

# Die Röntgenstrukturanalyse des 2 : 1-Cycloadditionsproduktes von Diazomethan und 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3t-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)- $\Delta^2$ -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-1,3t-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 Moleköl, 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-1,3t-butadiene

The structure of 1-(4-methyl-1-pyrazolin-3-yl)-5,5-bis(trifluormethyl)- $\Delta^2$ -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-1,3t-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.

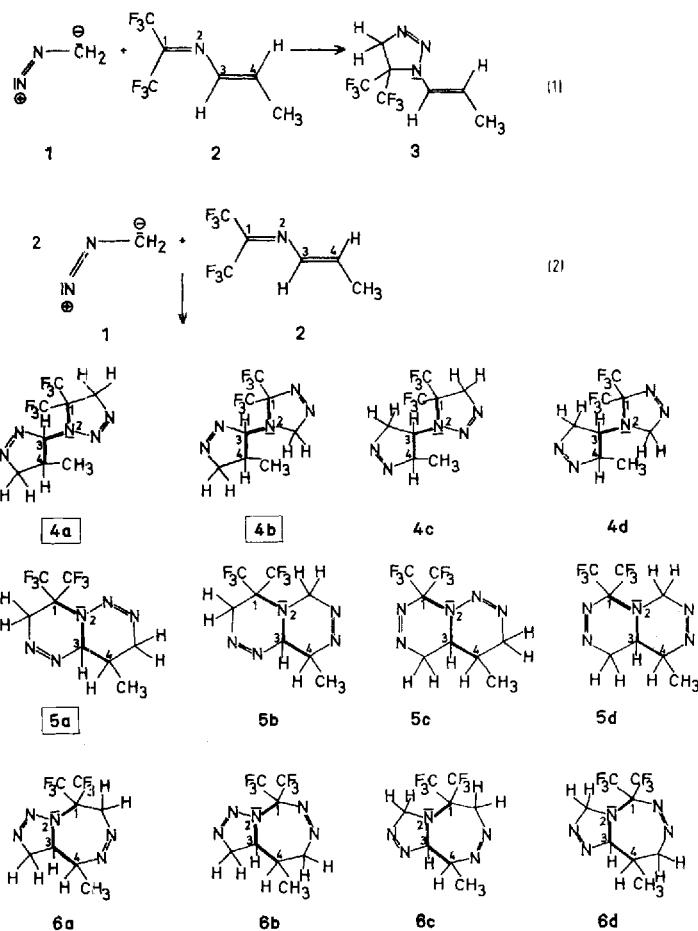
## Einleitung

Die Reaktion von Diazomethan mit 4-Methyl-1,1-bis(trifluormethyl)-2-aza-1,3t-butadien<sup>1)</sup> liefert neben einem 1:1-Addukt nach Gleichung (1) auch ein 2:1-Addukt<sup>2)</sup> (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

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

<sup>2)</sup> 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<sup>3,4)</sup>.

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 Diäthyfärther 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);  $\rho_{\text{rő}} = 1.68_9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 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,  $I \leq 2\sigma_I$ ;  $\theta \leq 70^\circ$ ;  $\phi/2\theta$ -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  $0.8 \text{ mm}$ .

## Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden unter Verwendung des Programms von Zechmeister<sup>5, 6)</sup> 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<sup>5, 6)</sup>. 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-Systems<sup>7)</sup> 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.

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

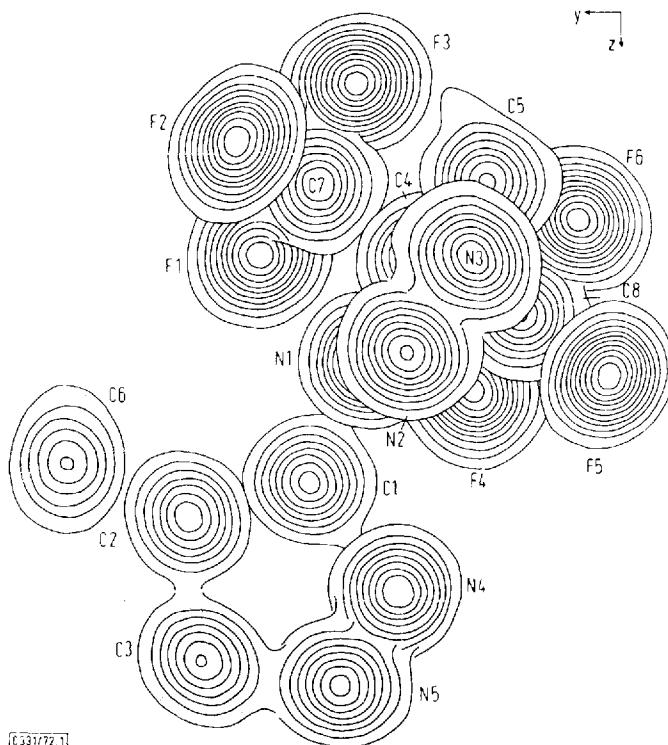
<sup>6)</sup> W. Hoppe, J. Gaßmann und K. Zechmeister, in Crystallographic Computing, Herausgeber F. R. Ahmed, S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.

<sup>7)</sup> 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  $\Delta F$ -Werte größer 4 nicht mehr zur Shiftberechnung herangezogen. Im letzten Zyklus waren dies nur 27 Strukturfaktoren.

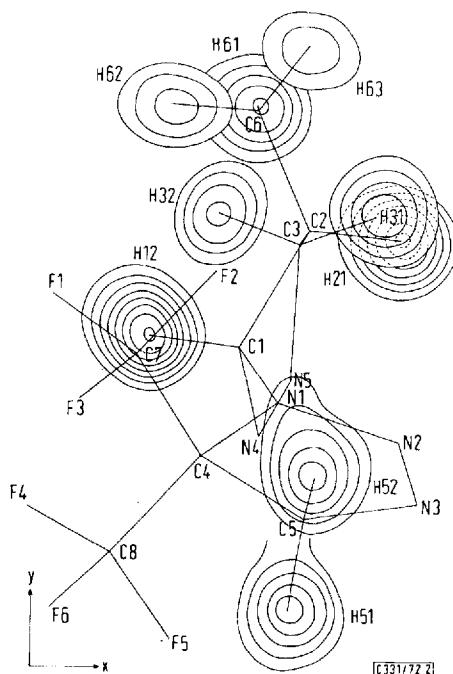
Die Atomformfaktoren für C, N und F wurden den Internationalen Tabellen<sup>8)</sup> entnommen, diejenigen für H stammen von *Stewart, Davidson und Simpson*<sup>9)</sup>. Bis auf die erwähnten Programme von *Zechmeister* wurde für alle übrigen Rechnungen im wesentlichen unsere Version des X-Ray-Programmsystems von *Stewart*<sup>6,7)</sup> 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  $Fc$ -Rechnung berücksichtigt. Erwartungsgemäß zeigen die



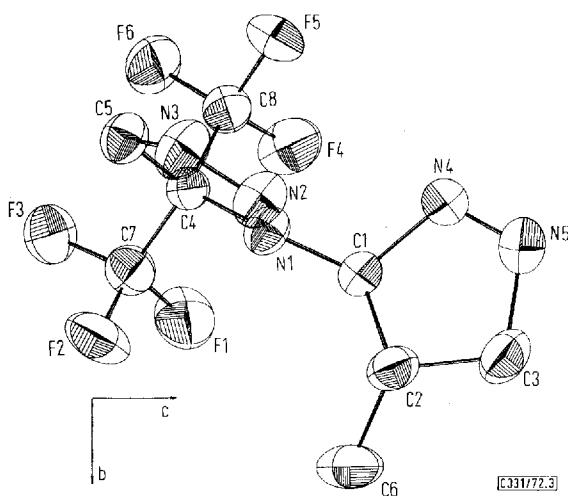
Abbild. 1. Fouriersynthese. Schnitte parallel (100), Höhenlinien beginnend mit  $1e/\text{\AA}^3$  im Abstand von  $1e/\text{\AA}^3$

<sup>8)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.  
<sup>9)</sup> 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  $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
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)	0.05559 (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)
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>			<i>B</i> ( $\text{\AA}^2$ )			
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)		0.5886 (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 Strukturfaktoren. 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 ( $I \leq 2\sigma_I$ )

$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	$ Fo $	$ Fc $	
0 100 0	0	167	88	11	88	89	89	120	121	13	13	112	112	
1 100 0	0	171	329	13	83	37	37	125	122	14	19	13	13	
2 974 1038	0	178	78	12	127	107	107	125	122	15	134	134	134	
4 1500 1682	10	496	509	13	322	306	306	125	122	17	17	140	140	
6 1300 1341	12	204	616	13	314	277	277	125	122	17	17	125	125	
8 657 657	16	25	29	18	523	300	300	125	122	20	25	18	18	
10 809 828	16	33	37	18	186	186	186	125	122	66	70	19	19	
12 113 129	18	77	72	17	224	207	207	125	122	65	65	20	19	
14 133 133	20	110	110	17	27	19	19	125	122	42	45	25	25	
16 573 563	20	129	129	18	127	117	117	125	122	106	106	22	22	
18 176 196	20	123	123	19	123	117	117	125	122	105	105	22	22	
20 212 211	20	156	144	19	125	115	115	125	122	105	105	22	22	
22 195 195	20	801	807	20	50	45	45	125	122	105	105	22	22	
24 165 165	20	223	131	21	12	11	11	125	122	105	105	22	22	
26 6 6	21	61	51	21	12	11	11	125	122	105	105	22	22	
$H_{1+0}$														
1 177 175	0	193	193	13	96	96	96	125	122	105	105	22	22	
2 1435 1472	12	130	10	3	620	653	653	125	122	105	105	22	22	
4 977 1042	16	260	265	6	553	556	556	125	122	105	105	22	22	
6 1098 1137	16	107	105	5	541	522	522	125	122	105	105	22	22	
8 19 19	26	18	211	13	631	642	642	125	122	105	105	22	22	
10 487 471	26	10	10	5	575	563	563	125	122	105	105	22	22	
12 126 126	26	10	10	5	677	678	678	125	122	105	105	22	22	
14 450 452	26	17	192	191	11	11	11	125	122	105	105	22	22	
16 47 4	2	402	396	8	113	126	126	125	122	105	105	22	22	
18 161 1	2	299	266	9	99	99	99	125	122	105	105	22	22	
20 55 55	2	184	184	10	171	173	173	125	122	105	105	22	22	
22 54 54	2	189	189	11	221	212	212	125	122	105	105	22	22	
24 35 16	2	15	56	12	75	65	65	125	122	105	105	22	22	
$H_{2+0}$														
1 121 121	26	171	168	13	37	37	37	125	122	105	105	22	22	
2 170 170	26	171	169	13	20	19	19	125	122	105	105	22	22	
4 898 903	26	10	10	6	184	185	185	125	122	105	105	22	22	
6 184 181	26	10	10	6	204	170	170	125	122	105	105	22	22	
10 635 666	26	8	89	43	21	44	30	125	122	105	105	22	22	
12 219 214	26	10	12	12	13	13	13	125	122	105	105	22	22	
14 147 147	26	8	87	87	12	34	34	125	122	105	105	22	22	
16 22 16	26	8	51	55	13	60	63	125	122	105	105	22	22	
18 71 66	10	52	49	8	61	59	59	125	122	105	105	22	22	
20 52 52	12	241	227	10	125	125	125	125	122	105	105	22	22	
22 35 37	16	34	34	16	92	92	92	125	122	105	105	22	22	
$H_{3+0}$														
1 353 353	0	107	107	13	353	348	348	125	122	105	105	22	22	
2 158 169	0	18	18	12	10	10	10	125	122	105	105	22	22	
4 937 930	0	197	189	9	18	12	12	125	122	105	105	22	22	
6 118 10	2	163	158	6	163	161	161	125	122	105	105	22	22	
8 127 128	4	343	336	7	466	465	465	125	122	105	105	22	22	
10 249 290	6	174	167	8	622	689	689	125	122	105	105	22	22	
12 170 170	6	6	6	2	12	34	34	125	122	105	105	22	22	
14 27 8	10	75	75	13	60	63	63	125	122	105	105	22	22	
16 133 124	12	59	58	11	225	228	228	125	122	105	105	22	22	
18 61 56	14	55	60	12	65	65	65	125	122	105	105	22	22	
20 117 125	14	39	46	7	915	411	411	125	122	105	105	22	22	
$H_{4+0}$														
1 153 153	2	189	189	16	68	16	10	125	122	105	105	22	22	
2 158 158	2	229	217	13	37	37	37	125	122	105	105	22	22	
4 350 361	6	619	205	18	29	26	26	125	122	105	105	22	22	
7 1409 1323	8	298	308	19	130	128	128	125	122	105	105	22	22	
9 72 711	10	211	211	7	32	33	33	125	122	105	105	22	22	
11 645 645	12	151	151	7	20	154	154	125	122	105	105	22	22	
13 131 131	14	131	131	5	121	119	119	125	122	105	105	22	22	
15 355 365	2	867	923	15	174	166	166	125	122	105	105	22	22	
17 160 160	3	966	980	16	54	62	62	125	122	105	105	22	22	
22 40 44	5	125	125	17	125	125	125	125	122	105	105	22	22	
$H_{5+0}$														
1 626 626	2	262	192	23	2	45	45	125	122	105	105	22	22	
2 244 268	2	66	61	9	125	152	152	125	122	105	105	22	22	
4 62 62	2	19	19	5	130	131	131	125	122	105	105	22	22	
6 392 371	4	79	81	1	37	38	38	125	122	105	105	22	22	
20 22 29	6	115	128	2	156	146	146	125	122	105	105	22	22	
22 15 15	8	82	83	4	472	471	471	125	122	105	105	22	22	
10 121 121	10	211	1	2	28	27	27	125	122	105	105	22	22	
$H_{6+0}$														
1 537 515	2	785	731	4	28	28	28	125	122	105	105	22	22	
2 294 268	2	66	61	9	175	179	179	125	122	105	105	22	22	
4 626 626	2	19	19	5	125	152	152	125	122	105	105	22	22	
6 57 57	4	11	63	61	38	37	37	125	122	105	105	22	22	
8 66 66	6	125	125	11	225	221	221	125	122	105	105	22	22	
10 44 44	13	61	53	53	6	61	62	125	122	105	105	22	22	
15 111 137	1	675	632	16	211	214	214	125	122	105	105	22	22	
17 355 365	2	867	923	15	174	166	166	125	122	105	105	22	22	
20 160 160	3	966	980	16	54	62	62	125	122	105	105	22	22	
22 144 144	5	125	125	17	125	125	125	125	122	105	105	22	22	
$H_{7+0}$														
1 241 226	2	25	21	10	20	10	12	125	122	105	105	22	22	
2 408 381	2	71	56	11	43	22	13	125	122	105	105	22	22	
4 673 273	2	171	156	13	48	91	13	125	122	105	105	22	22	
6 408 408	4	10	56	11	43	22	13	125	122	105	105	22	22	
8 447 447	6	125	125	13	48	48	48	125	122	105	105	22	22	
10 688 674	8	109	109	13	53	39	16	125	122	105	105	22	22	
12 355 349	6	650	662	15	146	160	17	125	122	105	105	22	22	
14 298 298	8	109	109	13	53	52	5	125	122	105	105	22	22	
16 298 300	10	276	276	8	552	521	521	125	122	105	105	22	22	
20 103 103	12	55	52	5	12	75	75	125	122	105	105	22	22	
22 144 144	1	19	172	146	7	214	214	125	122	105	105	22	22	
$H_{8+0}$														
1 241 226	2	10	18	13	22	33	13	125	122	105	105	22	22	
2 294 268	2	25	21	10	20	10	12	125	122	105	105	22	22	
4 608 581	2	71	56	11	43	22	13	125	122	105	105	22	22	
6 447 447	4	10	56	11	43									

Tab. 2 (Fortsetzung)

Tab. 2 (Fortsetzung)

IFdi	FCdi	IFdi	FCdi	IFdi	FCdi	IFdi	FCdi	IFdi	FCdi	IFdi	FCdi		
0,10,6	20	19	18	1	224	235	47	84	82	1	192	188	
	21	13	1	2	140	17	11	47	47	1	11	16	
2	10	10	2	3	89	99	19	151	21	3	279	240	
3	265	280	31,3,5	4	413	433	20	131	0	4	31	11	
4	274	279	3	5	191	0	6	121	311	5	43	18	
5	164	171	4	164	188	6	270	267	6	44	44	63	
6	221	21	5	152	152	7	265	115	7	61	66	113	
7	234	234	8	50	50	8	265	47	3	91	26	8	
8	181	191	9	125	183	9	16	70	9	196	196	9	
9	100	106	10	52	127	10	69	61	10	58	58	8	
10	80	83	11	21	17	11	21	14	8	208	196	11	
11	166	160	12	192	200	12	148	208	9	191	12	107	
12	71	7	13	249	251	13	176	3	6	91	51	13	
13	161	5	14	173	172	14	63	69	7	236	242	14	
14	186	8	15	158	158	15	55	55	8	129	125	15	
15	18	17	11	273	282	17	196	113	16	123	123	14	
16	55	54	12	264	274	17	29	24	16	290	195	17	
	11	111	114	11	111	114	11	107	115	11	102	102	11
	12	124	127	12	124	127	12	129	129	12	124	124	12
	13	82	95	13	82	95	13	82	95	13	82	95	13
1	167	166	16	51	68	1	26	79	1	86	92	1	
2	26	26	17	98	104	2	85	82	15	191	193	17	
3	43	40	18	131	0	3	61	82	16	91	84	32	
4	13	21	19	66	62	4	20	25	4	124	126	6	
5	193	194	20	181	1	5	58	56	9	91	38	18	
6	181	2	20	236	240	19	184	8	9	130	125	2	
7	211	15	21	316	315	20	23	33	35	7	80	83	25
8	171	7	22	316	315	21	28	31	33	8	104	246	24
9	20	18	0	273	278	9	186	20	6	171	9	105	
10	23	26	1	147	180	10	57	66	10	38	10	6	
11	22	29	2	165	168	11	63	72	11	84	82	7	
12	23	31	3	188	195	12	51	59	13	94	91	24	
13	48	42	4	186	186	13	55	66	13	126	126	13	
14	36	44	5	526	528	14	67	69	1	26	14	20	
	6	5	137	167	17	181	0	6	134	133	15	67	
	7	67	67	16	27	25	8	159	159	16	23	17	
	8	26	37	8	26	37	8	26	37	8	26	37	
0	61	60	9	174	186	0	114,5	7	245	255	6	81,6	
1	75	71	10	191	11	0	238	288	8	183	182	15	
2	171	8	11	86	96	9	19	192	0	146	144	16	
3	11	9	12	94	1	36	14	200	294	1	181	181	11
4	156	146	14	21	21	7	119	121	11	28	31	6	
5	80	98	14	197	200	9	262	251	5	135	90	18	
6	36	38	15	69	69	6	103	103	11	123	139	6	
7	46	46	16	80	82	8	79	79	12	26	26	11	
8	46	48	17	104	105	10	161	164	12	176	176	10	
9	151	18	18	161	18	7	177	195	11	11	17	27	
10	151	15	19	112	111	8	171	2	17	165	3	155	
11	141	23	20	191	0	10	51	49	18	91	69	47	
12	131	6	11	101	101	11	160	133	11	141	131	6	
	13	160	13	12	66	88	0	13,6	14	12	117	117	6
1	416	180	13	191	10	1	201	208	13	81	72	104	
2	87	85	14	158	156	14	131	0	13	29	28	139	
3	21	22	15	158	156	15	131	0	27	14	10	41	
4	161	8	14	235	234	3	26	65	11	171	14	32	
5	82	59	6	150	135	0	114,5	4	6	111	111	37	
6	82	80	7	183	196	1	108	169	1	67	57	91	
7	57	67	8	23	7	63	57	7	78	2	191	180	
8	86	66	9	122	127	3	113	117	6	122	132	16	
9	81	86	10	29	29	6	125	129	5	24	31	21	
10	84	68	11	73	70	7	159	160	10	176	190	5	
	11	181	11	6	292	206	11	117	124	6	33	21	6
12	216	229	1	183	151	12	117	115	7	83	85	121	
13	26	29	13	109	105	13	108	107	6	66	65	162	
0	13	59	15	32	32	15	105	105	19	161	8	129	
1	126	126	16	170	0	151	19	59	19	10	59	100	
2	45	49	17	16	16	11	151	3	16	26	11	422	
3	141	2	18	151	17	12	141	7	17	27	27	84	
4	151	6	19	181	8	15	151	10	15	25	21	57	
5	35	43	20	140	36	14	140	14	14	36	40	8	
6	18	17	21	16	16	7	137	148	9	91	91	181	
	7	216	229	1	183	151	12	117	115	7	83	85	117
1	219	218	1	92	76	2	29	15	1	216	222	114	
2	282	283	1	85	85	8	86	278	2	167	156	121	
3	53	55	3	114	117	8	92	89	3	52	52	128	
4	56	67	4	153	153	8	161	161	5	171	171	57	
5	568	578	5	192	200	6	62	59	5	100	101	78	
6	96	95	6	66	70	7	151	20	6	58	54	81	
7	318	318	7	64	59	8	151	2	7	54	46	23	
8	90	80	10	162	162	9	15	22	2	158	158	14	
9	185	193	9	65	76	10	134	5	9	137	148	65,5	
10	604	591	10	131	136	11	139	36	10	67	67	47	
11	131	144	11	149	143	11	129	82	11	102	94	32	
12	171	170	12	146	146	12	129	80	12	119	20	200	
13	93	97	13	86	126	13	151	6	13	191	191	97	
14	258	263	14	21	23	1	151	6	14	98	98	81	
15	82	83	15	171	9	7	53	58	10	138	167	62	
16	63	63	16	107	110	9	64	65	16	167	156	62	
17	131	135	17	104	104	10	14	15	1	112	100	118	
18	31	26	18	23	21	5	15	9	10	75	56	34	
19	60	61	19	29	30	6	10	14	7	151	20	9160	
20	147	149	20	181	19	12	196	7	16	109	108	43	
21	45	46	21	191	6	0	124,5	0	12	123	123	12	
	1	191	11	1	191	11	1	221	212	1	33	28	125
2	58	55	0	76	61	0	369	361	8	76	75	19	
3	80	80	0	63	63	0	128	126	9	141	8	53	
4	260	242	0	66,6	66,6	0	223	228	0	111,6	111,6	455	
5	47	46	5	191	6	5	223	228	5	31	31	50	
6	145	137	6	120	123	0	905	604	6	57	51	53	
7	169	162	7	68	68	2	112	84	7	53	50	132	
8	262	267	4	81	71	3	207	206	9	223	230	100	
9	335	350	10	109	114	8	917	532	10	149	12	81	
10	49	57	11	44	48	10	152	162	11	124	125	8	
11	210	240	12	65	69	11	225	175	12	8	63	68	
12	14	13	13	80	84	12	186	198	13	56	55	120	
13	92	94	14	89	88	8	35	18	14	22	31	40	
14	87	103	15	40	45	4	255	261	15	59	55	166	
15	140	16	16	33	28	10	50	36	16	48	59	54	
16	110	127	17	191	19	12	196	23	16	108	102	58	
17	76	82	18	181	181	12	196	23	16	108	102	56	
18	70	68	19	14	139	137	0	16,6	16,6	1	20	20	106
19	101	10	19	147	147	16	258	257	0	56	56	131	
20	19	15	0	92	92	6	253	251	0	485	410	9	

Tab. 2 (Fortsetzung)

In Abbild. 3 sind die thermischen Schwingungen der Atome (außer H) graphisch dargestellt. Besonders stark und anisotrop schwingen neben der CH<sub>3</sub>-Gruppe die F-Atome der CF<sub>3</sub>-Gruppen. Die CF<sub>3</sub>-Gruppen führen im wesentlichen eine Dreh-Schwingung um die C-C-Bindung aus. Die Atome N1 → C5 schwingen bevorzugt senkrecht zur Ebene des Fünfringes.

## Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

Die Strukturanalyse ergab für das Cycloadditionsprodukt die Formel **4a** des 1-(4-Methyl-1-pyrazolin-3-yl)-5,5-bis(trifluormethyl)- $\Delta^2$ -1,2,3-triazolins, das über eine doppelte [3 + 2]-Cycloaddition entstanden sein muß. Der nucleophile Kohlenstoff des Diazomethans addiert sich an die nucleophilen Zentren 1 bzw. 4 des Azabutadiens.

Die Struktur der Moleköl 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* ( $\text{\AA}$ )

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* ( $^\circ$ )

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)

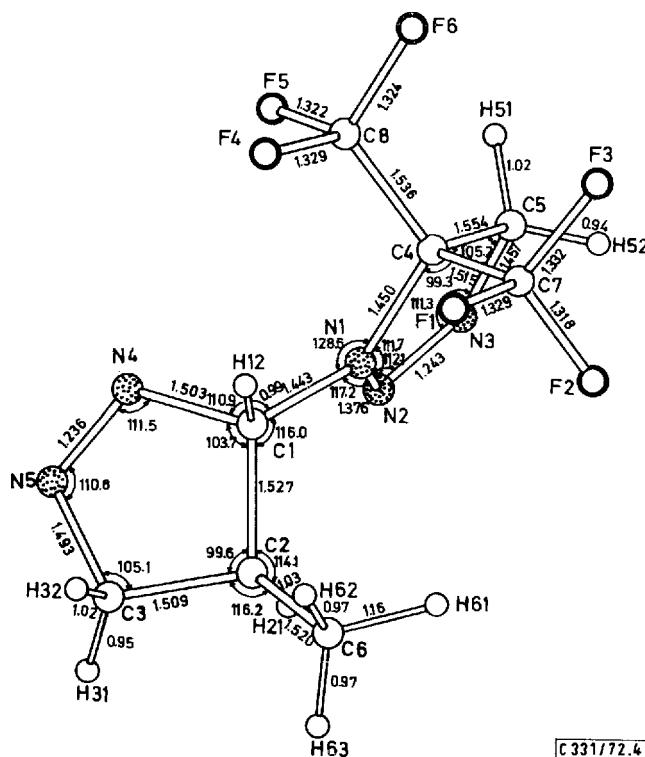


Abbildung. 4. Projektion des Moleküls auf die Ebene C1, C2, C3

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  $\alpha$ -Stellung zur Azogruppe — und in der Substitution in  $\beta$ -Stellung zur Azogruppe,  $\text{CH}_3$  und H im Gegensatz zu zwei Trifluormethylgruppen. Die beiden Ringsysteme stehen fast senkrecht zueinander; der Winkel zwischen den besten Ebenen durch die Ringatome beträgt  $86^\circ$ . Die N=N-Doppelbindungen sind im Mittel  $1.24 \text{ \AA}$  lang, die C—C-Einfachbindungen  $1.53 \text{ \AA}$ . Der Mittelwert der C—F-Bindungen beträgt  $1.33 \text{ \AA}$ . Alle diese Bindungsabstände entsprechen den Erwartungswerten<sup>10)</sup>.

Anders verhält es sich mit der N—N-Einfachbindung. Sie weist mit  $1.38 \text{ \AA}$  gegenüber dem normalen Wert von  $1.45 \text{ \AA}$ <sup>10)</sup> 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  $\text{sp}^2$ -hybridisiert, wie auch eine Betrachtung der Geometrie an N1 zeigt. N1 liegt bis auf  $0.13 \text{ \AA}$  in der Ebene seiner drei Nachbarn C1, N2 und C4. Die Winkel an N1 ergänzen sich

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

bis auf  $2^\circ$  zu  $360^\circ$ . Die für einen Aminostickstoff typische pyramidale Geometrie ist weitgehend in eine ebene abgeflacht. Während die übrigen analogen Innenwinkel der beiden Fünfringe nur geringfügig differieren ( $N1 - C4 - C5: 99.3^\circ$ ,  $C1 - C2 - C3: 99.6^\circ$ ;  $C4 - C5 - N3: 105.2^\circ$ ,  $C2 - C3 - N5: 105.1^\circ$ ;  $C5 - N3 - N2: 111.3^\circ$ ,  $C3 - N5 - N4: 110.8^\circ$ ;  $N3 - N2 - N1: 112.1^\circ$ ,  $N5 - N4 - C1: 111.5^\circ$ ) unterscheiden sich die Innenwinkel an  $N1$  und  $C1$  sehr stark und zwar  $111.7^\circ$  an  $N1$  gegen  $103.7^\circ$  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  $sp^3-sp^2$ <sup>10)</sup>. 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  $1.47 \pm 0.06$  Å<sup>11)</sup>, 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 Å<sup>12)</sup> 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 Röntgendiffraktionsdaten typische Verkürzung gegenüber spektroskopisch bestimmten Werten von 1.07 bzw. 1.10 Å<sup>10)</sup> 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  $111.8^\circ$ , letztere  $107.1^\circ$ . 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 Trifluoresigsäure<sup>13,14)</sup> gefunden.

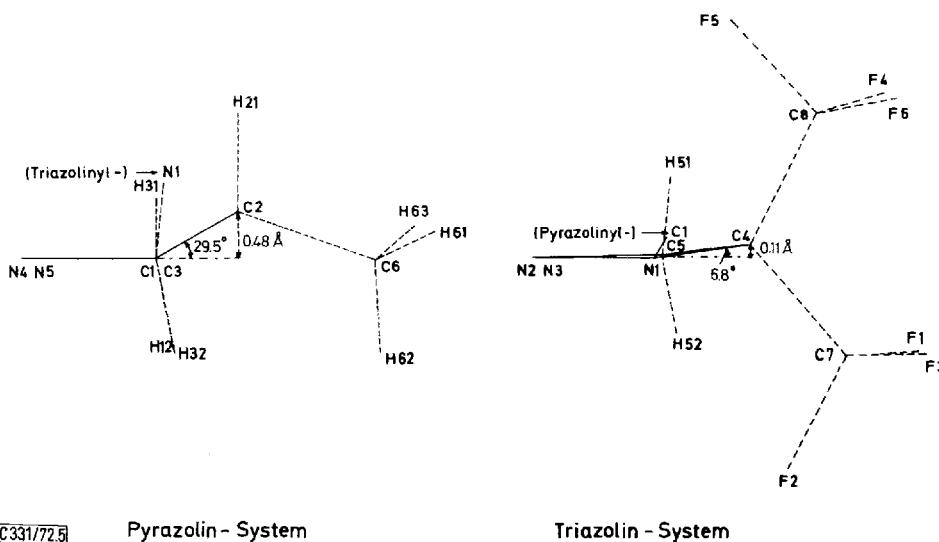
Beide Fünfringe liegen in einer Briefumschlagkonformation vor, mit den Spitzen der Briefumschläge an  $C2$  und  $C4$ . Die Konformation der beiden Ringe wird in der Abbild. 5 sichtbar. Beide Ringe sind hier gegenübergestellt. Der Triazolinring ist verglichen mit dem Pyrazolinring durch die weitgehende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

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

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

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

<sup>14)</sup> 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  $6.8^\circ$ . Dem entsprechend liegen die Spitzen der Briefumschläge 0.48 bzw. nur 0.11 Å über der besten Ebene der restlichen 4 Ringatome. Der Triazolinring ist minimal um die N2—N3-Bindung vertwisted. Der Diederwinkel N1—N2—N3—C5 beträgt  $1.1^\circ$ . Ursache hierfür ist wohl die durch die Einführung von N1 hervorgerufene Unsymmetrie des Gerüstes bezüglich der Abstände und Winkel.

Die benachbarten Substituenten Methyl- und Triazolinyl- 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 Gesamt moleköl wird entscheidend durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Ringsystemen geprägt. Abbild. 6 zeigt die Projektion der Moleköl entlang der C1—N1-Brückenbindung. Die partiellen Konformationen an dieser werden von der Tatsache beeinflußt, daß beide Ringsysteme in  $\alpha$ -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:  $-139^\circ$ . 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  $-12^\circ$  und entspricht der energetisch ungünstigen ekliptischen partiellen Konformation. Die beiden anderen fast gleichen Diederwinkel  $\cdots$  N4—C1—N1—N2:  $-58^\circ$ , C2—C1—N1—N2:  $60^\circ$  ... entsprechen

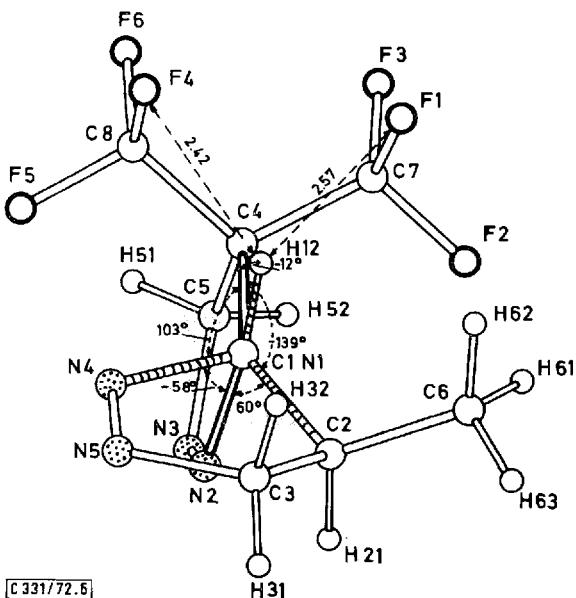
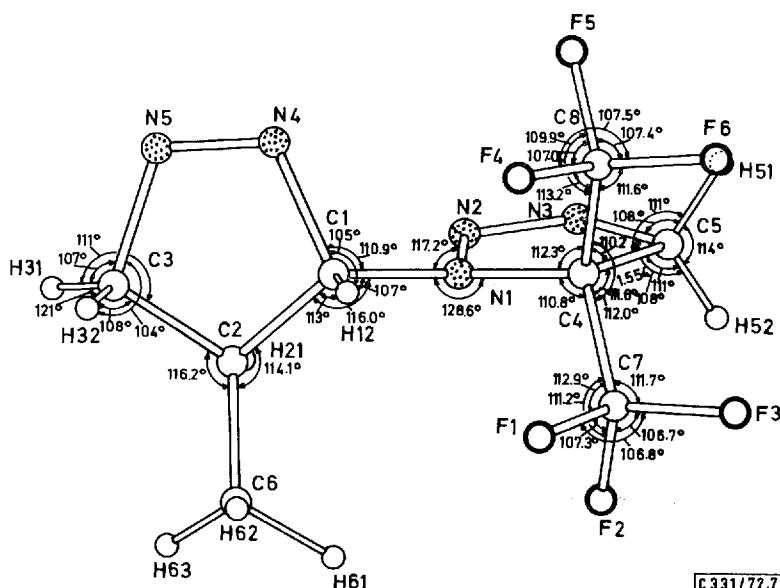


Abbildung 6. Projektion des Moleküls in Richtung der C1 – N1-Brückenbindung

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.

Konformativ Spannungen im Teilsystem H12 → F1 bzw. H12 → F4 (Abbildung 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  $\alpha$ -Positionen zu den N=N-Doppelbindungen. Für alle Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen, auch für die Wasserstoffatome gilt, daß jeweils der Winkel zwischen Substituent und Azostickstoff kleiner ist als derjenige zwischen Substituent und Dierderspitze ( $\beta$ -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  $\alpha$ -Stellungen werden von denjenigen in  $\beta$ -Stellungen in Richtung auf die Azostickstoffe gedrückt.



Abbild. 7. Molekülstruktur. Blickrichtung entlang der Ebene C1, N1, C4

Die Abbild. 8 verdeutlicht noch einmal die Situation an den  $\alpha$ -Positionen. Die Ringe sind jeweils auf die durch den Azostickstoff, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen definierte Ebene projiziert. Die theoretischen Substituentenlagen sind gestrichelt. Bei einer unverzerrten Anordnung sollte die Spur der Substituenten den Innenwinkel halbieren. Die Substituenten sind aber ca. 3–7° aus ihrer Ideallage um eine Achse senkrecht zur Projektionsebene auf die Azostickstoffe hin gedreht. Während die CH<sub>2</sub>-Gruppen gleichmäßig drehen — die Projektionen fallen übereinander —, dreht an C1 H12 stärker als N1, da letzteres Bestandteil eines Ringes ist.

Die Abstoßung zwischen  $\beta$ - und  $\alpha$ -Substituenten im Pyrazolinring äußert sich nicht nur in der beschriebenen Drehung der Substituenten in den  $\alpha$ -Positionen, sondern es findet gleichzeitig noch eine Vertwistung um die  $\alpha$ – $\beta$ -Bindungen C2–C3 und C1–C2 statt.

Tab. 4 enthält die Abstände der Substituenten an C1, C2 und C3 sowie C4 und C5 von der jeweils durch diese Atome und ihre beiden Ringnachbarn definierten Ebene. In Klammern sind die Abstände für die unverzerrten Substituentenlagen angegeben. Die Vorzeichen geben die Richtung der Abweichung von den Ideallagen an. Die *cis*-ständigen Nachbarn im Pyrazolinring — das sind: H31, H21; H32, C6; N1, H21; H12, C6; — haben jeweils entgegengesetzte Vorzeichen. Die *cis*-ständigen Substituentenpaare drehen voneinander weg, wobei pseudoaxiale Substituenten eine stärker axiale, pseudoäquatoriale eine stärker äquatoriale Lage einnehmen. Die Vertwistung erfolgt spiegelsymmetrisch. Anders sind jedoch die Verhältnisse an der Bindung C4–C5 im Triazolinring. Hier stimmen die berechneten Werte mit den beobachteten überein. Ein Twist dieser Art ist nicht nachweisbar.

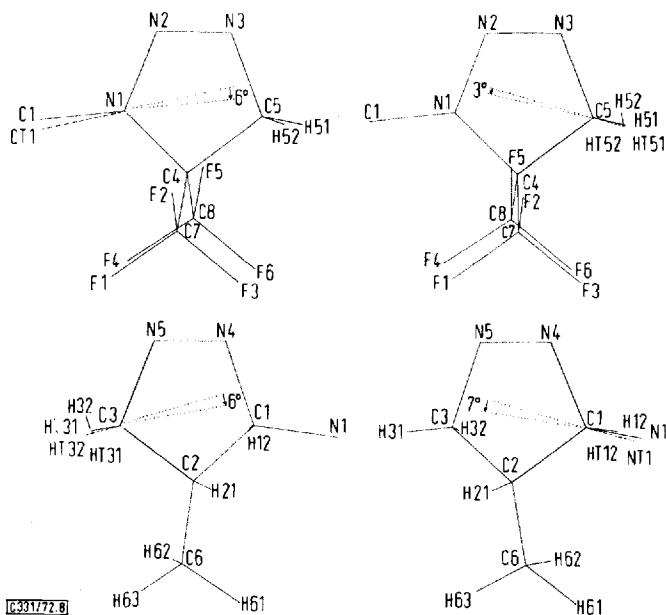


Abbildung 8. Winkeldeformationen an den  $\alpha$ -Positionen zu den  $N=N$ -Doppelbindungen. Zur Berechnung der theoretischen Substituentenlagen (mit T bezeichnet) wurden der Winkel zwischen den Substituenten und der Innenwinkel auf den jeweils gefundenen und die vier übrigen Außenwinkel auf den gleichen 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  $\alpha$ -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)  $212^\circ$  gegen  $218^\circ$  für H31 (äquatorial), an C1: für H12 (axial)  $218^\circ$  gegen  $226.9^\circ$  für N1 (äquatorial) und an C2: für H21 (axial)  $217^\circ$  gegen  $230.3^\circ$  für C6 (äquatorial). Die analogen Winkelsummen an C4 und C5 im Triazolinring sind identisch, — an C4:  $222.5^\circ$  gegen  $222.4^\circ$ ; an C5:  $219^\circ$  gegen  $219^\circ$  — wie es schon auf Grund des vorher zitierten Abstandskriteriums zu erwarten war.

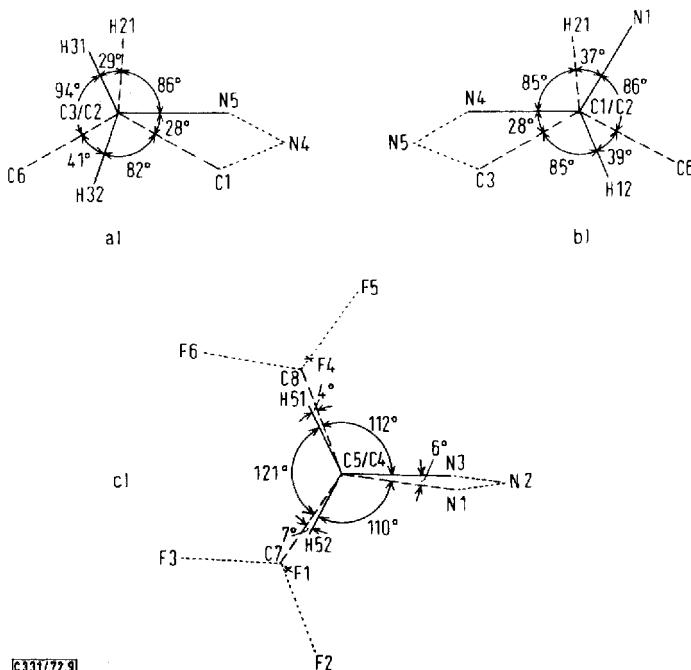


Abbildung 9. Partielle Konformationen an den C3—C2- (a), C1—C2- (b) und C5—C4-Bindungen (c)

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 ( $\text{CH}_3$ ) gegenüber, im anderen Fall zwei kleine (H), entsprechend großer und kleiner Diederwinkel. An der Bindung C1—C2 bilden die analogen Substituentenpaare H12, C6H<sub>3</sub> 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  $\text{CF}_3$ -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  $\text{CF}_3$ -Gruppe die Einebnung des Triazolinringes und damit die Umhybridisierung an N1 begünstigt. — Die Spannung zwischen den  $\text{CF}_3$ -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  $\text{CF}_3$ -Gruppen mit dem Triazolinring bilden, sind teilweise etwas verzerrt. So ist der  $\text{N}1-\text{C}4-\text{C}8$ -Winkel mit  $112.3^\circ$  etwas größer als der benachbarte  $\text{C}5-\text{C}4-\text{C}8$ -Winkel ( $110.2^\circ$ ). Die entsprechenden Winkel für die  $\text{C}7\text{F}_3$ -Gruppe sind fast gleich:  $110.8$  bzw.  $111.6^\circ$ . Im ersten Falle übertrifft die Abstoßung zwischen der  $\text{C}8\text{F}_3$ -Gruppe und dem Pyrazolinring diejenige zwischen  $\text{C}8\text{F}_3$  und dem benachbarten H-Atom, bei  $\text{C}7\text{F}_3$  gleichen sich beide Effekte in etwa aus. Die Asymmetrie der Außenwinkel an  $\text{C}4$  bezüglich der  $\text{C}8\text{F}_3$ -Gruppe wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß diese  $\text{CF}_3$ -Gruppe und der Pyrazolinylrest *cis*, die  $\text{C}7\text{F}_3$ -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:  $1.2 \text{ \AA}$ ; F:  $1.35 \text{ \AA}$ ; N:  $1.5 \text{ \AA}$ ; C:  $1.5 \text{ \AA}$

		Kontaktabstand (\text{\AA})		Kontaktabstand (\text{\AA})	
H-----H (2.4 \text{\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 \text{\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 \text{\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 \text{\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 \text{\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 \text{\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)
C-----H (2.70 \text{\AA})	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)	N-----N (3.0 \text{\AA})	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-----N (3.0 \text{\AA})	C 2-N 2	3.04 (0.5)
			N-----N (3.0 \text{\AA})	N 2-N 4	2.91 (0.4)
			C-----C (3.0 \text{\AA})	C 1-C 8	3.15 (0.5)
				C 1-C 7	3.28 (0.5)

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

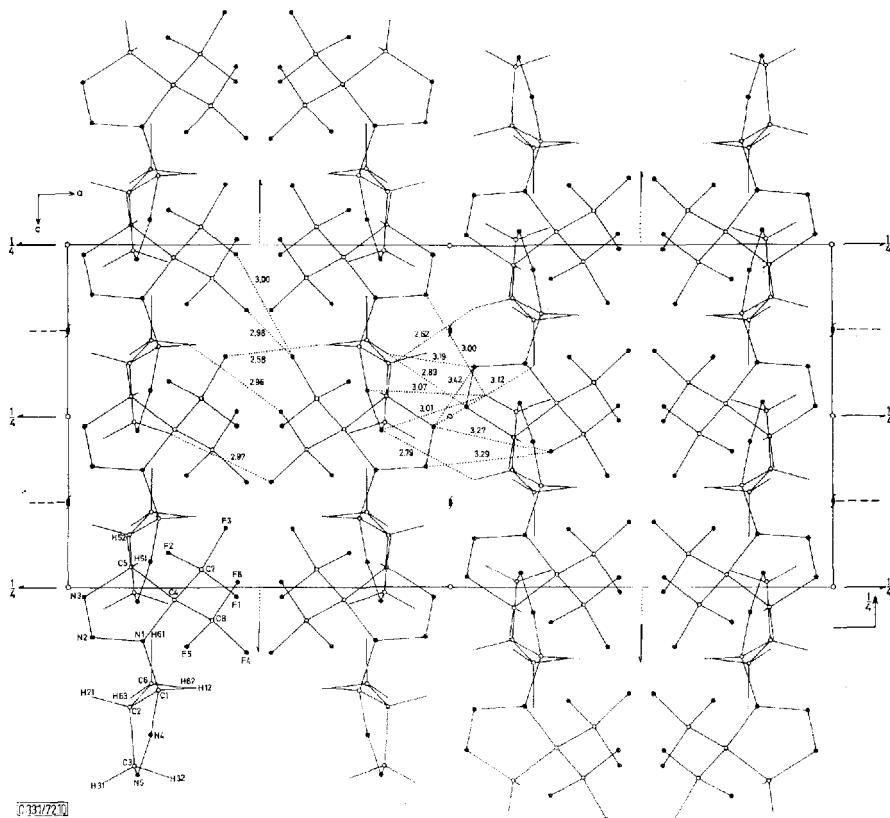


Abbildung 10. Projektion der Kristallstruktur auf die (010)-Ebene. Die kürzesten van der Waals-Abstände zwischen den Schichten sind eingetragen

Abbildung 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 Waals-Radien  $+0.5 \text{ \AA}$  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 Waals-Radien. Die verwendeten 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.

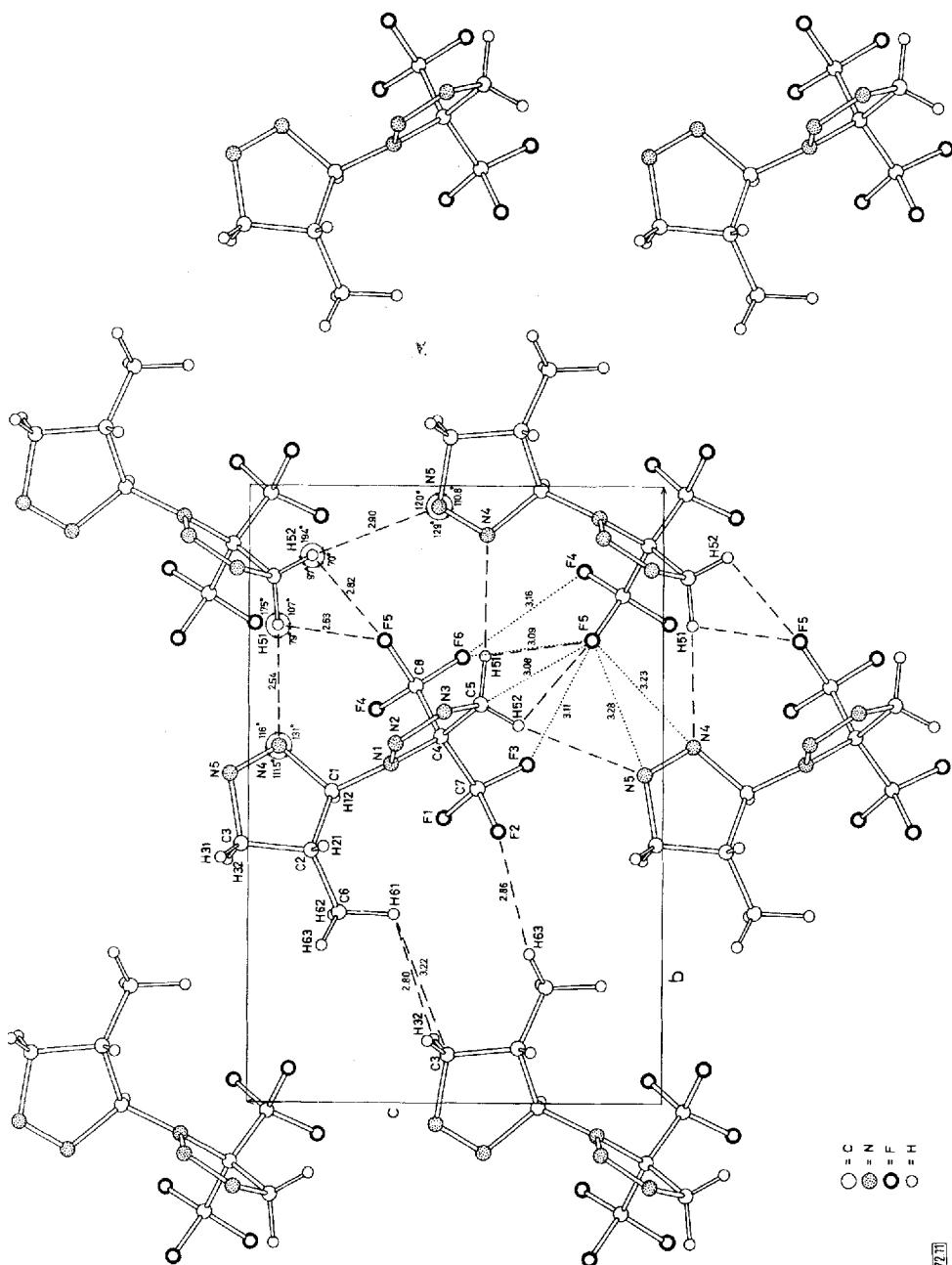
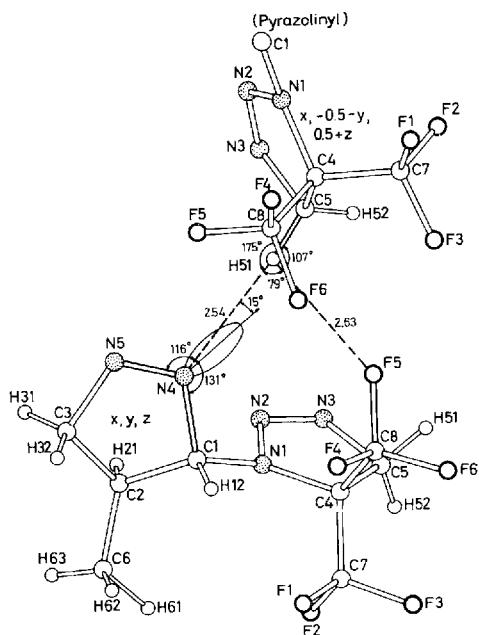


Abbildung 11. Projektion einer Schicht auf die (100)-Ebene. Die kürzesten van der Waals-Abstände sind eingetragen

C331/72.11



a)

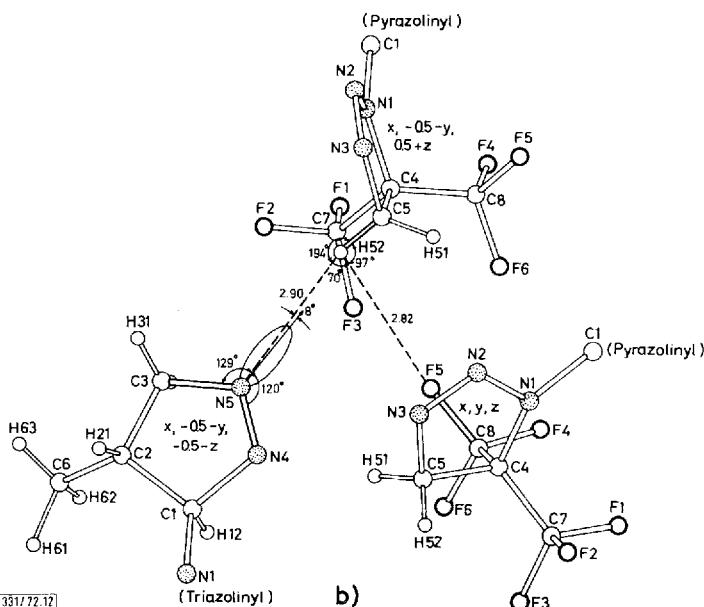


Abbildung 12. Wasserstoffbrückensysteme.

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

Abbildung 12 veranschaulicht die zwischenmolekularen H-Brückensysteme noch einmal im Detail. Beim ersten System (Abbildung 12a) liegt H51 in der durch C5, N4 und N5 definierten Ebene. Die C5—H51···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 Elektronenpaars an N4, das als Akzeptor wirkt. Der Winkel zwischen der Längsachse des freien Elektronenpaars und dem Vektor N4—H51 beträgt nur 15°. Der H51—N4-Kontakt ist der kürzeste aller zwischenmolekularen Kontakte und ist mit  $2.54 \pm 0.04$  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 (Abbildung 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]

---