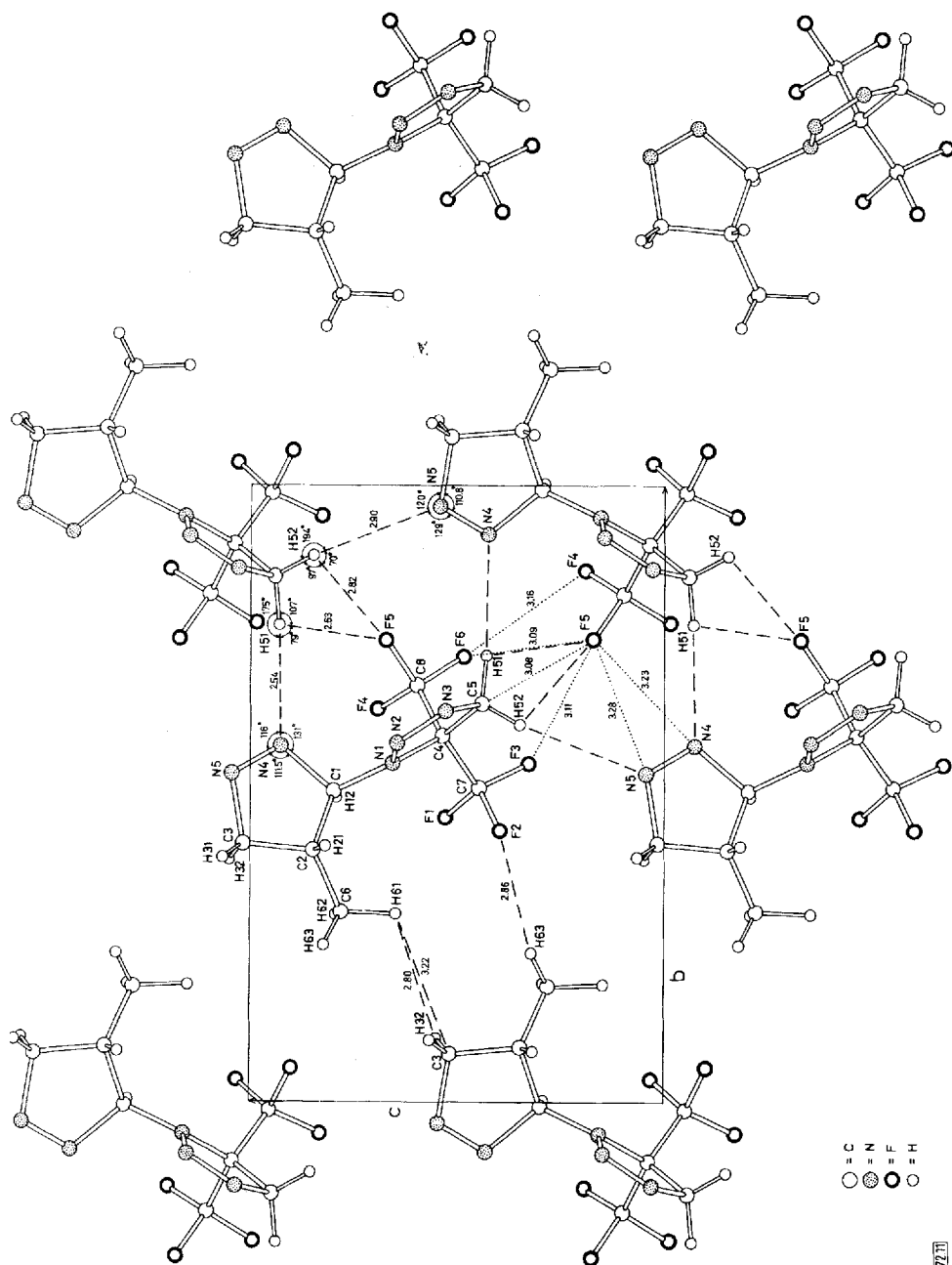
Die Abbild. 11 zeigt die Projektion einer Schicht auf die (100)-Ebene. Die Schichten sind in *b*-Richtung aus Bändern zusammengesetzt. In der Projektion der Abbild. 11 ist nur ein Band vollständig gezeichnet. Die Breite eines Bandes beträgt eine Translationsperiode in *b*.

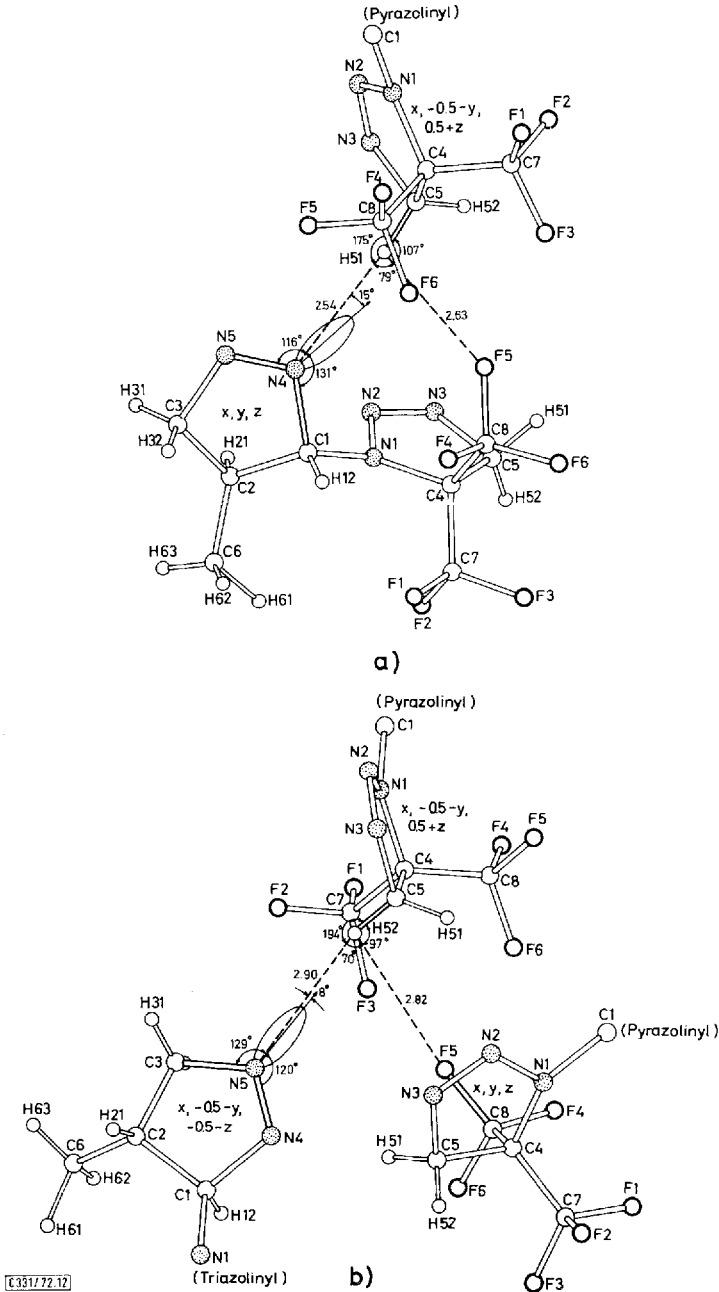
Tab. 6. Kürzeste zwischenmolekulare Kontaktabstände.

Es sind alle Kontaktabstände aufgeführt, die \leq der Summe der van der Waals-Radien $\pm 0.5 \text{ \AA}$ sind. Das erste Atom liegt immer in der Punktlage x, y, z ; für das zweite Atom ist die jeweilige allgemeine Punktlage in Klammern angegeben. Die in der ersten Spalte in Klammern angegebenen Werte sind die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien. Die verwendeten van der Waals-Radien sind in der Legende zu Tab. 5 angegeben.

			\AA
H----H (2.4 \AA)	H 21—H 52 H 32—H 61	(1— $x, -y, -z$) ($x, 0.5-y, 0.5+z$)	2.62 (5) 2.80 (6)
F----H (2.55 \AA)	F 3—H 12 F 5—H 51 F 5—H 52 F 2—H 63 F 6—H 62 F 4—H 32	(0.5— $x, -y, -0.5+z$) ($x, -0.5-y, 0.5+z$) ($x, -0.5-y, 0.5+z$) ($x, 0.5-y, -0.5+z$) (0.5— $x, -y, -0.5+z$) (0.5— $x, -y, -0.5+z$)	2.58 (3) 2.63 (4) 2.82 (4) 2.86 (6) 2.96 (4) 2.97 (4)
N----H (2.70 \AA)	N 4—H 51 N 5—H 21 N 3—H 63 N 5—H 52 N 2—H 31 N 5—H 31 N 4—H 31 N 3—H 61 N 2—H 63	($x, -0.5-y, 0.5+z$) (1— $x, -y, 1-z$) (1— $x, -0.5+y, 0.5-z$) ($x, y, 1+z$) (1— $x, -y, 1-z$) (1— $x, -y, 1-z$) (1— $x, -y, 1-z$) (1— $x, -y, -z$) (1— $x, -0.5+y, 0.5-z$)	2.54 (4) 2.79 (3) 2.89 (5) 2.90 (4) 3.00 (3) 3.01 (3) 3.07 (3) 3.12 (5) 3.19 (5)
C----H (2.70 \AA)	C 3—H 61	($x, 0.5-y, 0.5+z$)	3.22 (5)
F----F (2.70 \AA)	F 3—F 4 F 1—F 3 F 5—F 6 F 3—F 5 F 4—F 6	(0.5— $x, -y, -0.5+z$) (0.5— $x, -y, 0.5+z$) ($x, -0.5-y, 0.5+z$) ($x, -0.5-y, -0.5+z$) ($x, -0.5-y, 0.5+z$)	2.98 (0.3) 3.00 (0.3) 3.09 (0.3) 3.11 (0.3) 3.16 (0.3)
N----F (2.85 \AA)	N 4—F 5 N 3—F 2 N 5—F 5 N 2—F 2	($x, -0.5-y, 0.5+z$) (1— $x, -y, -z$) ($x, -0.5-y, 0.5+z$) (1— $x, -y, -z$)	3.23 (0.4) 3.27 (0.4) 3.28 (0.4) 3.29 (0.4)
C----F (2.85 \AA)	C 5—F 5	($x, -0.5-y, -0.5+z$)	3.08 (0.4)
N----N (3.0 \AA)	N 2—N 3	(1— $x, -y, -z$)	3.42 (0.4)

Innerhalb eines Bandes werden die Moleküle durch unkonventionelle schwache Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Zunächst besteht eine Brücke zwischen dem Methylenwasserstoff H51 und dem Azostickstoff N4. H51 steht gleichzeitig in relativ engem Kontakt mit F5. Es liegt ein gegabeltes Wasserstoffbrückensystem vor. Auch der zweite Wasserstoff an der Methylengruppe und der zweite Azostickstoff der isolierten Azogruppe sind an einem H-Brückensystem des gleichen Typs, aber wie die Geometrie zeigt, geringerer Bindungsstärke beteiligt. Dieses System umfaßt H52, F5 und N5. Während das zuerst genannte System zwei Moleküle verknüpft, verbindet letzteres drei Moleküle. Sowohl die Methylenwasserstoffe wie F5 besitzen eine doppelte Donator- bzw. Akzeptorfunktion. Ungewöhnlicherweise sind hier Methylenwasserstoffe an H-Brückensystemen beteiligt, was aber verständlich wird, wenn man berücksichtigt, daß durch die Nachbarschaft der Trifluormethylgruppen und der Triazengruppe die partiell positive Ladung dieser Methylenwasserstoffe erhöht wird.





Abbild. 12. Wasserstoffbrückensysteme.

- a) Projektion des ersten Wasserstoffbrückensystems auf die durch N4 (x, y, z), F5 ($x, -0.5-y, 0.5+z$) definierte Ebene.
 b) Projektion des zweiten Wasserstoffbrückensystems auf die durch N5 ($x, -0.5-y, -0.5-z$), F5 (x, y, z) und C5 ($x, -0.5-y, 0.5+z$) definierte Ebene.

Die Wasserstoffbrückensysteme verknüpfen in Längsrichtung der Bänder. Die Quervernetzung umfaßt nur eine Zellkantenlänge. Die Längsrichtung ist identisch mit der Hauptwachstumsrichtung der Kristalle, nämlich der Nadelachse. Zwischen den Bändern bestehen innerhalb der Schicht nur schwache H—H- und F—H-Kontakte. Es ist daher sinnvoll, nicht von Schichten sondern von Bändern zu sprechen.

Abbild. 12 veranschaulicht die zwischenmolekularen H-Brückensysteme noch einmal im Detail. Beim ersten System (Abbild. 12a) liegt H51 in der durch C5, N4 und N5 definierten Ebene. Die C5—H51 \cdots N4-Brücke ist annähernd linear und weicht nur um 5° von 180° ab. Der Vektor H51—N4 liegt etwa in Richtung der Längsachse des freien Elektronenpaares an N4, das als Akzeptor wirkt. Der Winkel zwischen der Längsachse des freien Elektronenpaares und dem Vektor N4—H51 beträgt nur 15°. Der H51—N4-Kontakt ist der kürzeste aller zwischenmolekularen Kontakte und ist mit 2.54 ± 0.04 Å kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (2.7 Å). Der H—F-Kontakt ist der zweit kürzeste dieses Typs und ist nur geringfügig größer als die Summe der van Waals-Radien. Das zweite Brückensystem (Abbild. 12b) ist schwächer. Der H52—N5-Kontakt beträgt 2.90 Å, der H52—F5-Kontakt 2.82 Å. H52 liegt geringfügig (0.07 Å) über der Ebene N5, C5, F5. Die Abweichung von der Linearität der C—H-Brücke ist mit 14° auch größer als im zuerst besprochenen System. Der Winkel zwischen dem N—H-Vektor und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff ist jedoch mit 8° (gegen 15°) etwas kleiner.

[331/72]