

Tabelle 4. Bedingungen und Ausbeuten an 1-Octen in der Reaktion von (1 mmol) *n*-Octylbromid mit **9** und **11** im Vergleich mit einem bekannten Verfahren [20].

Base/Lösungsmittel	Bedingungen	Ausbeute [a] [%]	Alkylierung der Base [%]
KO <i>t</i> Bu/[18]Krone-6/Petrolether [20]	60°C/3 h	75	18
1.1 mmol <b>9</b>	70°C/5 h	74	18
1.1 mmol <b>11</b> /0.5 mL THF	25°C/6 h	96	3

[a] Gaschromatographisch gegen Referenz bestimmt.

(bislang nur mit harten Gegenionen zugänglichen) harten Anionen gezielt zu verändern. Erste Befunde zeigen, daß der Verlauf von Alkylierungen tatsächlich beeinflußt werden kann<sup>[21]</sup>.

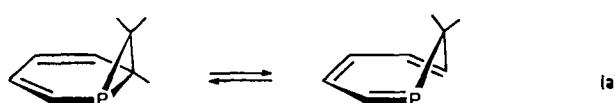
Eingegangen am 10. Juli,  
veränderte Fassung am 26. August 1987 [Z 2345/2346]

- [1] a) S. Hünig, M. Kiessl, *Chem. Ber.* 91 (1958) 380; b) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2178.
- [2] K. Eiter, H. Oediger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 682 (1965) 62; *Kontakte (Darmstadt)* 1983, 46.
- [3] F. Heinzer, M. Soukup, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2851.
- [4] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Géron, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 2085.
- [5] a) K. Issleib, M. Lischewski, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 3 (1973) 255; b) P. Haasemann, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 408 (1974) 293.
- [6] R. Schwesinger, *Chimia* 39 (1985) 269.
- [7] *N*-unsubstituierte sowie silylierte Diphosphazene dieses Typs sind bekannt: a) A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 670; b) O. Schlak, W. Stadelmann, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 275.
- [8] R. Schwesinger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 11.
- [9] G. N. Koidan, A. P. Marchenko, A. A. Kudryartsev, A. M. Pinchuk, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 2001.
- [10] H. Nöth, H. J. Vetter, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1981; B. Castro, J.-R. Dormoy, B. Dourtoglou, G. Evin, C. Selva, J.-C. Ziegler, *Synthesis* 1976, 751; J.-R. Dormoy, B. Castro, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3321.
- [11] Für alle Perchlorate liegen IR-Daten und korrekte C,H,N-Analysen vor; die Perchlorate wurden den Tetrafluoroboraten wegen besserer Analysergebnisse und höherer thermischer Stabilität vorgezogen. Die freien Basen sind hygrokopisch und liefern daher unbefriedigende Analysendaten.
- [12] Durch UV/VIS-spektroskopisch verfolgte Titration mit  $[\text{Et}_2\text{Pr}_2\text{NH}] \text{BPh}_4$  (0.01 M Lösung, 25°C) gegen einen Indikator bestimmt; R. Schwesinger, unveröffentlicht.
- [13] Absolute Skala, bezogen auf  $\text{p}K_a$  (1,4-Diaminobutan)=20.12: J. F. Coetze, *Prog. Phys. Org. Chem.* 4 (1967) 45.
- [14] J.-i. Hayami, N. Ono, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2727.
- [15] Chemisch noch stabiler dürften Salze von **11** sein. Das stabilste organische Kation überhaupt ist vermutlich das Tetrakis[(dimethylamino)phosphoranylidene]amino]phosphonium-Ion  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}=\text{N}]_4\text{P}^{\oplus}$  ( $\text{ClO}_4^-$ -Salz;  $\text{Fp}=290^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=2.62$  (d,  $J=9$  Hz)); R. Schwesinger, H. Schlemper, unveröffentlicht.
- [16] Einige lipophilere Hexaamino-diphosphazenum-Salze sind auf anderem Wege erhalten worden: [7a].
- [17] C. Glidewell, *Angew. Chem.* 87 (1975) 875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 826.
- [18] A. Streitwieser, Jr., D. A. Bors, M. Kaufman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1394.
- [19] F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3234.
- [20] E. von Dehmlow, M. Lissel, *Synthesis* 1979, 372.
- [21] In Gegenwart von **11** als Base konnte erstmals Benzothiazol C-alkyliert werden: Mit Benzylbromid erhält man in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  ca. 50% 2-(Benzothiazol-2-yl)-1,2,3-triphenylpropan **13**. Mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid als Base dagegen erfolgt (möglicherweise wegen Schwerlöslichkeit der Organokaliumverbindung) bei  $-78^\circ\text{C}$  kaum Reaktion; **13** läßt sich nach dem Aufkauen nur in ca. 2-3% Ausbeute neben ca. 12% 1-(Benzothiazol-2-yl)-1,2-diphenylethan isolieren. 2-Lithiobenzothiazol ist vermutlich nicht alkylierbar: H. Chikashita, K. Itoh, *Heterocycles* 23 (1985) 295.

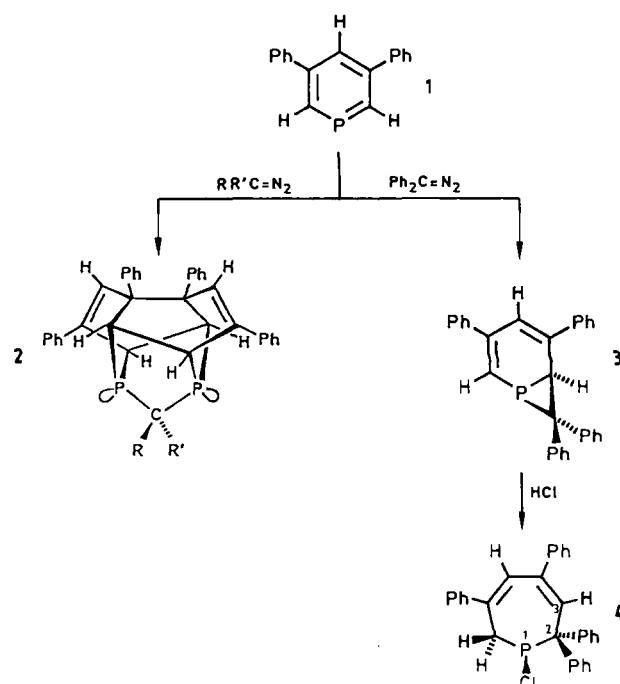
## Valenzisomerie zwischen 1-Phosphanorcaradienen und 1-Phospha-2H-tropylidenen (2H-Phosphepinen)

Von Gottfried Märkl\*, Hans J. Beckh,  
Manfred L. Ziegler und Bernd Nuber

Das Norcaradien/Tropyliden-Gleichgewicht liegt für die Stammverbindung auf der Seite des Monocycles; elektronenziehende Substituenten in 7-Stellung bewirken eine Verschiebung zugunsten der Norcaradien-Struktur<sup>[1]</sup>. 1-Azanorcaradiene und damit auch deren Valenzisomerie mit 1-Azatropylidenen (2H-Azepinen) sind bis heute nicht bekannt<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben hier Ergebnisse, die auf ein 1-Phosphanorcaradien/1-Phospha-2H-tropyliden-Valenzisomergleichgewicht schließen lassen [Gl. (a)].



Vor kurzem berichteten wir darüber, daß bei der Umsetzung von 3,5-Diphenyl- $\lambda^3$ -phosphinin **1** mit Diazomethan, monosubstituierten Diazomethanen und dialkylsubstituierten Diazomethanen die pentacyclischen Phosphachiropoteradiene **2** entstehen<sup>[3]</sup>. Mit Diphenyldiazomethan hingegen wird das 1-Phosphanorcaradien-Derivat **3** gebildet (Schema 1).

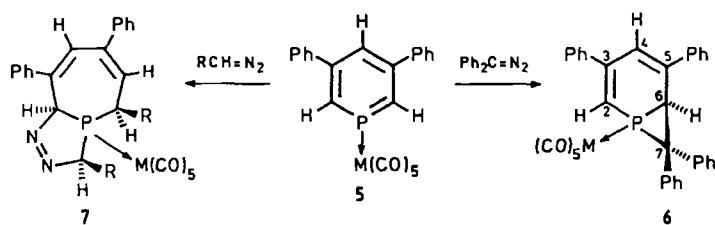


Schema 1.

Die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe **5**<sup>[4]</sup> von **1** bilden mit Diphenyldiazomethan zwar die **3** entsprechenden 1-Phosphanorcaradien-Komplexe **6** (Tabelle 1), mit Diazomethan und monosubstituierten Diazomethanen aber entstehen die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe der [5.3.0]-Bicyclen **7**.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. J. Beckh  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg

Entgegen dem Anschein steht die Bildung von **6** und **7** in einem ursächlichen Zusammenhang. Die Chemie von **6** liefert ebenso wie die Bildung von **7** Argumente für die

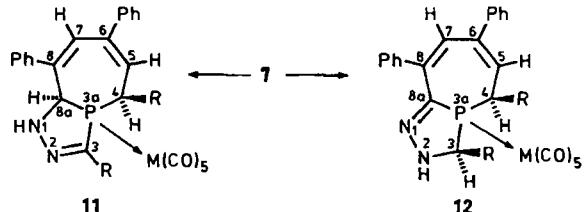
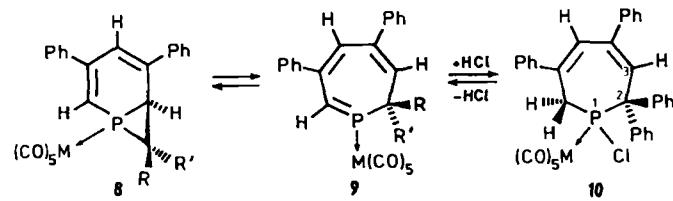


a, M = Cr; b, M = Mo; c, M = W; 7a, b, R = H; 7c, R = Me

Annahme, daß bei der Umsetzung von **5** mit Diazoalkanen  $\text{RR}'\text{C}=\text{N}_2$  generell zunächst die 1-Phosphanorcaradiene **8** entstehen, die mit den valenzisomeren 1-Phosphatropylidene-Komplexen **9** im Gleichgewicht stehen. Dieses Gleichgewicht muß allerdings so weit auf der Seite des

ein Gleichgewicht zwischen **8** und **9**, in dem eine reaktive PC-Doppelbindung mit  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor vorliegt, spricht, daß bei der Addition von Chlorwasserstoff an **8** das 1-Chlordihydrophosphepin **10** erhalten wird (Tabelle 1). Der nicht komplexgebundene Bicyclus **3** reagiert analog mit Chlorwasserstoff zu **4** (Schema 1, Tabelle 1). Durch baseninduzierte ( $\text{NEt}_3$ ) Dehydrochlorierung kann **10** quantitativ wieder in **8** zurückgeführt werden.

Daß sich das Gleichgewicht  $\mathbf{8} \rightleftharpoons \mathbf{9}$  tatsächlich einstellt und die Bildung von **10** nicht das Ergebnis einer direkten, ringöffnenden HCl-Addition an **8** ist, unterstreicht das Resultat der Umsetzung von **5** mit Diazomethan und Diazoethan: Die mit dem ersten Molekül Diazoalkan unter Abspaltung von Stickstoff gebildeten 1-Phosphanorcaradiene **8** können nur über die valenzisomeren 1-Phosphatropylidene **9** mit einem zweiten Molekül Diazoalkan in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu **7** weiterreagieren. Die Cycloaddukte **7** sind nicht isolierbar; sie unterliegen in Abhängigkeit von R und vom Solvens, aus dem umkristallisiert wird, 1,3-H-Verschiebungen zu den isomeren Hydrazonen **11** und **12**.



thermodynamisch stabileren Phosphans **8** liegen, daß ein spektroskopischer Nachweis von **9** nicht möglich ist. Für

Tabelle 1. Ausbeuten sowie physikalische und spektroskopische Eigenchaften von **4**, **6**, **10–12** (101.25 MHz- $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -NMR, 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR, 70 eV-MS). J-Werte in Hz.

**4:** 98%; Fp = 64–68°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 7.00 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 3.60; H-3), 6.10 (d,  $J(\text{H}-5,\text{H}-7)$  = 3.60; H-5), 3.35 ( $\psi$ d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 17.99; H-7, H-7');  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 128.1

**6a:** 61%; Fp = 162–163°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.63 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 43.7; H-2), 6.41 (s; H-4), 4.03 (s; H-6);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = -66.2; FD-MS:  $m/z$  606 ( $M^{\oplus}$  für  $^{52}\text{Cr}$ )

**6b:** 87%; Fp = 175–177°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.23 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 43.6; H-2), 6.43 (s; H-4), 4.19 (s; H-6);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = -111.8 (d,  $J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$  = 267.1); FD-MS:  $m/z$  736 ( $M^{\oplus}$  für  $^{182}\text{W}$ )

**10a:** 84%; Fp = 53–56°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.71 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 8.88; H-3), 6.32 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 1.39,  $J(\text{H}-5,\text{H}-7)$  = 1.30; H-5), 3.62 (br. s; H-7, H-7')

**10b:** 96%; Öl;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.71 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 9.17; H-3), 6.34 (d,  $J(\text{H}-5,\text{H}-7)$  = 1.25; H-5), 3.83 und 3.79 (jeweils dd,  $J(\text{H}-7,\text{H}-7')$  = 16.1,  $J(\text{P},\text{H})$  = 2.82,  $J(\text{P},\text{H})$  = 9.0; H-7, H-7');  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 80.2 ( $J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$  = 290.9)

**11b:** 65%; Fp = 147°C (gelbe Platten, aus MeOH);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.71 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 5.90,  $J(\text{H},\text{H}-8\text{a})$  = 3.70; NH), 7.15 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 50.5; H-3), 2.99 (ddd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 13.4,  $J(\text{H}-4,\text{H}-4')$  = 14.7,  $J(\text{H}-4,\text{H}-5)$  = 6.71; H-4(4')), 2.58 (dd,  $J(\text{H}-4',\text{H}-5)$  = 8.04,  $J(\text{P},\text{H})$  = 0; H-4'(4)), 6.40 (ddd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 3.28; H-5), 6.61 (s; H-7), 5.16 (m; H-8a);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 89.52 ( $J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$  = 227.50)

**12a:** 78%; Fp = 117–119°C (gelbe Nadeln aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.32 (br. s), 3.08 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 5.24; H-4), 3.05 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 7.23; H-4'), 4.33 ( $\psi$ t,  $J(\text{P},\text{H})$  = 11.10,  $J(\text{H}-3, \text{H}-3')$  = 12.56; H-3), 3.95 ( $\psi$ t,  $J(\text{P},\text{H})$  = 11.65; H-3'), 6.17 ( $\psi$  quint,  $J(\text{P},\text{H})$  = 5.82,  $J(\text{H}-5,\text{H}-4)$  = 7.28,  $J(\text{H}-5,\text{H}-4')$  = 7.28; H-5), 6.60 (s; H-7)

**12b:** 68%; Fp = 165°C (gelbe Nadeln);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6.31 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 10.1,  $J(\text{NH},\text{H}-3)$  = 2.63; NH), 4.09 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 10.7,  $J(\text{H}-3,\text{H}-3')$  = 12.66; H-3), 4.50 (ddd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 10.1,  $J(\text{NH},\text{H}-3')$  = 2.63; H-3'), 3.07 (ddd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 3.72,  $J(\text{H}-4,\text{H}-4')$  = 14.97,  $J(\text{H}-4,\text{H}-5)$  = 9.47; H-4), 3.19 (dd,  $J(\text{H}-4',\text{H}-5)$  = 5.37; H-4'), 6.17 (ddd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 5.45; H-5), 6.62 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 1.65; H-7);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 54.45 ( $J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$  = 240)

**12c:** 31%; Fp = 209–210°C;  $^1\text{H}$ -NMR: NH nicht beobachtbar, 4.76 (dq,  $J(\text{P},\text{H})$  = 6.93,  $J(\text{CH}_3,\text{H})$  = 6.86; H-3), 1.63 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 15.97;  $\text{CH}_3$ -3), 3.69 (ddq,  $J(\text{P},\text{H})$  = 14.6,  $J(\text{CH}_3,\text{H})$  = 7.20,  $J(\text{H}-4,\text{H}-5)$  = 4.59; H-4), 1.43 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 18.1;  $\text{CH}_3$ -4), 5.85 (dd,  $J(\text{P},\text{H})$  = 11.27; H-5), 6.42 (d,  $J(\text{P},\text{H})$  = 2.14; H-7)

Während aus **7b** beide Tautomere **11b** aus Methanol (Tabelle 1), **12b** aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether (Tabelle 1) erhalten wurden, sind aus **7a** und **7c** bislang nur die Hydrzone **12a** bzw. **12c** zugänglich (Tabelle 1). Neben den spektroskopischen Daten bestätigt auch das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von **11b**<sup>[5]</sup> (Abb. 1) die vorgeschlagene Struktur.

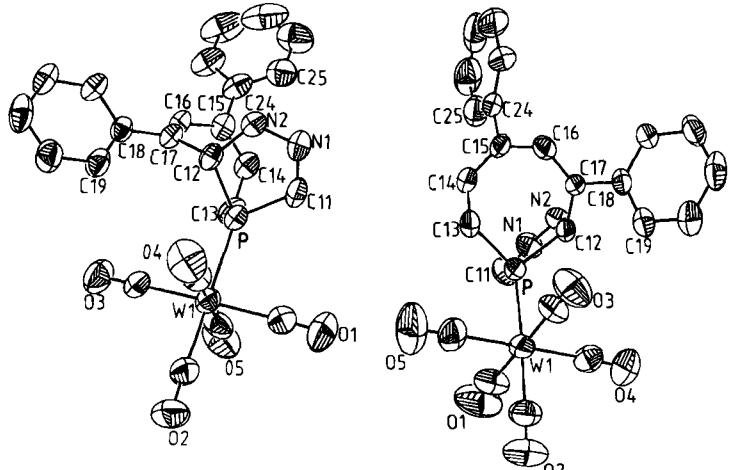
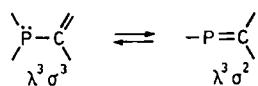


Abb. 1. Struktur von **11b** im Kristall (zwei Ansichten). Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: P-W1 2.492(2), P-C11 1.818(5), P-C12 1.863(7), P-C13 1.829(8), C11-N1 1.287(9), N1-N2 1.352(6), N2-C12 1.456(7), C11-P-C12 87.0(3), C11-P-C13 103.1(3), C12-P-C13 102.7(3).

Die disrotatorische, elektrocyclische Valenzisomerisierung **8**  $\rightleftharpoons$  **9** unterstreicht ähnlich wie die Cope-Umlagerungen von Phospha-1,5-hexadienen<sup>[6]</sup> und die elektrocyclische Isomerisierung von 1,4-Diphospha-1,3-butadienen in Diphosphacyclobutene<sup>[7]</sup>, daß die wechselseitige Umwand-

lung von  $\lambda^3\sigma^3$ - und  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor in pericyclischen Reaktionen möglich ist (Schema 2).



Schema 2.

Eingegangen am 5. Juni 1987 [Z 2287]

- [1] Siehe beispielsweise G. Maier, *Angew. Chem.* 79 (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 402.
- [2] Siehe beispielsweise C. Wentrup, *Adv. Heterocycl. Chem.* 28 (1981) 231.
- [3] G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 99 (1987) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 236.
- [4] G. Märkl, H. J. Beckh, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3475.
- [5] Kristalldaten von **1b**: Raumgruppe  $C_1\cdot P\bar{1}$  (2),  $a = 10.116(4)$ ,  $b = 16.133(7)$ ,  $c = 16.595(8)$  Å,  $\alpha = 116.12(4)$ ,  $\beta = 94.18(4)$ ,  $\gamma = 98.83(4)$ °,  $V = 2372.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{theor}} = 1.76$  g cm<sup>-3</sup>,  $F_{000} = 1208$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.57$  cm<sup>-1</sup>. Im vermessenen Bereich ( $h/0/14$ ,  $k -23/23$ ,  $l -23/23$ ;  $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ) 7313 vermessene Reflexe ( $\omega$ -Scans;  $J > 2\sigma(J)$ ), 6603 unabhängige ( $R_{\text{merge}} = 0.026$ ), Lp und Absorptionskorrektur (empirisch, sechs Reflexe ( $9.7^\circ \leq 2\theta \leq 36.6^\circ$ ),  $\psi$ -Scans), Transmissionsfaktoren: min. 0.75, max. 1.0,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å), Graphit-Monochromator, AED-II-Siemens-Stoe. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst; Restelektronendichte: max. 0.86, min. -0.77 e/Å<sup>3</sup>; es befinden sich zwei unabhängige Moleküle in der triklinen Zelle;  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.030$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52487, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 91 (1979) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 873; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *ibid.* 93 (1981) 771 bzw. 20 (1981) 731.
- [7] R. Appel, V. Barth, F. Knoll, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.

### Eine $C_{sp^3}$ -gebundene Methylgruppe in ekiptischer Konformation; experimenteller und theoretischer Nachweis von C—H···O-Wasserstoffbrücken\*\*

Von Paul Seiler, Gary R. Weisman\*, Eric D. Glendening, Frank Weinhold\*, Van B. Johnson und Jack D. Dunitz\*

Obwohl die Methylkonformationen in tausenden kristallinen Verbindungen durch Röntgenstruktur- und Neutronenbeugungsanalysen bestimmt worden sind, kennen wir nicht ein einziges Beispiel für eine ekiptische Anordnung entlang einer  $C_{sp^3}$ —CH<sub>3</sub>-Bindung (im Gegensatz zu C<sub>sp<sup>3</sup></sub>—CH<sub>3</sub>-Bindungen, bei denen die ekiptische Stellung einer C—H-Bindung zur C=X-Bindung – wie bei Propen<sup>[1]</sup>, Acetaldehyd<sup>[2]</sup> und zahlreichen anderen Beispielen – die Regel ist). Wir berichten hier über eine nahezu ekiptisch orientierte Methylgruppe im tricyclischen Orthoamid **1a**, die durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse seines kristallinen Trihydrats<sup>[3]</sup> nachgewiesen wurde; alle H-Posi-

[\*] Prof. Dr. J. D. Dunitz, P. Seiler  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. G. R. Weisman, Dr. V. B. Johnson  
Department of Chemistry  
University of New Hampshire  
Durham, NH 03824 (USA)

Prof. F. Weinhold, E. D. Glendening  
Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry  
University of Wisconsin, Madison  
Madison, WI 53706 (USA)

[\*\*] G. R. W. dankt für die Förderung durch den Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society). Teile dieser Arbeit wurden an einer Cray-X-MP (San Diego Supercomputer Center) ausgeführt und von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. T. Laube für seine Hilfe bei der Herstellung des wasserfreien Materials.



tionen konnten eindeutig bestimmt werden. Das tricyclische Orthoamid (Abb. 1) hat all-trans-Konfiguration und befindet sich auf einer kristallographischen dreizähligen Achse; die drei freien N-Elektronenpaare sind antiperiplanar (app) zur C—CH<sub>3</sub>-Bindung (die C—C-Bindung ist auf 1.561(1) Å verlängert). Zu unserer Überraschung beträgt der Torsionswinkel N-C-C-H nur 8.0(9)°. N und H stehen also nahezu ekiptisch zueinander.

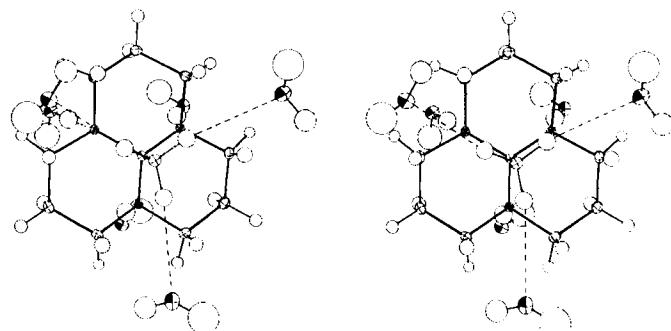


Abb. 1. Stereobild des Orthoamid-Trihydrats in der kubischen Kristallmodifikation mit Wasserstoffbrücken zwischen drei Wassermolekülen und den Stickstoffatomen (unten) sowie drei Wassermolekülen und den Wasserstoffatomen der Methylgruppe (oben, gestrichelte Linien). Die Atome sind als Ellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) dargestellt (Wasserstoffatome als Kugeln).

Im Kristall ist jedes N-Atom an einer Wasserstoffbrückenbindung zu einem Wassermolekül beteiligt (N···O 2.855 Å; N···H—O-Winkel 162°). Die Wassermoleküle bilden zusätzliche Wasserstoffbrücken untereinander und zwar so, daß die beiden Triaden, die durch das kristallographische Inversionszentrum miteinander verbunden sind, einen sesselförmigen (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>-Ring mit O···O-Abständen von 2.770 Å und O—H···O-Winkeln von 171° bilden<sup>[4]</sup>. Auf der Seite des tricyclischen Orthoamids, die von den freien N-Elektronenpaaren abgewandt ist, weist jede C—H-Bindung der Methylgruppe in etwa auf ein Sauerstoffatom der benachbarten Triade (H···O 2.67 Å, C—H···O-Winkel 170°). Wenn man berücksichtigt, daß röntgenographisch ermittelte C—H-Abstände von ca. 1.0 Å prinzipiell zu klein sind, und eine entsprechende Korrektur vornimmt, verringert sich der fragliche H···O-Abstand um ungefähr 0.1 Å. Obwohl der korrigierte Abstand für eine C—H···O-Wasserstoffbrücke immer noch etwas lang ist<sup>[7]</sup>, ist die nahezu lineare Anordnung doch höchst suggestiv. Zudem beträgt der N—C—C···O-Torsionswinkel nur 0.6°, der N—C—C—H-Torsionswinkel dagegen 8.0°. Alle diese Beobachtungen legen nahe, daß die ungewöhnliche Methylkonformation größtenteils durch die C—H···O-Wasserstoffbrücken verursacht wird.

Im übrigen haben wir eindeutige Anhaltspunkte dafür, daß die ekiptische Stellung der Methylgruppe kein eigentliches Merkmal dieses Moleküls ist. Nach großen Anstrengungen konnten wir einen einzigen Einkristall der wasserfreien Verbindung erhalten und seine Struktur wiederum bei 81 K bestimmen (Abb. 2)<sup>[8]</sup>. Hier enthält die asymmetrische Einheit im Kristall zwei unabhängige Moleküle des tricyclischen Orthoamids. Eines hat die gleiche all-trans-Konfiguration wie das Trihydrat, das andere die