

Die Struktur des planaren 4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylens

Gisela Sawitzki und Hans Georg von Schnering*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. Dezember 1978

4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen (**1**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit $Z = 2$ Molekülen pro Elementarzelle. Das Molekül ist praktisch eben (Auslenkungen nicht größer als 5 pm) und weicht von der Symmetrie D_{2h} kaum ab. Starke H-H-Wechselwirkungen sind die Folge dieser Struktur. Die kurzen Protonen-Kontakte betragen im Mittel 202 pm. Im 18-gliedrigen Ringsystem sind die mittleren Bindungslängen für die endocyclischen bzw. exocyclischen C–C-Bindungen 138.8 bzw. 148.7 pm. Die Veränderungen von Bindungslängen und Bindungswinkeln werden als Folge von Deformationen zur Abschwächung störender Protonenkontakte diskutiert.

The Structure of the Plane 4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylene

4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylene (**1**) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ (No. 14) with $Z = 2$ molecules per unit cell. The molecule has nearly D_{2h} symmetry. The deviations of the molecule-plane are not greater than 5 pm. Strong H-H interactions occur as a result of this structure. The mean value for the short proton contacts is 202 pm. In the 18-membered ring system the mean bond lengths are 138.8 and 148.7 pm, resp., for the endocyclic and exocyclic C–C bonds. The deformations of bond lengths and bond angles are discussed as a result of proton-proton contact weakening.

Kauffmann und Mitarbeiter konnten in letzter Zeit eine Reihe von heterocyclischen Cyclopolyaromaten synthetisieren¹⁾, darunter 4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen (**1**). Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung²⁾ deutet darauf hin, daß das Molekül stärker eingeebnet ist als das Stickstoff-freie Hexa-*m*-phenylen³⁾. Die Röntgenstrukturanalyse sollte über den Grad der Einebnung Auskunft geben.

Strukturbestimmung

1 kristallisiert in farblosen monoklinen Nadeln, die sich längs der Nadelachse *b* sehr leicht spalten lassen und häufig verzwillingt sind. Gitterkonstanten, Raumgruppe und Parameter wurden mit 4-Kreisdiffraktometer-Daten bestimmt (Syntex-P $\bar{1}$ -Diffraktometer; Cu-K α -Strahlung; $2\Theta/\Theta$ -scan; $2\Theta \leq 110^\circ$). Den Gitterkonstanten liegen die Bragg-Winkel von 15 Reflexen *hkl* zugrunde. Wegen der bevorzugten Orientierung der ebenen Moleküle in der Elementarzelle besitzen ungewöhnlich viele Reflexe verschwindend kleine Intensitäten. Nur für 729 *hkl* von 1351 möglichen Reflexen ist $I \geq 2\sigma(I)$. Wir haben bei der Bestimmung der Ortsparameter und Temperaturfaktoren die unsicheren kleinen $I(hkl)$ ausgeschlossen und uns auf die 729 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ beschränkt. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN⁴⁾) und Modellbetrachtungen. Die *E*-Synthesen der MULTAN-Lösungen zeigten ausgezeichnete Ebenen,

in denen sich überlagernde Dreieck-Muster mit Atomabständen von 140 pm ausgebreitet waren. Da die Elementarzelle 2 Moleküle enthält, müssen in der Raumgruppe $P2_1/n$ diese entweder durch die 2_1 -Achse oder das Zentrum $\bar{1}$ aus zwei Hälften zusammengefügt werden. Das erwartete zyklische Molekül kann nur mit der Symmetrie $\bar{1}$ entstehen, wodurch der Schwerpunkt des Moleküls definiert ist. Er fiel aber nicht mit dem Schwerpunkt der Dreiecksmuster zusammen. Die Atomverteilung wurde also lediglich intramolekular, nicht aber intermolekular vorgezeichnet. Die korrekte Orientierung wurde durch Verschieben des Moleküls in den ausgezeichneten Ebenen aufgefunden. Die H-Atome konnten nach der Bestimmung der Ortsparameter der schweren Atome in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Ihre Parameter wurden ebenfalls verfeinert. Nach Abschluß der anisotropen Verfeinerung ergab sich für die 729 Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ $R = 0.047$. Die Auswertung erfolgte mit dem XTL-Programm-System (Syntex) auf einem NOVA 1200-Rechner. Die Liste der Strukturfaktoren wird auf Wunsch zugesandt (HGS).

Ergebnis und Diskussion

4,4''',6,6'''-Tetraazahexa-*m*-phenylen (**1**), $C_{32}H_{20}N_4$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n - C_{2h}^5$ (Nr. 14) mit $a = 1789.0(4)$ pm, $b = 511.0(1)$ pm, $c = 1245.7(3)$ pm, $\beta = 106.71(2)^\circ$ und $Z = 2$ Molekülen pro Elementarzelle ($d_{R0} = 1.402$ g · cm $^{-3}$). Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4 (e) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Benennung der Atome nach Tab. 1 und die wichtigsten mittleren Bindungsabstände und -winkel können der Abb. 1 entnommen werden. Die Stereobilder (Abb. 2) geben einen Eindruck von der Packung der Moleküle und von ihrer Gestalt, vor allem in Hinblick auf die kurzen H—H-Kontakte im Zentrum und an der Peripherie.

Tab. 1. Ortsparameter (Standardabweichungen) und Temperaturparameter [10^{-20} m 2] (Standardabweichungen). Die B_{ij} sind definiert für $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$

Atom	x	y	z	B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(1)	-0.1522(2)	-0.5532(9)	-0.0611(4)	2.71(22)	2.89(23)	2.29(24)	3.44(23)	0.27(20)	0.63(19)	0.33(20)
C(2)	-0.2077(3)	-0.7245(10)	-0.0419(4)	3.97(27)	3.97(27)	2.98(26)	4.23(27)	-0.76(23)	0.78(22)	-0.46(22)
C(3)	-0.2305(3)	-0.7118(10)	0.0549(4)	3.99(27)	3.77(26)	3.73(27)	4.73(28)	-1.04(23)	1.56(23)	0.38(24)
C(4)	-0.1976(3)	-0.5313(10)	0.1382(4)	3.35(24)	3.22(22)	3.61(26)	3.48(23)	-0.06(23)	1.18(19)	0.29(22)
C(5)	-0.1410(2)	-0.3616(9)	0.1231(4)	2.58(23)	2.84(24)	2.65(26)	3.53(24)	-0.28(19)	0.85(19)	0.02(20)
C(6)	-0.1204(2)	-0.3747(9)	0.0244(4)	3.28(26)	3.04(24)	3.16(27)	3.99(24)	-0.57(21)	1.35(20)	-0.15(22)
C(7)	-0.1033(3)	-0.1667(9)	0.2117(4)	3.26(25)	3.29(24)	3.08(26)	3.41(24)	0.09(22)	1.46(21)	-0.39(22)
N(8)	-0.1282(3)	-0.1594(9)	0.3024(4)	5.09(26)	7.15(29)	5.51(29)	4.89(24)	-2.63(24)	3.65(23)	-2.03(22)
C(9)	-0.0923(4)	0.0182(15)	0.3790(5)	6.83(38)	10.75(47)	9.52(50)	5.19(33)	-5.38(44)	5.88(34)	-3.35(34)
N(10)	-0.0367(3)	0.1860(10)	0.3764(4)	5.44(27)	7.46(29)	6.49(32)	5.00(25)	-3.59(26)	3.82(22)	-2.30(23)
C(11)	-0.0130(3)	0.1796(10)	0.2845(4)	3.01(24)	3.67(24)	3.23(26)	2.87(22)	-0.23(23)	0.97(20)	-0.27(23)
C(12)	-0.0454(3)	-0.0015(10)	0.2016(4)	3.20(24)	3.96(25)	3.67(27)	3.01(22)	-0.38(23)	1.37(19)	-0.35(23)
C(13)	0.0083(3)	0.3671(9)	0.2766(4)	3.05(24)	2.89(22)	2.74(25)	3.11(23)	0.04(21)	0.41(19)	-0.47(21)
C(14)	0.0829(3)	0.5354(10)	0.3649(4)	3.14(24)	3.51(24)	3.32(26)	3.27(22)	0.12(22)	0.63(19)	-0.76(22)
C(15)	0.1393(3)	0.7091(10)	0.3534(4)	3.51(26)	4.13(28)	3.85(28)	3.85(26)	-0.56(24)	1.02(21)	-1.32(23)
C(16)	0.1614(3)	0.7208(10)	0.2558(4)	3.67(26)	3.45(25)	3.06(26)	4.37(25)	-0.92(22)	0.94(21)	-0.88(24)
C(17)	0.1294(2)	0.5536(9)	0.1660(4)	2.54(22)	2.55(21)	2.66(24)	3.03(22)	0.16(20)	0.72(18)	-0.24(20)
C(18)	0.0719(3)	0.3804(9)	0.1803(4)	3.30(26)	3.57(25)	2.94(28)	3.14(25)	-0.46(22)	0.86(21)	-0.67(21)

Ortsparameter der H-Atome (Standardabweichungen)

H(2)	-0.230(2)	-0.845(7)	-0.097(3)	H(12)	-0.028(2)	-0.008(9)	0.138(3)
H(3)	-0.272(2)	-0.831(7)	0.067(3)	H(14)	0.068(2)	0.530(9)	0.434(3)
H(4)	-0.212(2)	-0.526(8)	0.212(3)	H(15)	0.161(2)	0.826(9)	0.412(4)
H(6)	-0.081(2)	-0.261(7)	0.015(3)	H(16)	0.205(2)	0.826(9)	0.254(3)
H(9)	0.393(2)	0.485(9)	0.943(3)	H(18)	0.050(2)	0.285(9)	0.120(3)

Die einzelnen Sechsringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben (± 0.6 pm). Die Flächennormalen benachbarter Ringe sind um 2 bis 5° gegeneinander geneigt, so daß die

Tab. 2. Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen)

A(1)	A(2)	Abstand	Typ	A(1)	A(2)	Abstand	Typ	A(2)	A(1)	A(3)	Winkel	Typ	A(2)	A(1)	A(3)	Winkel	Typ
C(1) - C(2)	139.6(7)	A5		C(9) - N(10)	132.1(9)	B1		C(2) - C(1) - C(6)	115.7(4)	a5			C(9) - N(10) - C(11)	115.8(5)	b2		
C(1) - C(6)	139.3(7)	A4		N(10) - C(11)	132.9(7)	B2		C(2) - C(1) - C(17)	123.2(4)	c2			N(10) - C(11) - C(12)	119.3(5)	b3		
C(1) - C(17)	148.5(8)	E1		C(11) - C(12)	138.4(7)	B3		C(6) - C(1) - C(17)	121.1(4)	c1			N(10) - C(11) - C(13)	117.9(4)	d2		
C(2) - C(3)	138.0(7)	A6		C(11) - C(13)	148.1(7)	E2		C(1) - C(2) - C(3)	121.6(5)	a6			C(12) - C(11) - C(13)	122.8(4)	d1		
C(3) - C(4)	138.7(7)	A1		C(13) - C(14)	139.3(6)	A2		C(2) - C(3) - C(4)	121.1(5)	a1			C(7) - C(12) - C(11)	120.6(4)	b4		
C(4) - C(5)	138.5(7)	A2		C(13) - C(18)	138.2(6)	A3		C(3) - C(4) - C(5)	118.9(4)	a2			C(11) - C(12) - C(14)	121.0(4)	c4		
C(5) - C(6)	138.3(6)	A3		C(14) - C(15)	138.3(7)	A1		C(4) - C(5) - C(6)	118.8(4)	a3			C(11) - C(13) - C(18)	120.4(4)	c3		
C(5) - C(7)	149.6(6)	E2		C(15) - C(16)	138.3(7)	A6		C(4) - C(5) - C(7)	120.6(4)	c4			C(14) - C(13) - C(18)	118.6(4)	a3		
C(7) - N(8)	132.9(6)	B2		C(16) - C(17)	139.7(7)	A5		C(6) - C(5) - C(7)	120.6(4)	c3			C(13) - C(14) - C(15)	119.0(4)	a2		
C(7) - C(12)	137.0(7)	B3		C(17) - C(18)	139.4(7)	A4		C(1) - C(6) - C(7)	123.8(4)	a4			C(14) - C(15) - C(16)	121.4(5)	a1		
N(8) - C(9)	134.0(8)	B1						C(5) - C(7) - N(8)	117.1(4)	d2			C(15) - C(16) - C(17)	121.0(5)	a6		
								C(5) - C(7) - C(12)	122.4(4)	d1			C(16) - C(17) - C(18)	116.1(4)	a5		
								N(8) - C(7) - C(12)	120.5(5)	b3			C(16) - C(17) - C(1)	122.9(4)	c2		
								C(7) - N(8) - C(9)	114.5(5)	b2			C(18) - C(17) - C(1)	120.9(4)	c1		
								N(8) - C(9) - N(10)	129.2(6)	b1			C(13) - C(18) - C(17)	123.8(4)	a4		

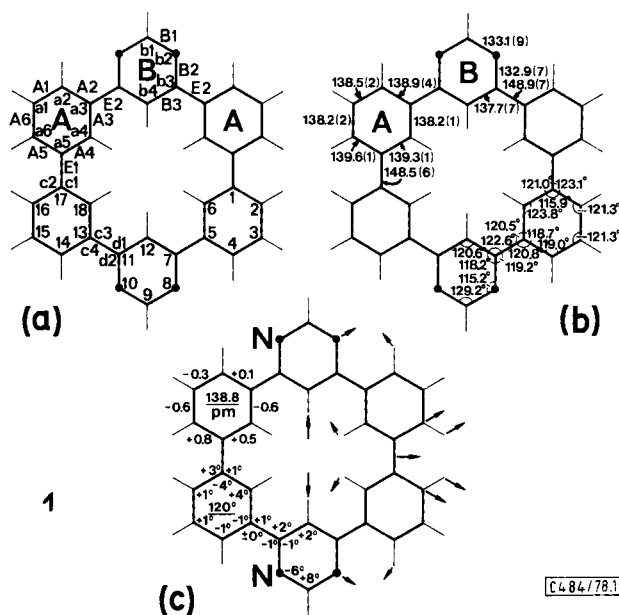


Abb. 1. (a) Benennung der Atome und Ringe sowie der funktionell verschiedenen Abstände (A 1-A 6, B 1-B 3, E 1, E 2) und Winkel (a 1-a 6, b 1-b 4, c 1-c 4, d 1, d 2).

(b) Mittelwerte für die funktionell gleichwertigen Bindungsabstände in pm (Standardabweichungen) und Bindungswinkel in Grad.

(c) Abweichungen der mittleren Bindungsabstände und Bindungswinkel von den Idealwerten (im Zentrum der Ringe angegeben). Die durch die Deformationen des Gerüsts verursachten Verschiebungen der H-Atome aus den „idealen“ Positionen sind durch Pfeile angedeutet (vgl. Text).

Die N-Atome sind als schwarze Punkte dargestellt

C- bzw. N-Atome bis zu 5 pm von der mittleren Molekülebene entfernt sind. Diese Abweichungen sind signifikant größer als die mittlere Standardabweichung ($\sigma = 0.6$ pm). Gemessen am Durchmesser des Moleküls (1200 pm) sind diese Abweichungen dennoch minimal, so daß das gesamte Molekül praktisch eben ist und von der Symmetrie D_{2h-mm} kaum abweicht. Dadurch kommen sich die sechs Protonen im Zentrum des Moleküls (H 6, H 6', H 12, H 12', H 18, H 18') und auch einige Protonen an der Peripherie (H 2,

H 16) außerordentlich nahe. Deformationen bei Bindungslängen und Bindungswinkeln in den Phenylenringen zeigen sehr deutlich an, daß diese Protonenkontakte optimal reduziert werden. Trotzdem bleiben bemerkenswert enge H-H-Kontakte von 193 bis 213 pm (mittlere C-H = 92 pm) bestehen, die für die eingangs erwähnten chemischen Verschiebungen der ^1H -Kernresonanz verantwortlich sind. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß H-H-Kontakte von 220 pm ausreichen, um z. B. die Rotation von Methylgruppen zu hindern⁵⁾. In Biphenyl-Systemen lassen sich H-H-Abstände dieser Größenordnung erreichen, wenn die Ringe um rund 40° gegeneinander gedreht werden. Dies gilt z. B. für Biphenyl in der Gasphase⁶⁾ sowie 4,4'-Dibrombiphenyl⁷⁾ und Hexa-*m*-phenyl³⁾ in kristallinem Zustand, während Biphenyl planar kristallisiert⁸⁾.

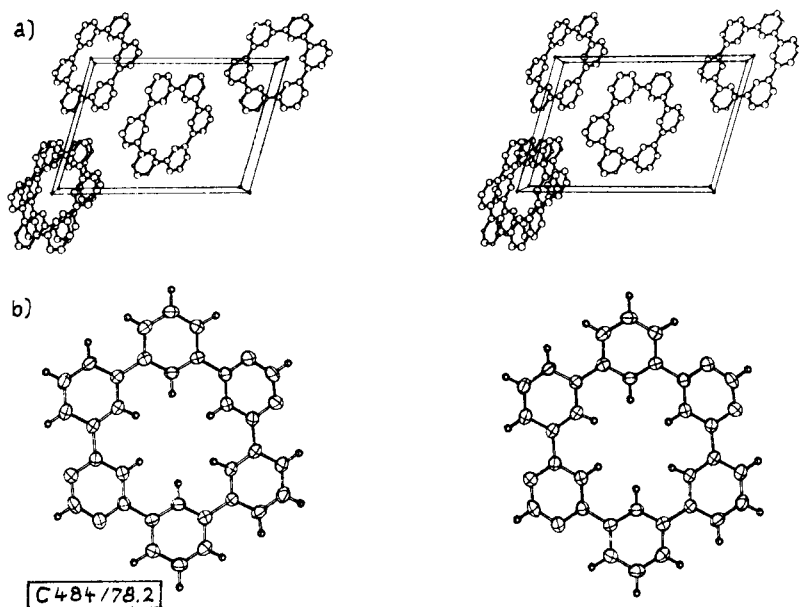


Abb. 2. Stereopaare⁹⁾ einer Elementarzelle (a) und eines Moleküls mit den Schwingungsellipsoiden der Atome (b). Teil (a) läßt die Packung der Moleküle und ihre Orientierung gut erkennen. Die N-Atome sind hier durch kleinere Kugeln dargestellt

Das von uns untersuchte Tetraazahexa-*m*-phenylen wird kristallographisch aus zwei Phenylenringen A und einem Diazaphenylenring B aufgebaut (Abb. 1). Die mittleren C-C-Abstände in den Ringen A betragen $\bar{A}_1 = 138.8(5)$ pm. In den Ringen B sind die mittleren Abstände C-N = 133.0(8) pm und C-C = 137.7(7) pm erwartungsgemäß verschieden. Die exocyclischen Bindungen $E_1 = 148.5(6)$ pm und $\bar{E}_2 = 148.8(7)$ pm sind ebenso groß wie im Hexa-*m*-phenyl³⁾, in welchem die benachbarten Ringe um 37° gegeneinander gedreht sind. Eine Streckung zur Verringerung der Protonenabstoßung tritt an diesen Bindungen also nicht auf. Dafür sind Bindungsabstände und Bindungswinkel der Phenylenringe in systematischer Weise verändert.

In Abb. 1 sind die mittleren Werte funktionell identischer Bindungsabstände und Bindungswinkel eingetragen. Ferner sind die Abweichungen von Idealwerten *I* angegeben,

wobei gilt $I(A\ 1-A\ 6) = 138.8\text{ pm}$, $I(a\ 1-a\ 6) = 120^\circ$, $I(c\ 1-c\ 4) = 120^\circ$, $I(B\ 1-B\ 2) = 133.0\text{ pm}$, $I(B\ 3) = 137.7\text{ pm}$, $I(b_1-b_2) = 120.8^\circ$, $I(b\ 3) = 119.6^\circ$, $I(b\ 4) = 118.5^\circ$, $I(d\ 1-d\ 2) = 120.2^\circ$. Die experimentellen Mittelwerte zeigen eine deutliche Differenzierung funktionell verschiedener Abstände und Winkel an. Dabei sind die Standardabweichungen der Mittelwerte merklich kleiner als die der Einzelwerte, was für eine sinnvolle Mittelung bei den funktionell identischen Werten spricht.

Wenngleich die Standardabweichungen unserer Einzelwerte auch relativ groß sind, können doch einige systematische Details bei den Mittelwerten diskutiert werden. Zunächst muß man sich klar machen, daß mit den angegebenen Idealwerten H-H-Kontakte von 187 pm auftreten würden, wenn man die üblichen Abstände $C-H = 100\text{ pm}$ vorgibt. Selbst eine Reduktion auf $C-H = 92\text{ pm}$, den von uns beobachteten mittleren $C-H$ -Abstand, vergrößert die Protonenkontakte lediglich auf 195 pm. Auch die Auslenkungen aus der Molekülebene liefern hierzu maximale Beiträge von 1 pm. Das Tetraaza-hexa-*m*-phenylen unterscheidet sich vom Hexa-*m*-phenylen hinsichtlich der Protonenkontakte wesentlich nur durch das Fehlen der Protonen an den Positionen N(8) und N(10). Das Molekül nutzt diese Lücken optimal aus, um durch Deformationen (in Abb. 1 durch Pfeile angedeutet) die H-H-Kontakte zu schwächen und so dem gesamten Ringsystem seine planare Konformation zu ermöglichen. Die exocyclischen Bindungen E 1 werden nach außen gedrückt und damit die Winkel α_2 um 3° aufgeweitet (gebogene Bindung?). Die gleichzeitige Verlängerung von A 5 auf Kosten von A 6 entfernt dann die peripheren Protonen H(2) und H(16) voneinander auf 213 pm. Die Drehung der Ringe A bewegt auch die Protonen H(4) und H(14) in die durch N(8) und N(10) geschaffenen Protonenlücken in der Peripherie. Die N-Atome rücken ebenfalls in diese Lücke, was man an den Winkeländerungen $\Delta(b\ 2) = -6^\circ$ und $\Delta(b\ 1) = +8^\circ$ erkennt. Im Zentrum sind durch diese Deformation zwar die Kontakte zu H(12) beseitigt (203 bzw. 210 pm), diejenigen zwischen H(6) und H(18) aber wesentlich verstärkt worden. Diesen Kontakten schließlich weicht das System durch Verlängerung der Abstände A 4 und einer Vergrößerung der Winkel α_4 aus, so daß die Abstände H(6)-H(18) auf 193 pm vergrößert werden.

Wie man in Abb. 2 erkennt, sind die Moleküle optimal gepackt. Wir glauben deshalb, daß die planare Konformation nicht von Kristalleffekten herrührt, sondern auch dem isolierten Molekül eigen ist. Hierfür spricht ja auch das eingangs erwähnte ^1H -NMR-Spektrum in Lösung²⁾. Durch die planare Konformation kann das Molekül zusätzliche π -Wechselwirkungen zwischen den 6-Ringen eingehen, deren Energiegewinn die aufzubringende Deformationsenergie und die abstoßenden H-H-Wechselwirkungen überwiegt. Verglichen mit dem Hexa-*m*-phenylen³⁾ ist die Eliminierung von 4/12 aller störenden H-H-Kontakte hierzu offensichtlich ausreichend. Die Deformation des Systems im Bereich der N-Atome und im Bereich der benachbarten Protonen H(4) und H(14) wurde bereits erwähnt. Die resultierenden Abstände $N(8)-H(4) = 246\text{ pm}$ und $N(10)-H(14) = 252\text{ pm}$ sind zwar noch recht groß, wir glauben aber, daß die Veränderungen in diesem Teil des Moleküls schwache N-H-Wechselwirkungen zu diskutieren erlauben. Auch diese würden zur Stabilisierung der planaren Konformation beitragen. Schließlich weisen die relativ großen, sich systematisch ändernden Temperaturfaktoren B bzw. B_{ij} der Atome N(8), C(9) und N(10) auf beträchtlich verstärkte Bewegungen in diesem Molekülteil hin.

Wir danken Herrn Prof. Th. Kauffmann, Münster, für die Überlassung der Kristalle und Herrn Dr. K. Peters, Stuttgart, für die Messung der Beugungsintensitäten. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte uns durch ein Stipendium (G. S.) und der *Fonds der Chemischen Industrie* durch Sachmittel.

Literatur

- ¹⁾ Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **91**, 1 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 1 (1979).
- ²⁾ Th. Kauffmann, B. Muke, R. Otter und D. Tiegler, *Angew. Chem.* **87**, 746 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 714 (1975).
- ³⁾ H. Irngartinger, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, *Chem. Ber.* **103**, 1132 (1970).
- ⁴⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
- ⁵⁾ G. Sawitzki und H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **88**, 616 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 552 (1976).
- ⁶⁾ O. Bastiansen und M. Traetteberg, *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).
- ⁷⁾ P. Kronebusch, W. B. Gleason und D. Britton, *Cryst. Struct. Commun.* **5**, 839 (1976).
- ⁸⁾ G. P. Charbonneau und Y. Delugeard, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 1586 (1977).
- ⁹⁾ C. K. Johnson, ORTEP ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1971.

[484/78]