

wir für die Benzylierung von **1** ein Verhältnis von 1:9 bestimmt.

Marzilli et al.^[2] erklärten die selektive N-7-Alkylierung damit, daß bei der Bildung des intermediären Purincobaloxim-Komplexes eine N-9-Co-Koordination bevorzugt ist. Diese konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von Bis(dimethylglyoximato)(tributylphosphan)(xanthinato)cobalt(III) eindeutig nachgewiesen werden.^[2] Die Bevorzugung der Koordination an N-9 (gegenüber der an N-7) wurde mit einer sterischen Abschirmung von N-7 durch das O-6-Atom erklärt. Die Verbrennungsanalyse des aus der Reaktion von 6-Chlorpurin mit **3c** isolierten kristallinen Produkts bestätigt die Bildung eines 1:1-Komplexes. Das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung^[8] dieses Komplexes (Abb. 1) untermauert die Hypothese von Marzilli et al.^[2], daß der C-6-Substituent die Bindung des Cobalts zu N-7 verhindert.

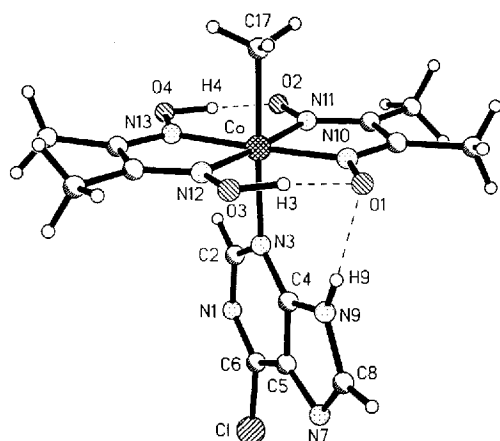


Abb. 1. Struktur des Methylcobaloxim-Komplexes von **1** im Kristall.

In diesem Fall liegt jedoch keine Koordination zum Purin-N-9-Atom vor, sondern eine zum N-3-Atom. Der Komplex enthält eine intramolekulare N-H...O Wasserstoffbrückenbindung vom Purin-N-9 zum Dimethylglyoximato-O-1. Diese indirekte Abschirmung von N-9 dürfte, sofern diese Struktur auch in Acetonitril vorliegt, verhindern, daß die Alkylierung an N-9 stattfindet. Der Alkylierungsschritt könnte entweder über einen direkten Angriff an N-7 (Bildung eines Intermediates, von dem dann das N-9-Proton abgespalten wird) oder über eine Deprotonierung an N-9 mit anschließendem Angriff des Alkylierungsreagens verlaufen. Die letztgenannte Möglichkeit wird durch die Beobachtung unterstützt, daß ohne Kaliumcarbonat im Reaktionsgemisch von **1**, **3c** und Benzylbromid in Acetonitril weder **4a** noch **6a** gebildet werden (die Anwesenheit einer Base ist für Alkylierungen ohne Aqua(methyl)cobaloxim **3c** von Vorteil; ohne **3c** wird das Chlorpurin nicht umgesetzt).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von **3c** (500 mg, 1.55 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (10 mL) werden unter Lichtausschluß **1** oder **2** (1.55 mmol) unter heftigem Rühren hinzugegeben. Es bildet sich sofort ein oranger Niederschlag. Nach Zugabe von wasserfreiem Acetonitril und K_2CO_3 (214 mg, 1.55 mmol) wird die Reaktionsmischung 30 min gerührt. Nach Addition des Alkylierungsreagens (1.55 mmol) wird das Gemisch so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis dünn-schichtchromatographisch (DC) kein Chlorpurin mehr nachzuweisen ist (1–4 d). Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt und mit 4 M wäßriger Natriumhydroxidlösung (20 mL) [Reaktionen mit 6-Chlorpurin] oder Wasser (20 mL) [Reaktionen mit 2,6-Dichlorpurin] hydrolysiert. Das Produkt wird mit Dichlormethan (3×30 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt über Kieselgel mit Ethylacetat als Elutionsmittel chromatographiert. Die Produkte sind DC- und 1H -NMR-spektroskopisch rein, ana-

lysenreine Produkte werden durch Umkristallisation als weiße kristalline Materialien erhalten.

Eingegangen am 24. Mai 1993 [Z 6102]

- [1] R. C. Moschel, M. G. McDougall, M. E. Doan, L. Stine, A. E. Pegg, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4486.
- [2] L. G. Marzilli, L. A. Epps, T. Sorrell, T. J. Kistenmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3351.
- [3] G. Costa, G. Tazher, A. Puxeddu, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 45.
- [4] G. N. Schrauzer, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 61.
- [5] B. T. Golding, T. J. Kemp, P. J. Sellars, E. Nocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1266.
- [6] K. L. Brown, D. Lyles, M. Pencovici, R. G. Kallen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7338.
- [7] J. A. Montgomery, C. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 630.
- [8] $C_{14}H_{20}ClCoN_9O_4$, $M_r = 458.76$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.115(4)$, $b = 7.570(2)$, $c = 15.168(4)$ Å, $\beta = 93.97(5)^\circ$, $V = 1845.9(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.651$ g cm⁻³, $F(000) = 944$, $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 1.116$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und verfeinert nach F^2 ; alle 3206 unabhängigen Reflexe (bei 160 K mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer ($2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$) vermessen) wurden verwendet, alle Nicht-H-Atompositionen wurden mit anisotropen Parametern verfeinert, die isotropen Wasserstoffatome wurden auf berechnete Positionen in die Verfeinerung mit einbezogen; $\omega R_2 = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum \omega(F_o^2)^2]^{1/2} = 0.1310$, Standard-R-Wert [nach F -Werten für 2738 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$] = 0.0333, S (nach F^2) = 1.087 für 264 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Monoklines und triklines Tetraisopropyl-*para*-phenylendiamin: Wie strukturbestimmend sind n_N/π -Wechselwirkungen? **

Von Hans Bock*, Ilka Göbel, Christian Näther,
Zdenek Havlas, Angelo Gavezzotti und Guiseppa Filippini
Professor Robert Corriu gewidmet

Die Strukturen polymorpher Konformationen derselben Verbindung liefern vielfältige Informationen über schwache Wechselwirkungen in und zwischen organischen Molekülen^[1]. Wir berichten hier über die unerwartet entdeckten, monoklinen und triklinen Kristalle von Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin^[2], welche verschiedenartige Konformere mit und ohne n_N/π -Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren n_N und dem Benzol- π -System enthalten (Abb. 1 Mitte: Diederwinkel $\omega(C_2N-C_6) = 28$ oder 74°)^[3, 4].

Die Molekülstrukturen (Abb. 1 oben und Mitte) zeigen, daß im monoklin kristallisierenden Konformer die Achsen der N-Elektronenpaare aus denen des π -Systems senkrecht zur Sechsebene um Diederwinkel von jeweils 28° ausgelenkt sind; daher $[\cos^2(28^\circ) = 0.78]$ wird eine etwa zehnfach stärkere n_N/π -Delokalisation als im triklin kristallisierenden

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. I. Göbel, Dipl.-Chem. C. Näther
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS-Praha (Tschechische Republik)

Prof. Dr. A. Gavezzotti, Dr. G. Filippini
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Via Golgi, I-20133 Milano (Italien)

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle sowie Wechselwirkungen in Kristallen, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 29. Mitteilung: Lit. [4].

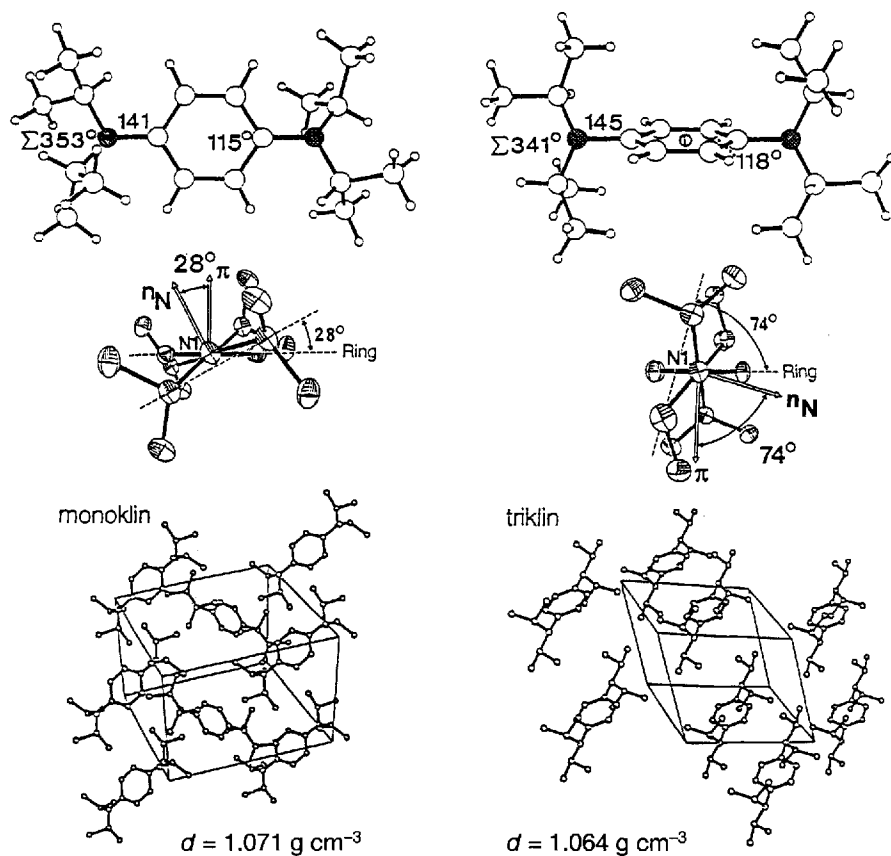


Abb. 1. Oben und Mitte: Molekülstrukturen der Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin-Konformere mit Gerüstsymmetrien C_1 und C_1 in Seiten- und Achsenansicht (50 % thermische Ellipsoide) [3]. Signifikante Unterschiede zwischen den monoklinen und triklinen Konformeren (Bindungslängen in pm, Winkel in °): Diederwinkel $\omega(C_2N-C_6)$ 28/74, d_{CN} 141/145, $\alpha_{ipso}(\text{Ring})$ 115/118 und Winkelsumme $\Sigma \angle \text{CNC}$ 353/341. Unten: Gitterpackungen in den polymorphen monoklinen ($P2_1/c$, Einheitszelle mit $Z = 4$ in z -Richtung) [3a] und triklinen Modifikationen ($P1$, Einheitszelle mit $Z = 1$ in x -Richtung und Anordnung des Moleküls um ein kristallographisches Inversionszentrum) [3b].

Konformer mit Diederwinkeln von 74° [$\cos^2(74^\circ) = 0.08$] ermöglicht. Die durch die Gitterpackung (Abb. 1 unten) erzeugten Effekte der Diisopropylamino-Donorsubstituenten führen zu signifikanten Strukturänderungen: die NC_3 -Pyramiden werden um 14° auf 353° eingeebnet, die NC_{Ring} -Bindungen um 4 pm auf 141 pm verkürzt und die *ipso*-Winkel an den substituierten Ringzentren um 3° auf 115° verringert^[5, 6].

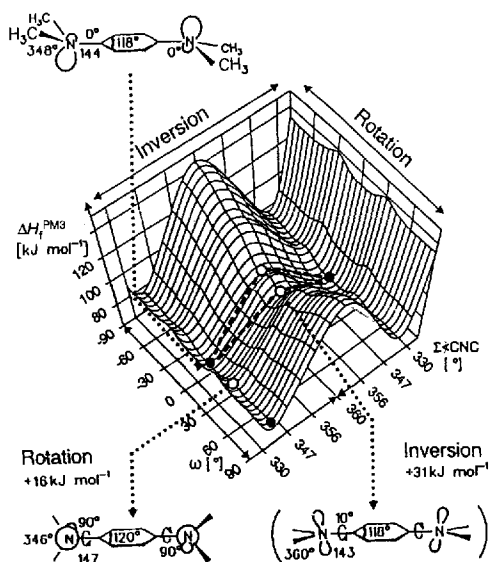
Die Moleküldynamik ist zunächst für das räumlich noch nicht überfüllte Tetramethyl-Derivat durch PM3-Enthalpiehyperflächen-Berechnungen (Schema 1) angenähert wor-

den: Unter der Annahme ungekoppelter Rotation und Inversion sollte die Rotation mit einer Barriere von nur 16 kJ mol^{-1} begünstigt und daher bei Raumtemperatur aktiviert sein (○ in Schema 1: Übergangszustände).

Die Enthalpiehyperfläche für das Tetramethyl-Derivat (Schema 1) gibt die für die Tetraisopropyl-Konformere aufgefundenen Strukturunterschiede (Abb. 1 oben und Mitte) im Trend wieder: Die bei Verringerung des Diederwinkels $\omega = 90^\circ \rightarrow 0^\circ$ einsetzende n_N/π -Delokalisation flacht die NC_3 -Pyramiden ab, verkürzt die NC_{Ring} -Bindungen und verringert die *ipso*-Ringwinkel.

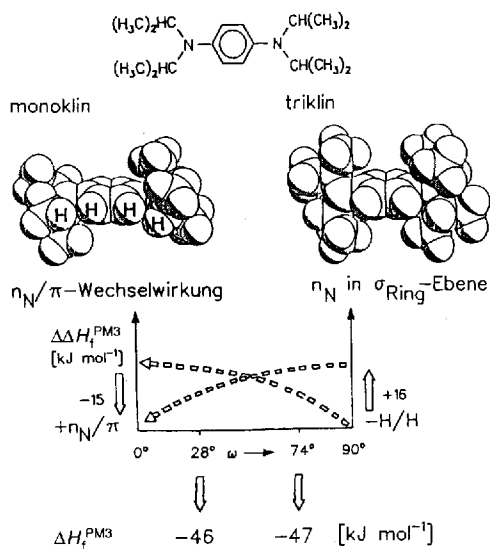
In Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin ist nach analogen PM3-Berechnungen eine vollständige Rotation der voluminösen $[(H_3C)_2HC]_2N$ -Substituenten um die NC_{Ring} -Bindungen wegen deren Überlappung mit den *ortho*-Ringwasserstoffatomen (van-der-Waals-Radius $r_{H^{\text{vdW}}} \approx 120 \text{ pm}^{(6)}$) ohne Verformung der Isopropyl-Gruppen nicht mehr möglich. Diese Verformung ist jeweils geometrie-optimiert berechenbar. Die Analyse der Wellenfunktionen für die resultierende Konformeren-Schar^[7] ergibt, daß die maximal mögliche Stabilisierung von etwa -15 kJ mol^{-1} durch n_N/π -Delokalisation bei einem Diederwinkel $\omega = 0^\circ$ mit zunehmender Verdrehung $\omega \rightarrow 90^\circ$ durch vierfache H/H-Abstoßung von insgesamt bis zu $+16 \text{ kJ mol}^{-1}$ kompensiert wird (Schema 2). Hiermit übereinstimmend werden ausgehend von den experimentellen Molekülstrukturdaten für die so unterschiedlichen, monoklin und triklin kristallisierenden Konformere von Tetraisopropyl-*p*-phenylendiamin (Abb. 1) nahezu gleiche Bildungsenthalpien $\Delta H_f^{\text{PM3}} = -46$ und -47 kJ mol^{-1} berechnet (Schema 2).

Die repulsiven H/H-Wechselwirkungen sind mit den Kristallstrukturdaten der beiden Polymorphe (Abb. 1 oben und Mitte) im Einklang: In der monoklinen Modifikation betragen die kürzesten intramolekularen H...H-Abstände nur 200 und 221 pm (restliche $> 323 \text{ pm}$), in der triklinen dage-



Schema 1.

gen 254 und 296 pm (restliche > 359 pm). Die nahezu gleichen Bildungsenthalpien ΔH_f^{PM3} (Schema 2) sind zugleich eine wichtige Vorbedingung für die Kristallisation polymorpher Modifikationen, deren Gitterenergien sich meist nur um Beträge von $\leq 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterscheiden^[1a, b, f].



Schema 2.

Die Gitterenergien nicht fehlgeordneter polymorpher Modifikationen lassen sich nach einer oft bewährten empirischen Regel^[1, 8] mit deren kristallographisch ermittelten Dichten korrelieren. Danach sollten die durch Sublimation erhaltenen monoklinen Kristalle mit $d = 1.071 \text{ g cm}^{-3}$ ^[3a] eine negativere Gitterenergie aufweisen als die aus Petroether-Lösung kristallisierten triklinen mit $d = 1.064 \text{ g cm}^{-3}$ ^[3b]. Im monoklinen Kristall sind die n_N/π -wechselwirkenden Konformere mit kürzesten $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abständen von 242 pm kreuzweise gepackt (Abb. 1 unten links), dagegen finden sich die n_N/σ -eingeebneten im triklinen Kristall senkrecht zu den gleichsinnig ausgerichteten Moleküllängsachsen mit kürzesten intermolekularen $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abständen von 240 pm gestapelt (Abb. 1 unten rechts). Da ihr Dichteunterschied mit 0.7% an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt, sind zusätzlich Gesamt-Gitterenergien nach der Atom/Atom-Potential-Näherung^[9a] mit einem kürzlich an einer umfangreichen Datensammlung organischer Molekulkristalle optimierten Parameter-Satz^[9b] berechnet worden; dabei wurden die kristallographisch bestimmten Torsionswinkel zugrunde gelegt und in einer zusätzlichen Rechnung alle Methylgruppen-Diederwinkel gleich dem Idealwert von 60° gesetzt^[10]. Für die beiden Modifikationen von Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin resultieren jeweils zwei Gitter(sublimations)energien von -111.5 sowie $-114.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (monoklin) und -108.8 sowie $-109.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (triklin). Diese Werte stützen die aus der (geringen) Dichtedifferenz gefolgerte Annahme, daß die monokline Modifikation unabhängig von den gewählten Methylgruppen-Torsionswinkeln jeweils die thermodynamisch stabilere sein sollte.

Die monoklinen Kristalle sind durch langsame, etwa einwöchige Vakuumsublimation aus der Schmelze erhalten worden^[3a], die triklinen kristallisieren „blitzartig“ in wenigen Minuten aus einer gesättigten Petroether-Lösung. Das PE-spektroskopische Bandenmuster bei niedrigen Ionisierungsenergien^[2] und seine Korrelierbarkeit mit den superponierten PM3-Eigenwertsequenzen für die beiden Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin-Konformere mit fast gleichen PM3-Bildungsenthalpien (Schema 2) legt für die Gasphase sowie auch für die Lösung bei Raumtemperatur Rotameren-Gemische nahe. Die thermodynamisch begründete Ostwald-Stufenregel^[11] wäre somit, sofern Oberflächeneffekte bei der Züchtung der monoklinen Kristalle durch Vakuumsublimation ausgeschlossen werden können, durch eine kinetische Komponente zu ergänzen: Die nach Dichte und Gitterenergie-Berechnung stabilere monokline Modifikation müßte durch langsame Kristallisation aus dem Rotameren-Gleichgewicht in der Gasphase entstanden sein, die geringfügig ungünstigere triklone durch ein möglicherweise kinetisch kontrolliertes rasches Wachstum aus Lösung. Diese spekulative Annahme verdeutlicht weiterhin die delicate energetische Balance, welche durch Kristallisation in verschiedenen lokalen Gesamtenergie-Minima die unerwartete Isolierung^[2] der beiden so verschiedenartigen Konformeren von Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin ermöglicht.

Eingegangen am 13. Februar,
ergänzte Fassung am 31. Juli 1993 [Z 5869]

- [1] Zusammenfassungen: vgl. a) J. Bernstein, (Conformational Polymorphism) in *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 471–517 mit 146 Literaturhinweisen; b) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering (Mater. Sci. Monogr. 1989, 54)*, Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 285–301; c) J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, 1979, S. 321 f. Weitere ausgewählte Literatur: d) M. Egli, J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 1986, 69, 255; sieben Konformere von 1-Dimethylamino-8-nitronaphthalin in drei polymorphen Modifikationen; e) I. Bar, J. Bernstein, *Tetrahedron* 1987, 43, 1299, zit. Lit. (poly- und isomorphe *p*-substituierte Benzylidenaniline); f) J. Bernstein, J. A. R. P. Sarma, A. Gavezotti, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 174, 361 (Gitterenergie-Berechnungen für monokline und orthorhombische Modifikationen von Benzol, Naphthalin und Anthracen); g) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* 1985, 229, 23 (stabilisierende Wechselwirkungen zwischen ungesättigten Ringen in Proteinen).
- [2] I. Göbel, Dissertation, Universität Frankfurt, 1993, enthält alle Details der durchgeführten Untersuchungen: Tetraisopropyl-*p*-phenyldiamin wird durch Erhitzen von *p*-Phenyldiamin mit 2,2-Dimethoxypropan in dreifachem Überschuß in Aceton/Essigsäure in Gegenwart eines $\text{Pt}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontaktes unter 100 bar H_2 -Druck im Autoklaven hergestellt (A. Gaydash, J. T. Arrigo, US-A 3234281, 1966; *Chem. Abstr.* 1966, 64, 11125h). Fraktionierende Destillation bei 10^{-2} mbar liefert in etwa 20% Ausb. ein gelbes Öl, aus dem bei 277 K ein farhloser Feststoff mit Schmp. 308 K kristallisiert; korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3 , TMS) $\delta = 1.09\text{--}1.20$ (d, 24H), $3.4\text{--}3.9$ (m, 4H); $m/e = 276$ (M^+), 261 ($M^+ - \text{CH}_3$), 246 ($M^+ - 2\text{CH}_3$), 233 ($M^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 218 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 203 ($M^+ - 2\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Kristallzüchtung: 200 mg werden in 5 mL Petroether bei RT gelöst, dieser bei RT und 10^{-2} mbar bis zur beginnenden Kristallisation abgezogen und die ölige Lösung im Kühlschrank bei 277 K aufbewahrt. Bei überstehendem Petroether kristallisiert die triklone Modifikation, bei weitestgehendem Entfernen des Lösungsmittels an der Glaswand die monokline Modifikation. Diese wird aber besser durch Sublimation bei 10^{-2} mbar aus einer Schmelze der triklinen Modifikation an eine kühlere Glaswand erhalten: Alle kristallinen Produkte sind jeweils durch röntgenographische Bestimmung der Elementarzelle charakterisiert worden; die unerwartete Entdeckung der polymorphen Modifikationen erfolgte bei der Auswahl von Kristallen mit optimalen Reflexprofilen aus verschiedenen Kristallansätzen. Differential-Scanning-Calorimetry-Untersuchungen der polymorphen Modifikationen durch langsames Erwärmen mit 1 K min^{-1} einer auf 110 K gekühlten Schmelze auf 320 K lieferten keinen Hinweis auf Festphasenumwandlungen. PE-spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase (vgl. [4]) zeigen zwischen 6 und 9.4 eV zwei breite Ionisierungsbanden, von denen die Intensität der ersten beginnend bei 6.6 eV bis zum Maximum bei 7.83 eV langsam zunimmt und bis 8.1 eV steil abfällt, während die der zweiten von hier aus bis zu einem Doppelpmaximum bei 8.64 und 8.92 eV steil ansteigt und bis etwa 9.6 eV langsam sinkt. Bandenanalyse gestützt auf MNDO-Eigenwert-Korrelationen legt eine Zuordnung (n_N/π , π_c) $< \pi_a$ $< (\pi_c, n_N)$ nahe und wäre mit verschiedenen großen Anteilen der doppelt verdrehten (Diederwinkel $\omega(\text{C}_2\text{N}-\text{C}_6 \approx 80^\circ$, $\Delta E_{1,2} \approx 0.8 \text{ eV}$), der einfach verdrehten ($\omega_1 \approx 80^\circ$, $\omega_2 \approx 10^\circ$, $\Delta E_{1,2} \approx 2 \text{ eV}$) und der eingeebneten ($\omega \approx 10^\circ$, $\Delta E_{1,2} \approx 2.9 \text{ eV}$) Konformere im Gemisch aller in Einklang.
- [3] Kristallstrukturen $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2$ (276.46). a) Monokline Modifikation: $a = 1014.8(1)$, $b = 1236.9(1)$, $c = 1415.4(1) \text{ pm}$, $\beta = 105.18(1)^\circ$, $V = 1714.62 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (150 K), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.071 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$, monoklin,

Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 5988 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$, davon 3502 unabhängig und 2619 mit $I > 1\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0238$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $R = 0.0474$, $R_w = 0.0435$ für 310 Parameter, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0003 F^2)$, GOF = 4.616, Shift/Error < 0.001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte: $+0.23/-0.21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Alle C- und N-Atome anisotrop verfeinert, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. b) Trikline Modifikation: $a = 698.2(2)$, $b = 746.3(2)$, $c = 970.5(4) \text{ pm}$, $\alpha = 70.77(2)^\circ$, $\beta = 87.25(2)^\circ$, $\gamma = 65.35(2)^\circ$, $V = 431.58 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (150 K), $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.064 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 2550 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$, davon 1983 unabhängig und 1950 mit $I > 0.5\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0143$. Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-Plus), $R = 0.0432$, $R_w = 0.0451$ für 156 Parameter, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00002 F^2)$, GOF = 4.93, Shift/Error < 0.001, Extinktionskorrektur, Restelektronendichte: $+0.27/-0.21 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Alle C- und N-Atome anisotrop, alle H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Das Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57768, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

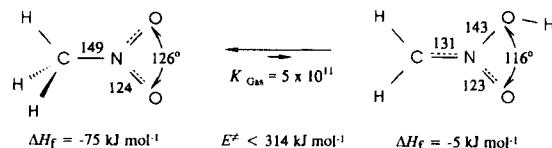
- [4] Weitere Untersuchungen über Konformere von *p*-Phenylendiamin-Derivaten, welche wie die Benzylidenaniline [1a, c] zwei energetisch bevorzugte Rotationsfreiheitsgrade um die beiden NC_{Ring} -Bindungen aufweisen, betreffen u.a. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)- und Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylendiamin (H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; *Chem. Ber.*, im Druck). Das tetrasubstituierte Molekül kann in Etherlösung im Gegensatz zur üblichen Oxidation zum Wursters-Blau-Radikalkation zum ebenfalls blauen Radikalanion (!) reduziert werden (F. Gerson, U. Krynitz, H. Bock, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 767). Dieser überraschende Befund läßt sich anhand der verschiedenartigen PE-spektroskopischen Bandenmuster bei niedrigeren Ionisierungsenergien und ihrer Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit den Eigenwerten aus geometrie-optimierten AM1-Berechnungen damit erklären, daß das disubstituierte Derivat ein angenähert planares Gerüst $\text{SiN-C}_6\text{H}_4\text{-NSi}$ und das tetrasubstituierte dagegen Diederwinkel $\omega(\text{Si}_2\text{N-C}_6) \approx 90^\circ$ aufweisen sollte. Einkristallstrukturen bestätigen die Gasphasenbefunde: Im Gegensatz zum nahezu planaren *N,N'*-disubstituierten Derivat bewirkt die räumliche Überfüllung durch vier voluminöse $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten, daß die H/H-Abstoßungen durch die *ortho*-Ringwasserstoffatome die stabilisierenden n_{N}/π -Wechselwirkungen übertreffen, so daß ein Diederwinkel $\omega(\text{Si}_2\text{N-C}_6) = 83^\circ$ resultiert.
- [5] Vgl. z.B. a) M. Kaftory, *Acyclic Organonitrogen Stereodyn.* **1992**, 263 oder b) A. Domenicano, A. Vacic, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1382; A. Hoekstra, A. Vos, *ibid.* **1975**, *31*, 1716, 1722.
- [6] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 565–595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550–581, zit. Lit.
- [7] Die PM3-Hyperflächen-Berechnungen (J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209, 221) sind jeweils ausgehend von den ermittelten Strukturdaten [3] und teils geometrie-optimiert (Tetramethyl-Derivat) mit der Programmversion MOPAC 6.0/QCPE Nr. 455 auf der IBM-RISC-6000/320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Zusätzliche Daten (vgl. Schema 1): Inversionsübergangszustand $\Delta H_i^{\text{PM3}} = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{CN}} = 147 \text{ pm}$, $d_{\text{CC}} = 138, 140 \text{ pm}$, $\angle \text{CCC} = 121^\circ$; Konformer ($\omega = 0^\circ$) $\Delta H_i^{\text{PM3}} = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{CN}} = 148 \text{ pm}$, $d_{\text{CC}} = 139, 140 \text{ pm}$, $\angle \text{CCC} = 121^\circ$; Konformer ($\omega = 90^\circ$) $\Delta H_i^{\text{PM3}} = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$, $d_{\text{CN}} = 149 \text{ pm}$, $d_{\text{CC}} = 139, 140 \text{ pm}$, $\angle \text{CCC} = 120^\circ$. Abschätzung der H/H-Abstoßung zwischen Isopropylgruppen und H_{ortho} (vgl. Schema 2): $\Delta\Delta H_i^{\text{PM3}} (\text{kJ mol}^{-1})/d_{\text{H-H}} (\text{pm})$: 0/277, 1/250, 2.5/222, 6/195, 9.5/170, 22/149, 36/135.
- [8] Vgl. beispielsweise I. Bar, J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 243, zit. Lit.
- [9] a) Zusammenfassung: A. J. Pertsin, A. I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method*, Springer, Berlin, **1987**; b) G. Filippini, A. Gavezotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, *49*, im Druck (optimierter Parameter-Satz für Atom/Atom-Potential-Näherungsberechnungen für Kristallgitter-(sublimations)energien).
- [10] Die H-Positionen sind durch CH-Abstände von 108 pm und teilweise durch Einsetzen von 60° -Torsionswinkeln für alle Methylgruppen readjustiert worden. Das Potential ist ausschließlich intermolekular definiert und enthält keine intramolekularen Korrekturen. Zusätzliche Gitterschwingungs-Berechnungen ergaben im Erwartungsbereich liegende Frequenzen.
- [11] Vgl. die Zusammenfassung N. N. Sirota, *Cryst. Res. Technol.* **1987**, *22*, 1343–1381.

aci*-Nitrodiphenylmethan: ein über Wasserstoffbrücken verknüpftes Dimer *

Von Hans Bock*, Rüdiger Dienelt, Holger Schödel, Zdenek Havlas, Eberhardt Herdtweck und Wolfgang A. Herrmann

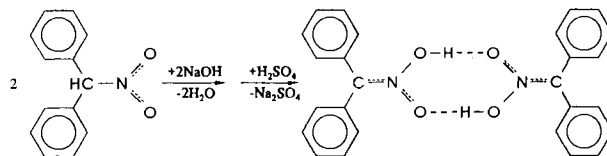
Professor Helmut Schwarz zum 50. Geburtstag gewidmet

Im März dieses Jahres ist zusammenfassend über die Nitro \rightleftharpoons *aci*-Nitro-Tautomerie am Prototyp Nitromethan berichtet worden^[2], für welche hochkorrelierte Berechnungen die in Schema 1 gezeigten Voraussagen liefern. Sie stimmen mit bekannten experimentellen Daten^[2] weitgehend überein.



Schema 1.

Beim thermisch verbotenen [1,3]H-Transfer mit prohibitiv hoher Barriere E^\ddagger , für den sich aus der Bildungsenthalpie-Differenz $\Delta\Delta H_f \approx 70 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine Gasphasen-Gleichgewichtskonstante von $5 \cdot 10^{11}$ zugunsten des danach extrem bevorzugten Nitro-Tautomers abschätzen läßt^[2], sollte sich vor allem die CN-Bindung verkürzen und der ONO-Winkel verringern. Die mögliche Wasserstoffbrücken-Aggregation wurde nicht berücksichtigt, und eine Recherche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre weist als einzige bekannte Strukturen kovalenter *aci*-Nitromethan-Derivate die der Verbindungen mit C-Phenyl- und C,C-Diphenyl-*O*-(*tert*-butyl)dimethylsilyl-Gruppen aus^[3]. Wir berichten hier über die Kristallzüchtung^[4] der aus Diphenylnitromethan nach Schema 2 synthetisierten und durch Strukturbestimmungen bei 163 sowie 238 K^[5] charakterisierten Titelverbindung (Abb. 1).



Schema 2.

Die *aci*-Nitrodiphenylmethan-Dimere sind im Kristallgitter augenfällig perfekt gepackt (Abb. 1 oben). Hierfür ist die Sessel-Konformation des Wasserstoffbrücken-Achtringes $\text{N}(\text{OHO})_2\text{N}$ günstig, dessen Knickwinkel durch die O-Zentren der planaren Nitrogruppen jeweils 40° betragen. Sie

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. R. Dienelt, Dipl.-Chem. H. Schödel

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingova Nam 2, CS-Praha (Tschechische Republik)

Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. E. Herdtweck
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching

[**] Wechselwirkungen in Molekulkristallen, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert. – 32. Mitteilung: Lit. [1].