

- [26] H. Stoll, M. Dolg, H. Preuss, *Pseudopotential Parameters and Basis Sets*, Internal Report, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1997, zit. Lit.
- [27] Die korrelationskonsistenten Basissätze können aus dem Internet (<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/>) bezogen werden.
- [28] R. Wesendrup, L. Kloo, P. Schwerdtfeger, *Int. J. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [29] *Gaussian 98* (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1998.
- [30] *ACESII*, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. L. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, H. Sekino, R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, 1995.
- [31] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 1985, 19, 553.
- [32] R. Wesendrup, M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* 1999, 60, R3347.
- [33] *MOLCAS3*, K. Andersson, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, V. Kellö, J. Noga, M. Urban, P.-O. Widmark, Lund (Schweden), 1994.
- [34] Ionisierungsenergien: S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, Januar 1994. Polarisierbarkeiten: Au/Au<sup>+</sup>: P. Neogrady, V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 63, 557; Ba: H. L. Schwartz, T. M. Miller, B. Bederson, *Phys. Rev. A* 1974, 10, 1924; Hg: D. Goebel, U. Hohm, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 7710.

## Die Schmelzpunktalternanz der $\alpha,\omega$ -Alkandiole und $\alpha,\omega$ -Alkandiamine: ein Wechselspiel zwischen Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen\*\*

Venkat R. Thalladi, Roland Boese\* und Hans-Christoph Weiss

Professor Paul Rademacher zum 60. Geburtstag gewidmet

Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen existieren in allen biologischen Systemen, seien es Lipide, Proteine oder Nucleinsäuren.<sup>[1]</sup> Das Wechselspiel zwischen diesen beiden Arten intermolekularer Wechselwirkungen ist zwar offensichtlich, jedoch aufgrund ihrer eigenen Komplexität schwer zu unterscheiden und zu untersuchen.

[\*] Prof. Dr. R. Boese, Dr. V. R. Thalladi, Dipl.-Chem. H.-C. Weiss  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität-GH Essen  
Universitätsstraße 5–7, 45117 Essen (Deutschland)  
Fax: (+49) 201-1832535  
E-mail: boese@structchem.uni-essen.de

[\*\*] Die Schmelzpunktalternanz in *n*-Alkanen und Derivaten, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. V.R.T. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdocstipendium. – 1. Mitteilung: Lit. [6].

Das Verständnis solcher gegenseitiger Beeinflussungen hat eine wesentliche Bedeutung für biologische und materielle Phänomene.<sup>[2]</sup> Wir beschreiben hier die Strukturdetails von  $\alpha,\omega$ -Alkandiole und  $\alpha,\omega$ -Alkandiaminen (folgend Diole und Diamine genannt), die durch Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophobe Wechselwirkungen gekennzeichnet sind. Diese Systeme repräsentieren ein Gleichgewicht zwischen struktureller Einfachheit und Komplexität der Wechselwirkungen, was das Studium des gegenseitigen Wechselspiels durchführbar erscheinen lässt.

Die Schmelzpunktalternanz von *n*-Alkanen und der meisten endsubstituierten *n*-Alkane ist seit vielen Jahrzehnten bekannt.<sup>[4,5]</sup> Physikalische Eigenschaften, die mit dem Festkörper im Zusammenhang stehen, wie Löslichkeiten und Sublimationsenthalpien, zeigen ebenfalls ein Alternanzverhalten, während diejenigen, die mit dem flüssigen Zustand verknüpft sind, ein monotonen Verhalten aufweisen.<sup>[5]</sup> *n*-Alkane werden ausschließlich durch hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten und wir konnten kürzlich zeigen, dass die Schmelzpunktalternanz von *n*-Alkanen mit Hilfe eines einfachen geometrischen Modells erklärt werden kann.<sup>[6]</sup> Jetzt haben wir die Diole HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH (*n* = 2–10) und die Diamine H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub> (*n* = 2–8) strukturell untersucht, von denen die meisten bei Raumtemperatur flüssig sind und deren Einkristalle mit Hilfe eines Miniaturzonenschmelzverfahrens mit einem IR-Laser gezogen wurden.<sup>[7]</sup> Die Schmelzpunkte wurden durch Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) gemessen, wobei es keine Hinweise auf Phasenumwandlungen gab. In Abbildung 1a wird die Schmelzpunktalternanz dargestellt. Die kristallographischen Daten (Tabelle 1) wurden für alle Verbindungen bei derselben Temperatur aufgenommen (130 K), was den Vergleich der berechneten Dichten zulässt.<sup>[8,9]</sup> Die Dichte gibt ein Maß der Packungsdichte, die in homologen Reihen mit dem Schmelzpunkt korreliert werden kann.<sup>[6]</sup> Abbildung 1b verdeutlicht, dass die ungeradzahligten Verbindungen (folgend ungerade genannt) der beiden Reihen

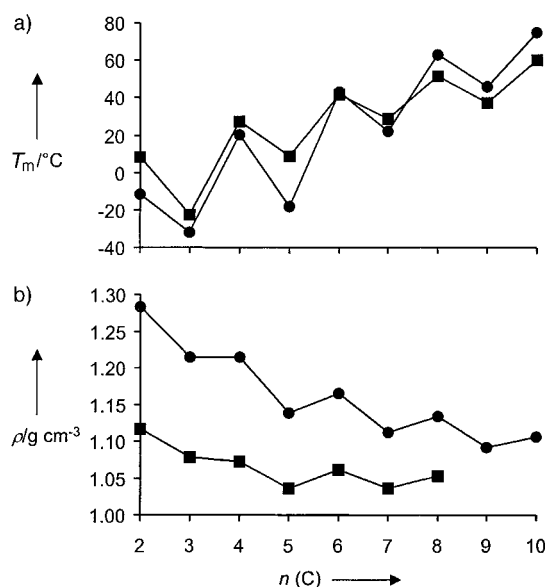


Abbildung 1. Verlauf der Schmelzpunkte  $T_m$  (a) und der Dichten  $\rho$  (b) bei Diolen (●) und Diaminen (■) mit steigender Zahl der C-Atome, *n*(C).

Tabelle 1. Wichtige Strukturparameter der Diole und Diamine.

Verbindung	Raumgruppe	Z	Zellparameter				$C_k^*$	Gitterenergie [kcal mol <sup>-1</sup> ]	
			$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]		H-Brücke	van der Waals
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	$P2_12_12_1$	4	5.0130	6.9149	9.2710	90	0.693	-7.675	-5.735
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	$P2_1/n$	4	4.9396	7.9436	10.6007	90.097	0.698	-7.623	-7.282
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	$P2_1/n$	4	5.0135	13.7880	7.4635	107.275	0.708	-7.713	-10.935
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	$P2_12_12_1$	4	5.3234	6.6991	17.0398	90	0.672	-7.772	-11.014
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	$P2_1/n$	4	7.8676	5.0554	16.9653	93.454	0.714	-7.536	-15.018
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH	$P2_12_12_1$	4	5.1698	6.8442	22.3214	90	0.680	-7.528	-15.889
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	$P2_1/n$	2	4.7995	5.0846	17.5408	90.315	0.710	-7.726	-19.813
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	$P2_12_12_1$	4	5.1118	6.9409	27.4620	90	0.682	-7.577	-21.028
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> OH <sup>[a]</sup>	$P2_1/c$	2	4.799	5.113	21.029	93.37	0.714	-7.028	-23.898
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$P2_1/c$	2	5.0467	7.1552	5.4746	115.363	0.717	-3.579	-8.421
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$Cmc2_1$	4	12.6191	6.1297	5.9074	90	0.694	-4.982	-9.413
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	$Pbca$	4	6.5516	5.7382	14.5275	90	0.698	-5.224	-12.358
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$Cmc2_1$	4	17.7088	6.2282	5.8572	90	0.688	-4.972	-13.657
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	$Pbca$	4	6.7607	5.6643	19.0030	90	0.698	-4.923	-17.316
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	$Cmc2_1$	4	22.8133	6.3654	5.7511	90	0.677	-4.938	-18.223
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> NH <sub>2</sub>	$Pbca$	4	6.8928	5.6101	23.5274	90	0.692	-4.932	-22.387

[a] Die Packungskoeffizienten ( $C_k^*$ ) und Gitterenergien für diese Verbindung<sup>[2a]</sup> wurden auf 130 K extrapoliert.

jeweils schlechter gepackt sind als die geradzahligen (folgend gerade genannt). Die geraden Diole mit  $n \geq 4$  bilden stapelartige Strukturen (Raumgruppe  $P2_1/n$  und  $P2_1/c$ ), die ungeraden hingegen dreidimensionale Netze (Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ). Dieser Befund widerspricht der Intuition, nach der ein dreidimensionales Netz einen höheren Schmelzpunkt aufweisen sollte als ein zweidimensionales.

Die Endgruppen der Diole und Diamine bilden untereinander Wasserstoffbrücken, während zwischen den Alkylketten hydrophobe Wechselwirkungen bestehen. Daher konzentrierte sich unsere Analyse auf die relevanten Wasserstoffbrückenbindungen und die hydrophoben Anteile, um die gegenseitigen Abhängigkeiten aufzuklären. Das gemeinsame Packungsmotiv sowohl in den geraden als auch in den ungeraden  $n$ -Alkanen ist ein stapelartiger Aufbau, in dem die Moleküle so angeordnet sind, dass sie Reihen bilden, in denen die CH<sub>2</sub>-Gruppen benachbarter Reihen ineinandergreifen (Abbildung 2).<sup>[6]</sup> Der Abstand zwischen solch dicht gepackten CH<sub>2</sub>-Gruppen beträgt typischerweise 4.7 Å.

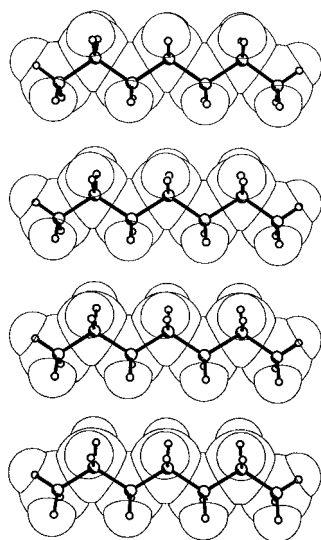


Abbildung 2. Stapelstruktur von  $n$ -Heptan, die das typische Ineinandergreifen der CH<sub>2</sub>-Gruppen in  $n$ -Alkanen zeigt.

Da OH-Gruppen gleichzeitig als Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren wirken, können sie einige Typen supramolekularer Synthone bilden<sup>[3]</sup>, von denen das häufigste ein Kettenmotiv ist.<sup>[10]</sup> Werden O–H...O-Verknüpfungen an beiden Enden eines Moleküls gebildet, so ist anzunehmen, dass dies einen reihenartigen Aufbau zur Folge hat, in dem die Moleküle Stapel bilden, (Abbildung 3a).<sup>[11]</sup> Unter Annahme der üblichen O–H...O-Geometrie sind dann die Moleküle in den Stapeln um 5.1 Å voneinander getrennt, ein Abstand der für die hydrophobe Packung, wie sie in  $n$ -Alkanen beobachtet wurde, zu groß ist. Die Reihen in den geraden Diolen umgehen dies Problem jedoch auf besondere Weise (Abbildung 3b und 4). Die Moleküle werden entlang ihrer Längsachse verschoben, so dass die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen in die vorletzten Lücken benachbarter Moleküle greifen und die nebeneinanderliegenden Stapel sind abgewinkelt, um die O–H...O-Brücken zu erhalten. Durch die Verschiebung greifen nun auch die  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Gruppen in die Lücken, die durch die CH<sub>2</sub>–O–H...O-Motive gebildet werden (Abbildung 4), was zu einer dichteren Packung führt, in der die Kohlenwasserstoffketten 4.5 Å getrennt sind (vgl. 4.7 Å in  $n$ -Alkanen).

Eine ähnlich verschobene Packung ist bei den ungeraden Diolen nicht möglich. Während die all-*trans*-Konformation in den geraden Diolen zu einer antiparallelen Projektion der beiden C–O-Gruppen führt, weisen in ungeraden Diolen es nicht möglich ist, dass sich O–H...O-Brücken an beiden gegenüberliegenden Seiten der Moleküle bilden (Abbildung 3c). Als Folge nimmt eine der C–O-Gruppen in den ungeraden Diolen eine *gauche*-Konformation an, was nun zu einer dreidimensionalen Vernetzung führt (Abbildung 5).<sup>[5]</sup> in der die Packung des hydrophoben Gerüsts nicht so effektiv ist wie in den geraden Diolen. Daher sind die ungeraden Diole weniger dicht gepackt als die geraden.<sup>[12]</sup>

Ähnlich wie die OH-Gruppen wirken die NH<sub>2</sub>-Gruppen in den Diaminen gleichzeitig als Wasserstoffbrückendonoren und -acceptoren und bilden daher in den Diaminen Ketten.<sup>[10]</sup> Die Stapelstruktur in den geraden Diaminen ist ähnlich der in

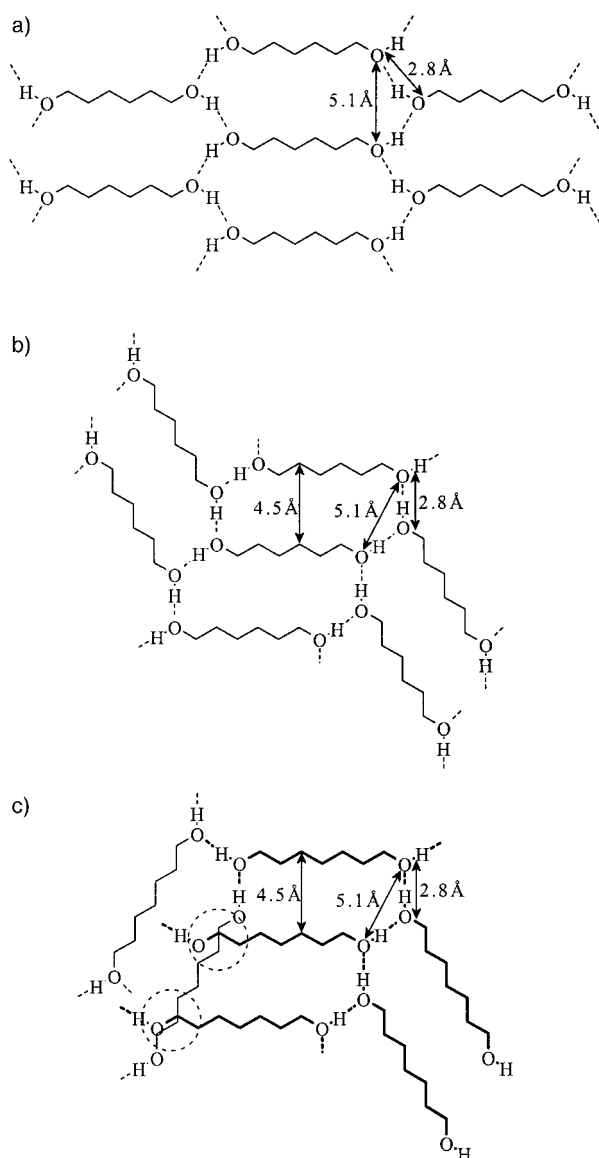


Abbildung 3. a) Hypothetische Reihenstruktur in Diolen, die durch O-H...O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird (hier für ein gerades Diol gezeigt). b) Verschiebung der geraden Diolmoleküle innerhalb eines Stapels, verursacht durch das Ineinandergreifen bei den hydrophoben Wechselwirkungen. Die Größe der Verschiebung (2.4 Å) entspricht dem Abstand zwischen übernächsten CH<sub>2</sub>-Gruppen. c) Geometrische Behinderung der molekularen Verschiebung in ungeraden Diolen (sich überschneidende Bereiche sind in gestrichelten Kreisen hervorgehoben). Die O-H...O-Brücken können sich nur an einem der Enden bilden.

den geraden Diolen (Abbildung 6). Allerdings ist der N...N-Abstand allgemein größer (3.2 Å) als der O...O-Abstand (2.8 Å). Daher sind jetzt die Moleküle 5.2 Å voneinander getrennt, was zu viel leerem Raum führen würde, wenn sie genauso angeordnet wären wie in den Diolen oder den *n*-Alkanen. Deshalb sind die Kohlenwasserstoffketten um die Molekülhauptachse um 45° verdreht, so dass die Lücken der benachbarten Ketten gefüllt sind (vgl. Abbildung 4 und 6).

Ebenso wie die ungeraden Diole können die ungeraden Diamine auch keine verschobene Stapelanordnung annehmen. Trotzdem bilden die ungeraden Diamine eine Stapelstruktur mit N-H...N-Brücken, ohne jedoch die Stapel zu verschieben (Abbildung 7). Diese Stapelung ist analog der hypothe-

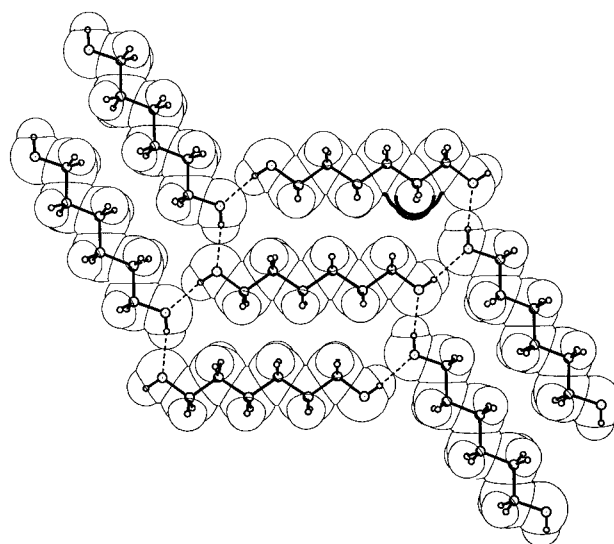


Abbildung 4. Stapelstruktur bei geraden Diolen, gezeigt an der Struktur von 1,6-Hexandiol. Bemerkenswert ist die Verschiebung der Moleküle innerhalb der Stapel und das Einpassen der β-CH<sub>2</sub>-Gruppen in die Lücken, die durch CH<sub>2</sub>-O-H...O-Wechselwirkungen gebildet werden (gekennzeichnet durch dickere Linien).

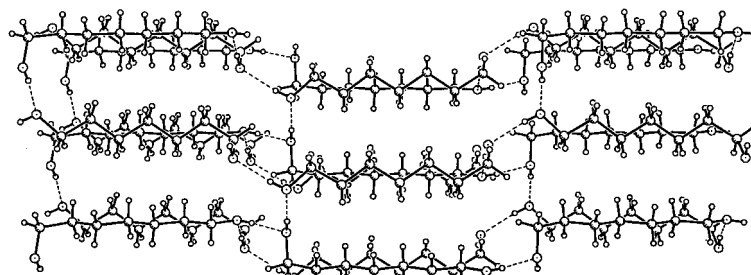


Abbildung 5. Kristallstruktur von 1,7-Heptandiol, die das dreidimensionale Netz der O-H...O-Wasserstoffbrücken in ungeraden Diolen zeigt. Man beachte, dass eine der C-O-Gruppen eine *gauche*-Konformation einnimmt.

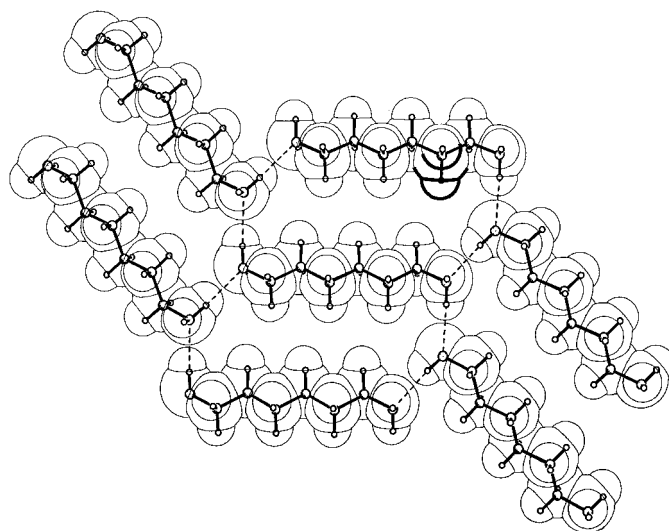


Abbildung 6. Stapelstruktur in geraden Diaminen, gezeigt an der Struktur von 1,6-Hexandiamin. Bemerkenswert ist die Verschiebung der Moleküle innerhalb der Stapel und das Einpassen der β-CH<sub>2</sub>-Gruppen in die Lücken, die durch CH<sub>2</sub>-N-H...N-Wechselwirkungen gebildet werden (gekennzeichnet durch dickere Linien). Hingewiesen sei auf die Verdrehung der Moleküle in Bezug auf die Stapelebene (vgl. Abbildung 4).

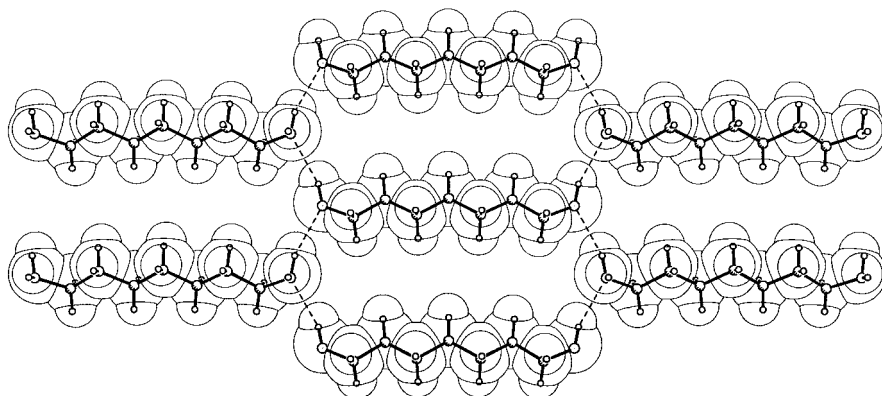


Abbildung 7. Stapelstruktur in ungeraden Diaminen, gezeigt an der Struktur von 1,7-Heptandiamin. Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zu Abbildung 3a und dass keine Verschiebung zu erkennen ist. Hingewiesen sei auf die Verdrehung der Moleküle in Bezug auf die Stapelebene (vgl. Abbildung 6).

tischen Anordnung, wie sie in Abbildung 3a gezeigt ist. Die benachbarten Moleküle innerhalb eines Stapels sind jetzt 5.7 Å voneinander getrennt. Obwohl sich die Kohlenwasserstoffkette dreht, sind die ungeraden Diamine immer noch weniger dicht gepackt als die geraden.<sup>[13]</sup> Es sei angemerkt, dass bei den geraden und ungeraden Diaminen die Verknüpfung zwischen den Reihen ähnlich ist, wobei jeweils die zweite NH-Gruppe eine längere N–H...N-Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Stapeln bildet.

Wir haben für alle hier vorgestellten Strukturen die Gitterenergien berechnet.<sup>[14]</sup> Die Wasserstoffbrückenbindungs- und die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Während die Wasserstoffbrückenenergien innerhalb der Serien gleich sind, sind die van-der-Waals-Energien der geraden Verbindungen jeweils größer als die der ungeraden und weisen einen alternierenden Verlauf auf, ähnlich dem der Schmelzpunkte in den beiden Serien. Daher sind es die hydrophoben Wechselwirkungen, die die Alternanz der Schmelzpunkte hervorrufen.

Die Packungsmuster in 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und 1,2-Ethandiamin unterscheiden sich von den hier beschriebenen, da bei den kürzeren Verbindungen die Wasserstoffbrücken die hydrophoben Wechselwirkungen überwiegen.

Die Analyse der Kristallstrukturen der Diole und der Diamine macht das Wechselspiel zweier wichtiger intermolekularer Wechselwirkungen deutlich, welches in diesen amphiphilen Verbindungen möglich ist: die Wasserstoffbrückenbindungen und die hydrophoben Wechselwirkungen. Während in den geraden Verbindungen die Wasserstoffbrückenbindungen und die hydrophoben Wechselwirkungen zusammenwirken, was in einer dichten Packung endet, geraten sie bei den ungeraden in geometrische Konflikte, was gegenüber den geraden Verbindungen zu relativ geringeren Dichten und niedrigeren Schmelzpunkten führt.<sup>[15, 16]</sup>

Eingegangen am 30. August 1999 [Z13939]

- [1] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991.  
 [2] a) T. E. Creighton, *Proteins: Structures and Molecular Principles*, Freeman, New York, 1987; b) A. M. Davis, S. J. Teague, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 736; c) C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Wiley, New York, 1973; d) A. Ullman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533; e) R. S. Clegg, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5319; f) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995; g) J. Wang, F. Leveiller, D. Jacquemain, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1192; h) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550.  
 [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.  
 [4] A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973.  
 [5] F. L. Breusch, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, 12, 119.  
 [6] R. Boese, H. C. Weiss, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 988.  
 [7] a) R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry*, Vol. 7 (Hsrg.: D. W. Jones, A. Katrusiak), Oxford University Press, Oxford, 1994, S. 20–37; b) V. R. Thalladi, H. C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702; c) weitere Einzelheiten: <http://www.ohcd-system.com>.  
 [8] Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden bei 130 K entweder mit einem Nicolet-R3- oder einem SMART-Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung gesammelt. Für die in situ gezogenen Kristalle wurden die Daten für die zylindrische Form korrigiert. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F<sup>2</sup> verfeinert (SHELXTL-Plus, Version 5.03). Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden Differenz-Fourier-Rechnungen entnommen und isotrop frei verfeinert. a) 1,3-Propandiol: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1255, unabhängig: 1200, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 951, 78 Parameter,  $R1 = 0.046$ ,  $wR2 = 0.153$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.39/-0.20 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132862). b) 1,4-Butandiol: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta_{\max} = 55^\circ$ , gemessene Reflexe: 2432, unabhängig: 1134, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 964, 95 Parameter,  $R1 = 0.063$ ,  $wR2 = 0.164$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.45/-0.51 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132863). c) 1,5-Pentandiol: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3628, unabhängig: 1774, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 1632, 112 Parameter,  $R1 = 0.031$ ,  $wR2 = 0.084$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.26/-0.17 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132864). d) 1,6-Hexandiol: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1455, unabhängig: 1206, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 911, 129 Parameter,  $R1 = 0.045$ ,  $wR2 = 0.134$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.26/-0.22 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132865). e) 1,7-Heptandiol: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1908, unabhängig: 1883, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 1313, 144 Parameter,  $R1 = 0.058$ ,  $wR2 = 0.151$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.24/-0.28 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132866). f) 1,8-Octandiol: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3510, unabhängig: 1248, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 1084, 82 Parameter,  $R1 = 0.036$ ,  $wR2 = 0.097$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.33/-0.22 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132867). g) 1,9-Nonandiol: Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3544, unabhängig: 2603, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 1357, 180 Parameter,  $R1 = 0.072$ ,  $wR2 = 0.158$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.47/-0.22 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132868). h) 1,2-Ethandiamin: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1614, unabhängig: 520, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 477, 35 Parameter,  $R1 = 0.065$ ,  $wR2 = 0.166$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.78/-0.45 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132869). i) 1,3-Propandiamin: Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1504, unabhängig: 502, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 477, 47 Parameter,  $R1 = 0.032$ ,  $wR2 = 0.082$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.19/-0.28 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132870). j) 1,4-Butandiamin: Raumgruppe  $Pbca$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3172, unabhängig: 794, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 745, 52 Parameter,  $R1 = 0.042$ ,  $wR2 = 0.120$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.23/-0.26 \text{ e \AA}^{-3}$  (CCDC-132871). k) 1,5-Pentandiamin: Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3600, unabhängig: 972, beobachtet ( $I > 2\sigma_I$ ): 892, 64 Para-

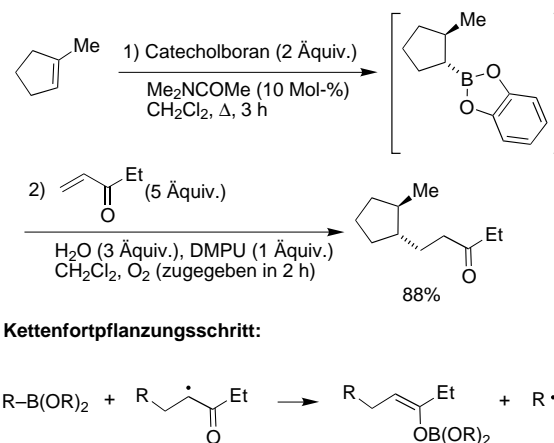
meter,  $R1 = 0.039$ ,  $wR2 = 0.104$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.24/-0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132872). l) 1,6-Hexandiamin: Raumgruppe  $Pbca$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 1249, unabhängig: 1069, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 899, 69 Parameter,  $R1 = 0.061$ ,  $wR2 = 0.177$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.55/-0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132873). m) 1,7-Heptandiamin: Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ , gemessene Reflexe: 3114, unabhängig: 1159, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 1067, 81 Parameter,  $R1 = 0.032$ ,  $wR2 = 0.095$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.36/-0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132874). n) 1,8-Octandiamin: Raumgruppe  $Pbca$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , gemessene Reflexe: 1098, unabhängig: 593, beobachtet ( $I > 2\sigma_i$ ): 449, 86 Parameter,  $R1 = 0.031$ ,  $wR2 = 0.084$ , max./min. Restelektronendichte  $+0.08/-0.14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  (CCDC-132875). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-132862 bis -132874 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] Über einige der hier beschriebenen Kristallstrukturen wurde bereits früher berichtet. Sie wurden jedoch meist bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und mit geringerer Genauigkeit beschrieben: a) 1,2-Ethandiol bei 130 K: R. Boese, H. C. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 24; b) 1,6-Hexandiol bei 300 K: M. Lindgren, T. Gustafsson, J. Westerling, A. Lund, *Chem. Phys.* **1986**, *106*, 441; c) 1,9-Nonandiol und 1,10-Decandiol bei 100 K: Lit. [2g]; d) 1,2-Ethandiamin bei 210 K: S. Jamet-Delcroix, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 977; e) 1,6-Hexandiamin bei 300 K: W. P. Binnie, J. M. Robertson, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 424; f) 1,7-Heptandiamin bei 210 K: R. Gotthardt, J. H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1715.
- [10] C. P. Brock, L. L. Duncan, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1307.
- [11] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 1005, zit. Lit.
- [12] Die Geometrien der O–H...O-Brücken auf beiden Seiten der Moleküle ähneln einander, was auch auf die  $C_4$ - und  $C_6$ -Diole zutrifft, bei denen  $Z' = 1$  ist.
- [13] Dies wird weiterhin durch die Tatsache unterstützt, dass die berechneten Packungskoeffizienten für die geraden Diole und geraden Diamine systematisch höher liegen, als die für die entsprechenden ungeraden Verbindungen (Tabelle 1) und einen alternierenden Trend ähnlich wie die Schmelzpunkte und Dichten aufweisen.
- [14] Hierfür wurde das Dreiding-II-Kraftfeld aus dem Crystal-Packer-Modul des Cerius<sup>2</sup>-Programms benutzt. Allen Rechnungen lagen die eingefrorenen Kristallstrukturen zugrunde. Das Gesamtergebn ist das gleiche, wie wenn die Strukturen geometrisch optimiert wurden.
- [15] Zu bemerken ist, dass eine der C–O-Gruppen im Festkörper der ungeraden Diole eine energetisch höher liegende *gauche*-Konformation einnimmt, was zur Absenkung der Schmelzpunkte der ungeraden Diole beiträgt.
- [16] Der erhöhte hydrophobe Charakter ändert nicht die Packung der Diole. Die höheren Analoga der geraden und ungeraden Diole (a) 1,11-Undecandiol: N. Nakamura, S. Setodoi, T. Ikeya, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 789; b) 1,12-Dodecandiol: N. Nakamura, S. Setodoi, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 1883; c) 1,13-Tridecandiol: N. Nakamura, Y. Tanihara, T. Takayama, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 253; d) 1,16-Hexadecandiol: N. Nakamura, T. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 946) weisen Strukturen auf, die ihren niedrigeren Homologen isomorph sind.

## Eine praktische, allgemein anwendbare und zinnfreie Vorschrift für die konjugierte radikalische Addition\*\*

Cyril Ollivier und Philippe Renaud\*

Radikalreaktionen sind zu einem äußerst nützlichen Werkzeug der organischen Synthese geworden, besonders bei intra- und intermolekularen C–C-Verknüpfungen.<sup>[1]</sup> Die rasche Weiterentwicklung derartiger Reaktionen lässt sich mit dem Aufkommen neuer Methoden erklären, die es erlauben, diese Reaktionen auf höchst effiziente Weise durchzuführen. Unter diesen Methoden spielt die Zinnhydrid-vermittelte Addition von Radikalen an aktivierte Alkene eine Schlüsselrolle.<sup>[2]</sup> Jedoch wird die Anwendung dieser Reaktion auf die Synthese von pharmazeutischen Produkten durch die hohe Giftigkeit der Zinnreagentien und die Schwierigkeiten bei der Entfernung von zinnorganischen Verunreinigungen aus dem Endprodukt stark eingeschränkt. Aus diesem Grund werden alternative Methoden zur Durchführung von Radikalreaktionen gesucht.<sup>[3]</sup> Kürzlich berichteten wir über eine Variante der Brown-Negishi-Reaktion,<sup>[4]</sup> bei der eine effiziente Hydroborierung mit Catecholboran und eine radikalische Addition an Enone und Enale in einer Eintopfreaktion durchgeführt wurden (Schema 1).<sup>[5a]</sup> Diese durch Sauerstoff gestar-



Schema 1. Abgewandelte Brown-Negishi-Reaktion unter Verwendung von *B*-Alkylcatecholen.<sup>[5a]</sup>

tete Reaktion verläuft effizient mit Enonen und Enalen, wohingegen andere klassische Radikalfänger wie ungesättigte Ester, Amide und Sulfone nicht reagieren. Im Folgenden stellen wir eine Eintopfreaktion vor, bei der die Hydroborierung und die sich anschließende radikalische Addition mit jeder Art von aktiviertem Alken durchgeführt werden kön-

[\*] Prof. P. Renaud, C. Ollivier  
Universität de Fribourg  
Institut de Chimie Organique  
Pérolles, 1700 Fribourg (Schweiz)  
Fax: (+41) 26-300-9739  
E-mail: philippe.renaud@unifr.ch

[\*\*] Organoborane in Radikalreaktionen. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Valéry Weber für die Durchführung einiger Versuche. – 1.–3. Mitteilung: Lit. [5].