

Triisopropylammonium-chlorid: Einkristallstruktur und Berechnungen zur Protonierung des p-Typ-Stickstoff-Elektronenpaars^[2]

Hans Bock*, Ilka Göbel, Wolfgang Bensch und Bahman Solouki

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt/Main

Eingegangen am 13. Oktober 1993

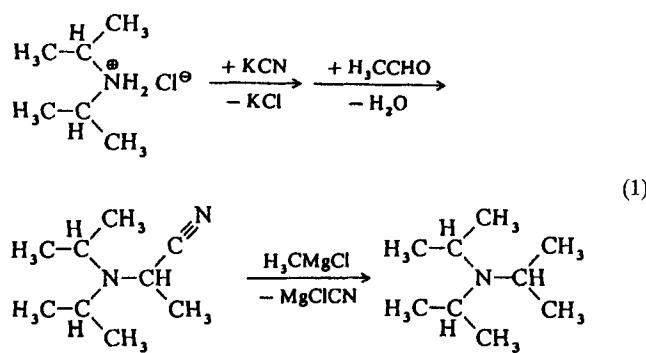
Key Words: Sterically overcrowded trialkylammonium salt / Single-crystal structure / Protonation-energy hypersurface calculations

Structures and Molecular Properties of Sterically Overcrowded Molecules 43^[1]. – Triisopropylammonium Chloride: Single-Crystal Structure and Calculations Concerning the Protonation of the p-Type Nitrogen Electron Pair^[2]

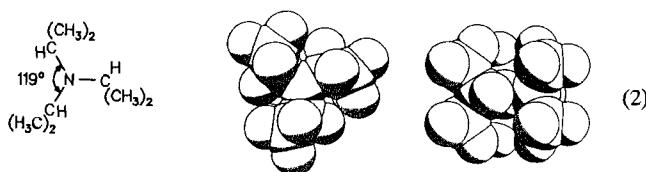
The protonation of triisopropylamine, which contains an almost planar NC_3 skeleton of C_3 symmetry and, therefore, a p-type N electron pair, with HCl in methanol causes severe structural perturbation due to extreme steric overcrowdedness: the single-crystal structure determination (orthorhombic Pbca , $Z = 8$) proves that the molecular symmetry is reduced to C_s by the rotation of one isopropyl group around its CN axis by almost 90° and the decrease of the angles CNC from 119° each to 115° , 115° and 111° , respectively. The

$\text{Cl}^\ominus\cdots(\text{H})\text{N}$ hydrogen bond distance of 315 pm is presumably slightly increased by steric overlap of the van der Waals radii of Cl^\ominus and one of the three adjacent methyl groups. The protonation of the p-type lone pair of triisopropylamine including the pyramidalization of the nitrogen centre and the twist of one isopropyl group can be simulated by a one-dimensional energy hypersurface calculation, if H^\oplus attack outside the C_3 axis is assumed.

Triisopropylamin kann ausgehend von Diisopropylammonium-chlorid in drei Stufen dargestellt werden (1)^[2–4].

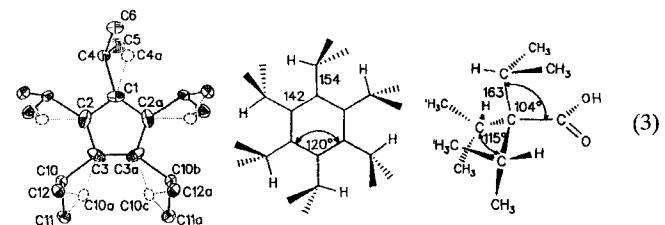


Seine Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[4,5] beweist, daß die sterische Überfüllung durch drei Isopropyl-Substituenten die Trialkylamin-N-Pyramide einebnnet (2).



Die Winkelsumme um das N-Zentrum beträgt 357° und die ausgehend von den Strukturdaten^[4] mit realistischen Wasserstoffradien von 52 pm^[6] gezeichneten Kalotten-An-

sichten senkrecht zur und in der NC_3 -Ebene (2) veranschaulichen, daß sich die Isopropyl-Gruppen unter optimaler Raumnutzung in Zahnrad-artiger $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}\cdots(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$ -Konformation um den Amin-Stickstoff anordnen. Für andere Polyisopropyl-substituierte Verbindungen wie das Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal^[7], Hexaisopropylbenzol^[8] oder Triisopropylessigsäure^[9] werden teils vergleichbare, allerdings häufig fehlgeordnete Einkristallstrukturen gefunden (3).



Das in Substanz isolierbare rote Pentaisopropylcyclopentadienyl-Radikal^[7] belegt, daß die Umhüllung durch 10 peripherie Methylgruppen eine kinetische Stabilisierung bewirkt. Hexaisopropylbenzol weist infolge der Zahnrad-Konformation der Isopropyl-Substituenten einen unverzerrten Sechsring auf^[8]. Demgegenüber sind in Triisopropylessigsäure mit andersartiger Anordnung der Isopropyl-Gruppen die CC-Einfachbindungen teils bis auf 163 pm verlängert, und die Winkel \neq CCC schwanken zwischen 104 und 115° ^[9].

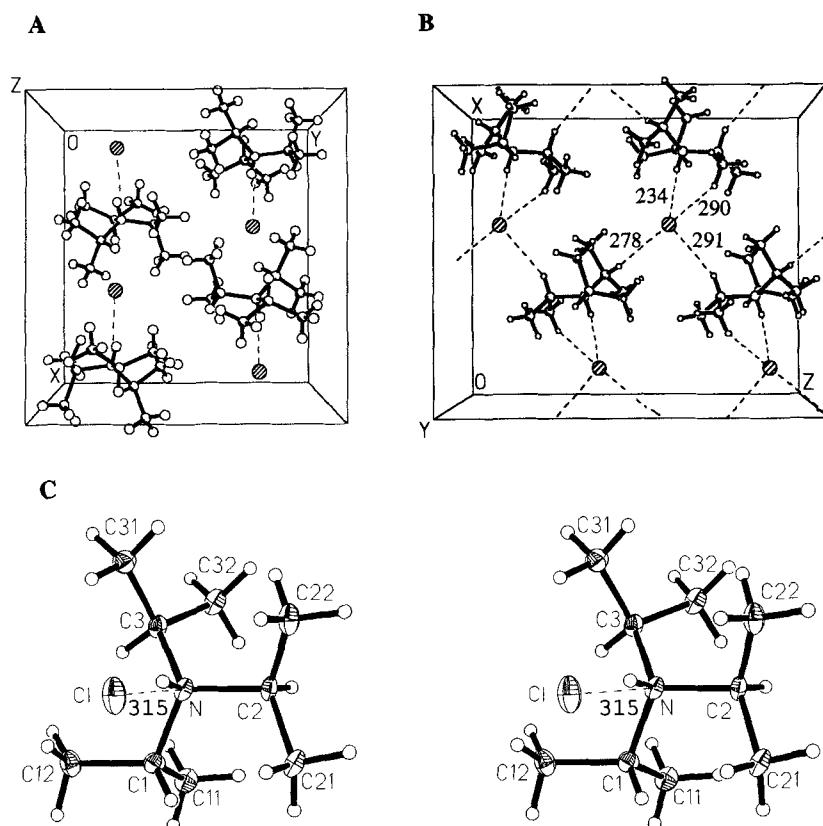


Abb. 1. Einkristallstruktur von Triisopropylammonium-chlorid: A, B) Ausschnitte der Elementarzelle (orthorhombisch $Pbca$, $Z = 8$) in Z- sowie Y-Richtung ($H \cdots Cl$ -Abstände in pm) und C) Stereodiagramm der Molekülstruktur mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Numerierung (Tab. 1)

Diese und andere Befunde an Polyisopropyl-substituierten Verbindungen führen für das sterisch überfüllte Triisopropylamin (2), das nach Titration mit 0.1 n $HClO_4$ in 2-Methoxyethanol einen pK_a -Wert von 7 aufweist^[10], zur Frage nach den schwer vorstellbaren Strukturänderungen bei Protonierung. Von besonderem Interesse ist dabei, ob die Einebnung des NC_3 -Gerüstes erhalten bleibt und wie sich gegebenenfalls das H^\oplus an das p-Typ-Stickstoff-Elektronenpaar anlagert.

Darstellung und Einkristallstruktur von Triisopropylammonium-chlorid

Triisopropylammonium-chlorid läßt sich aus Triisopropylamin mit konzentrierter Salzsäure in Methanol gewinnen; Umkristallisation des Rohproduktes aus heißem Dioxan liefert bei langsamem Abkühlen farblose Einkristalle mit zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Reflexprofilen (Exp. Teil).

Triisopropylammonium-chlorid kristallisiert in orthorhombischen Kristallen (Raumgruppe: $Pbca$) mit je 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Gitter (Abb. 1; A und B) finden sich die Triisopropylammonium-Ionen in X, Z -Schichten angeordnet, wobei ihre Wasserstoffbrücken $N-H \cdots Cl$ zu den Chlorid-Ionen vermutlich wegen optimaler Packung jeweils abwechselnd einander entgegengesetzt ausgerichtet sind (Abb. 1; A). Innerhalb einer Schicht lassen sich relativ zueinander versetzte Ketten erkennen, in denen

das Cl^\ominus -Ion einer Formeleinheit in den durch die Versetzung erzeugten Hohlraum zwischen zwei Triisopropylammonium-Ionen der Nachbarkette hineinragt (Abb. 1; B). Jedes Chlorid-Ion bildet wie in Trimethylammonium-chlorid^[11] und -iodid^[12] nur zu einem Stickstoffzentrum eine Wasserstoffbrücke $Cl^\ominus \cdots (H)N$ aus (Abb. 1), die mit einem Abstand $d_{Cl \cdots N} = 315$ pm und einem Knickwinkel $\angle N-H \cdots Cl = 163^\circ$ weniger stark ausgeprägt ist als die im vergleichbaren Trimethylammonium-Salz ($d_{Cl \cdots N} = 300$ pm; $\angle N-H \cdots Cl = 180^\circ$ ^[11]). Die bei einer Meßtemperatur von 100 K (Exp. Teil) ermittelten Wasserstoffbrücken-Abstände $N \cdots H$ von 84 pm und $H \cdots Cl$ von 234 pm (Tab. 1) sind bei Vergleich mit Neutronenbeugungs-Strukturdaten auf etwa 103 pm und 215 pm zu korrigieren^[13-15].

Bei näherer Betrachtung der Kristallstruktur (Abb. 1; B und C) fallen zwei relativ kurze intermolekulare Abstände $Cl^\ominus \cdots (H)C$ zwischen dem Chlorid-Ion und den Isopropylzentren C3 und C2 sowie ein intramolekularer $Cl^\ominus \cdots (H_3)C$ -Abstand zu einer Methylgruppe ins Auge, die mit 357 und 381 pm sowie 367 pm im Bereich der van-der-Waals-Radiensumme $r^{vdW}(Cl^\ominus) + r^{vdW}(CH_3) = 181 + 200 = 381$ pm^[5,16] liegen. Nach Vergleich mit teils Neutronenbeugungs-Strukturdaten^[13-15] neigen HC-Bindungen an Elektronenakzeptor-Zentren wie hier dem positiv geladenen Stickstoff-Atom allgemein dazu, H-Brückenkontakte zu Cl auszubilden^[17]. Postuliert wird, daß die anziehenden elektrostatischen über die abstoßenden van-der-Waals-Wechsel-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] von Triisopropylammonium-chlorid

Bindungslängen			
N-C(1)	152.0 (5)	C(2)-C(21)	152.1 (5)
N-C(2)	153.9 (4)	C(2)-C(22)	150.7 (5)
N-C(3)	154.0 (4)	C(3)-C(31)	151.0 (5)
C(1)-C(11)	151.7 (5)	C(3)-C(32)	152.3 (4)
C(1)-C(12)	152.5 (5)	N-H	84 (3)
C(22)-Cl	366.7 (2)	N-Cl	315.0 (2)

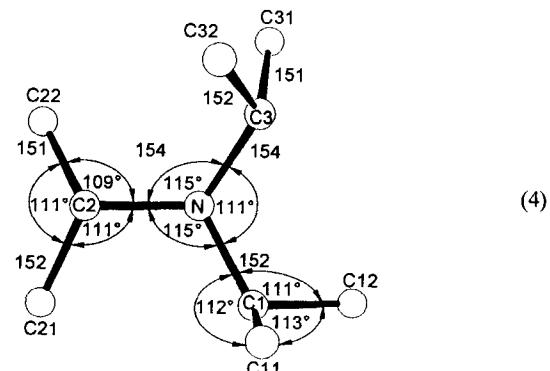
Bindungswinkel			
C(1)-N-C(2)	114.5(2)	N-C(2)-C(21)	111.0(2)
C(1)-N-C(3)	111.1(2)	N-C(2)-C(22)	109.1(3)
C(2)-N-C(3)	114.9(2)	C(21)-C(2)-C(22)	110.6(3)
N-C(1)-C(11)	111.9(3)	N-C(3)-C(31)	111.6(2)
N-C(1)-C(12)	110.9(3)	N-C(3)-C(32)	114.2(2)
C(11)-C(1)-C(12)	112.6(3)	C(31)-C(3)-C(32)	112.3(3)
C(1)-N-H	107 (2)	C(2)-N-H	103 (2)
C(3)-N-H	106 (2)	N-H-Cl	163
C(22)-H(22)-Cl	138		

Torsionswinkel							
C2	N	C1	C11	-66.6(0.3)	C3	N	C2
C2	N	C1	C12	166.8(0.2)	C3	N	C2
C3	N	C1	C11	65.6(0.3)	C1	N	C3
C3	N	C1	C12	-61.0(0.3)	C1	N	C3
C1	N	C2	C21	-41.0(0.3)	C2	N	C3
C1	N	C2	C22	-163.1(0.2)	C2	N	C3
H1	C1	N	H	-63 (3)	H2	C2	N
H3	C3	N	H	-104 (3)	H	-168 (3)	

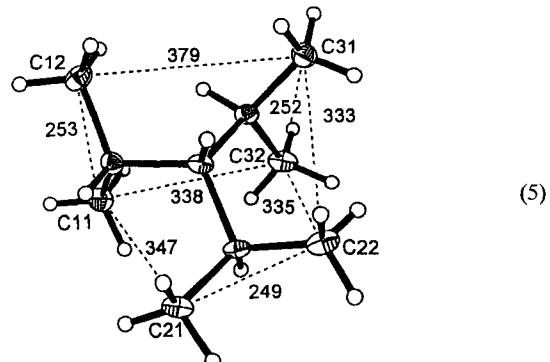
wirkungen dominieren, und es werden Kontakte mit Abständen $d_{\text{H}\cdots\text{Cl}^{\ominus}} < r^{\text{vdW}}(\text{H}) + r^{\text{vdW}}(\text{Cl}^{\ominus})$ im Bereich 280 bis 330 pm^[17] als Wasserstoffbrücken definiert. Die trotz der Tieftemperatur-Struktur nur mit Vorbehalt angegebenen Daten für Triisopropylammonium-chlorid sind: Cl $^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{C}3)$ 278 pm und 138°, Cl $^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{C}2)$ 291 pm und 156° sowie Cl $^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{H}_2\text{C}22)$ 290 pm und 138° (Abb. 1; B). Wie insbesondere an „herringbone“-Strukturmotiven von Polychlor-„Aromaten“ ausführlich erläutert^[17], erhöhen solche inter- und intramolekularen Kontakte Cl $\cdots\text{H}(\text{C})$ die Gitter(sublimations)energie und sind daher vorteilhaft. Hingewiesen sei auch darauf, daß die kürzesten intermolekularen C $\cdots\text{C}$ -Abstände nur 359 pm betragen und damit bis zu 10% innerhalb der van-der-Waals-Radiensumme zweier H₃C-Gruppen von $2 \times 200 = 400$ pm^[5] liegen: Die peripheren Methylgruppen der Triisopropylammonium-Ionen sind daher teilweise unter Erhöhung ihrer Rotationsbarrieren und vermutlich infolge der C $^{\delta\ominus}\cdots\text{H}^{\delta\oplus}$ -Polarisation durch die N $^{\oplus}$ -Ladung ineinander verzahnt.

Im Triisopropylammonium-Ion erzwingt die N-Protonierung eine Pyramidalisierung des im Triisopropylamin nahezu ebenen NC₃-Gerüsts (2), wobei die N-Winkelsumme $\Sigma \neq \text{CNC}$ von 357° auf 341° verringert wird (vgl. Tab. 1) (4).

Wie ersichtlich, dreht sich eine Isopropyl-Gruppe nahezu 90° um ihre CN-Achse bis die HC- und HN-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen zeigen (5). Dies führt zu unterschiedlichen CNC-Winkeln, wobei die um den quergestellten Isopropylrest mit $\neq \text{C}2-\text{N}-\text{C}(1,3) = 115^{\circ}$ um 4° weniger verringert sind als der zwischen den Zahnrad-artig angeordneten anderen mit $\neq \text{C}1-\text{N}-\text{C}3 = 111^{\circ}$. Ein Vergleich mit Trimethylammonium-chlorid, das eine CNC-Winkelsumme von $2 \cdot 110^{\circ} + 112^{\circ} = 332^{\circ}$ aufweist^[11], verdeutlicht die beträchtliche sterische Überfüllung im Triiso-

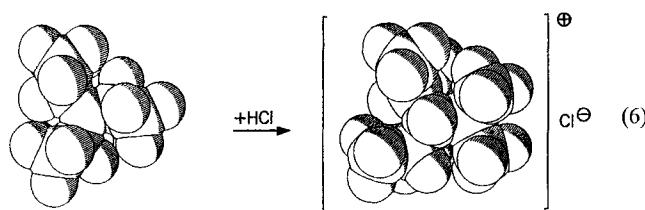


propylammonium-Ion. Diese zeigt sich auch in den relativ zu Triisopropylamin von 146^[4] auf 152 bis 154 pm aufgeweiteten N-C-Bindungslängen, die sowohl in (H₃C)₃N^[18] als auch in [(H₃C)₃N[⊕]H]Cl[⊖]^[11] mit jeweils 147 pm um 5 bis 7 pm kürzer sind. Besonders beeindruckend sind die teils außerordentlich verkürzten intramolekularen Abstände C $\cdots\text{C}$ zwischen den Methyl-C-Zentren verschiedener Isopropyl-Gruppen [thermische Ellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Abstände in pm].



Alle nichtbindenden C $\cdots\text{C}$ -Abstände liegen zwischen 333 pm und 379 pm und damit innerhalb der van-der-Waals-Radiensumme zweier Methylgruppen von $2 \cdot 200 = 400$ pm, der kürzeste sogar um 17% (!). Selbst in sterisch beträchtlich überfüllten Organosilicium-Verbindungen wie [(CH₃C)₃Si]₃Si-Si[Si(CH₃)₃]₃^[19-21], in denen infolge der niedrigen effektiven Kernladungen der Si-Zentren die Bindungen Si $^{\delta\oplus}\cdots\text{C}^{\delta\ominus}-\text{H}^{\delta\oplus}$ polarisiert sind, werden nur kürzeste intramolekulare C $\cdots\text{C}$ -Abstände von 352 pm beobachtet. Das Ineinandergreifen der einzelnen Methylgruppen und insbesondere die Verzahnung der beiden Isopropyl-Gruppen, bei denen infolge des sterisch erzwungenen Winkels $\neq \text{CNC}$ von nur 111° (4) eine CH-Bindung in den Hohlraum zwischen den Methylresten der nächsten (H₃C)₂CH-Gruppe hineinragt, sei abschließend durch eine raumerfüllende Präsentation der Strukturdaten veranschaulicht ($r_{\text{H}} = 52$ pm) (6).

Durch Vergleich mit Triisopropylamin (2) aus gleicher Perspektive wird die extreme Überfüllung verdeutlicht, die bei N-Protonierung durch die Pyramidalisierung des NC₃-Gerüsts und das Querstellen einer Isopropyl-Gruppe resultiert.



Energiehyperflächen-Rechnungen zur Protonierung des p-Typ-N-Elektronenpaars

Struktur-Korrelationen entlang bestimmter Kontaktabstände wie $R_3N \cdots C(O)R_2$, bei denen die Pyramidalisierung des Carbonyl-Zentrums und die Verlängerung der C=O-Bindung deutlich werden^[22,23], liefern aus der Summe statischer Momentaufnahmen Informationen über mutmaßliche mikroskopische Reaktionspfade wie im hier angeführten Beispiel für S_N2 -Reaktionen. Quantenchemische Berechnungen an Modell-Systemen wie $H^\oplus + H_2C=O \rightarrow H_3C-O^\ominus$ ^[23] können weitere Facetten verdeutlichen.

Für Triisopropylamin ist die Gasphasen-Struktur durch Elektronenbeugung^[4] und für Triisopropylammoniumchlorid die Einkristallstruktur (Abb. 1) bestimmt worden und damit Ausgangs- wie Endpunkt der Protonierung eines Alkyl-umhüllten Amin-N-Zentrums (6). Eine Struktur-Korrelation zwischen beiden deckt mehrere und vermutlich simultan ablaufende Veränderungen auf: So wird das angehert planare NC_3 -Gerüst zur $H^\oplus NC_3$ -Pyramide abgewinkelt, und eine der drei Isopropyl-Gruppen dreht sich 78° um ihre NC-Achse. Gestützt auf die Strukturdaten bietet es sich daher an, durch eine Energiehyperflächen-Berechnung mehr über den mutmaßlichen Verlauf der Triisopropylamin-Protonierung zu erfahren.

In Anbetracht des Mikroreversibilitts-Prinzips für Gleichgewichtsreaktionen kann eine Energiehyperfläche (Abb. 2) zur Triisopropylamin-Protonierung wie folgt besonders elegant angenähert werden: Ausgehend von der Einkristallstruktur des Triisopropylammonium-Ions wird mit dem Abstand ($N \cdots H$)[⊕] als einziger Reaktionskoordinate (Tab. 2) das Proton schrittweise und unter jeweiliger Geometrieoptimierung des Gesamtsystems aus dem Bereich des Aminstickstoff-Zentrums entfernt (vgl. Exp. Teil). Die Berechnung erfolgt wegen der Molekülion-Gre $C_9H_{22}N^\oplus$ mit dem hierfür geeigneten semiempirischen MNDO-Verfahren^[24,25] (vgl. Exp. Teil).

Die Enthalpiehyperflchen-Diskussion wird zweckmig mit der Feststellung begonnen, daß die MNDO-Geometrieoptimierungen sowohl die Gasphasen-Struktur von Triisopropylamin wie die Einkristallstruktur des Triisopropylammonium-Ions zufriedenstellend wiedergeben: Als stellvertretende Beispiele seien die CN-Bindungsverlngerung bei Protonierung von 146 pm^[4] um etwa 8 pm auf 154 pm, berechnet 9 pm, angeführt oder die von 358 auf 341° abnehmende N-Winkelsumme $\Sigma \not\propto$ CNC, berechnet werden 360 und 345°.

Die eindimensionale Kurve $\Delta H_f^{\text{MNDO}}/d_{(N \cdots H)^\oplus}$ (Abb. 2) weist zwei ausgezeichnete Punkte auf: Das Proton tritt bei etwa 450 pm Abstand in den Bereich zunehmender Wechselwirkungen mit dem Gesamtmokl ein (Abb. 2; I) und

Tab. 2. MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f^{MNDO} [kJ mol⁻¹], CNC-Winkelsumme um das N-Zentrum $\Sigma \not\propto$ CNC [°], Diederwinkel $\omega(XN-CH)$ sowie $\omega(XCN^\oplus \cdots H)$ und Bindungswinkel $\not\propto (CN^\oplus \cdots H)$ [°] in Abhangigkeit vom Abstand $d_{(N \cdots H)^\oplus}$ [pm] für sieben ausgewählte der insgesamt 17 berechneten Punkte zwischen 1000 und 103 pm (vgl. Text und Exp. Teil)

$d_{(N \cdots H)^\oplus}$	1000	500	420	300	200	180	103
ΔH_f^{MNDO}	1270	1198	1060	1044	1057	1022	672
$\Sigma \not\propto$ CNC	360	359	358	357	353	350	345
$\omega(XN-CH)$	(90)	83	86	156	159	167	
$\omega(XCN^\oplus \cdots H)$		62	33	21	1	0	
$\not\propto CN^\oplus \cdots H$		115	101	109	101	103	

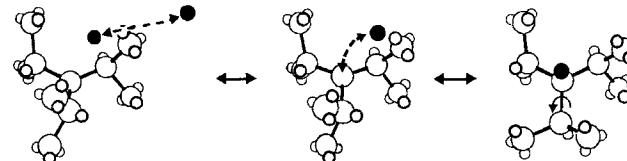
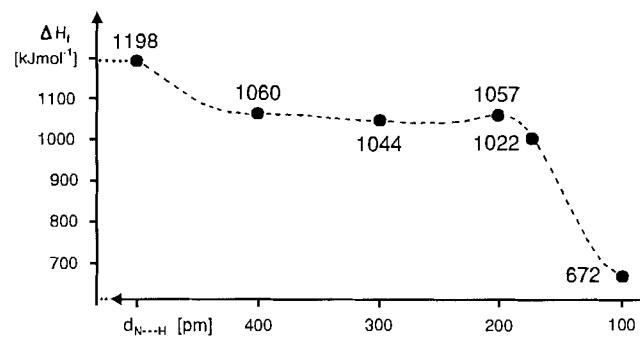


Abb. 2. Eindimensionale MNDO-Bildungsenthalpie-Hyperfläche für die Protonierung von Triisopropylamin zum Triisopropylammonium-Ion in Abhangigkeit vom Abstand $d_{(N \cdots H)^\oplus}$ (Strukturdaten: Tab. 2)

beginnt zwischen 220 bis 200 pm die $N^\oplus \cdots H$ -Brücke auszubilden (Abb. 2; II), wobei sich diejenige Isopropyl-Gruppe, welche in der „Flugbahn“ im Potential-Tal angeordnet ist, quer zu drehen beginnt. Die ausgewählten MNDO-Kenngrben (Tab. 2) ndern sich wie folgt: Die Gesamt-Bildungsenthalpie des Systems $(H_3C_3)_3N + H^\oplus$ nimmt mit dem Abstand beider Reaktionspartner erwartungsgemig ab; bei etwa 200 pm tritt eine Barriere von 13 kJ mol⁻¹ auf. Die N-Winkelsumme wird infolge Pyramidalisierung zunehmend und insbesondere unterhalb eines Abstandes $N^\oplus \cdots H$ von 200 pm rasch kleiner. An diesem Punkt erfolgt nach den MNDO-Berechnungen auch die fast abrupte Drehung der in der H^\oplus -Annherungskurve minimaler Energie liegenden Isopropyl-Gruppe von $\omega(XN-CH) = 79^\circ$ bei $d_{(N \cdots H)^\oplus} = 220$ pm auf 156° bei 200 pm (Tab. 2). Die Winkel $\omega(XCN^\oplus \cdots H)$ und insbesondere $\not\propto CN^\oplus \cdots H$ für die H^\oplus -Annäherung an das N-Zentrum unterhalb 420 pm (Tab. 2) deuten an, daß entlang der „Protonen-Einflugschneise“ (Abb. 2; II und III) zusätzliche Einflusse wirksam werden,

auf deren detaillierte Diskussion jedoch wegen Nichtberücksichtigung des Cl-Zentrums als H-Bindungspartner und H^{\oplus} -Brückenakzeptor verzichtet wird. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der für das Triisopropylammonium-Ion berechnete Winkel $\angle \text{CN}^{\oplus}\cdots\text{H} = 103^\circ$ (Tab. 2) dem experimentell bestimmten genau entspricht (Tab. 1).

Zusammenfassend ist festzuhalten: Die Protonierung des p-Typ-N-Elektronenpaars im nahezu NC_3 -planaren Triisopropylamin zum verzerrt-tetraedrischen Triisopropylammonium-Ion wird von einer für die Deprotonierung berechneten MNDO-Enthalpie-Hyperfläche einschließlich der N-Pyramidalisierung unter Verlängerung der CN-Bindungen und der nahezu 90° -Rotation einer Isopropyl-Gruppe nahezu perfekt reproduziert. Über die detaillierte Dynamik des Gesamtsystems $(\text{H}_7\text{C}_3)_3\text{N} + \text{HCl}$ mit insgesamt 93 Freiheitsgraden und insbesondere über den Protonierungsverlauf in einer wasserhaltigen Methanol-Lösung mit ihrem H-Brücken-Netzwerk^[25] sind jedoch keine Angaben möglich.

Die Untersuchung ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf Messer-Stiftung gefördert worden.

Experimenteller Teil

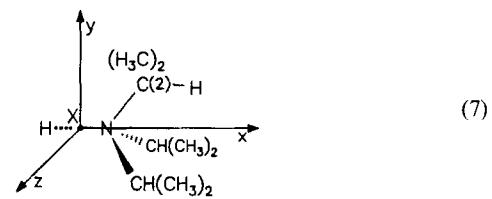
Darstellung von Triisopropylammonium-chlorid: Zu 1 ml (5.3 mmol) Triisopropylamin in 100 ml reinem Methanol werden unter Rühren bei 273 K 0.5 ml konzentrierte Salzsäure getropft, und anschließend wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Feststoff bei 10^{-2} mbar getrocknet; Ausb. 0.82 g (86%) weißes Pulver mit Schmp. $507-509^\circ$ ^[3]. — $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClN}$ (179.73): ber. C 60.15, H 12.34, N 7.79; gef. C 59.53, H 12.16, N 7.86.

Einkristallzüchtung: 50 mg Triisopropylammonium-chlorid werden in 60 ml heißem entwässertem Dioxan gelöst. Bei langsamem Abkühlen der Lösung kristallisieren farblose Prismen.

Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClN}$; Molmasse 179.73 g/mol⁻¹; $a = 1229.0(1)$, $b = 1189.1(6)$, $c = 1460.36(9)$ pm; $V = 2134.23 \times 10^6$ pm³ (100 K), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.119$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71$ cm⁻¹; orthorhombisch; Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61, Int. Tab.); Siemens-AED-2-Vierkrisis-Diffraktometer; Graphitmonochromator; $\mu = 0.31$ mm⁻¹; $F(000) = 800$; 8735 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$, davon 1894 unabhängige und 1609 mit $I > \sigma(I)$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS); $N = 1609$; $N_p = 189$; $R = 0.081$; $R_w = 0.059$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0006 F^2$; Restelektronendichte $+0.69/-0.48$ e/Å³. C-, N- und Cl-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 71514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-390033, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

MNDO-Rechnungen^[27] sind mit dem Programm AMPAC/SCAMP von Dewar auf der IBM-RISC-6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Ausgangspunkt sind die Kristallstruktur-Koordinaten, die zur Korrektur der CH-Bindungslängen zusätzlich geometrie-optimiert werden. Die Hyperfläche der Deprotonierung wird gemäß (7) definiert und das Proton unter Vorgabe der Abstände $\text{N}^{\oplus}\cdots\text{H}$ in 17 geometrie-optimierten Teilschritten vom hin-

terbleibenden Triisopropylamin entfernt. Vorteilhaft wird dabei das Aminstickstoff-Zentrum auf der X-Achse im definierten Abstand vom Koordinatenursprung X so festgehalten, daß das NC_3 -Gerüst bei gleichzeitiger Einebnung der NC_3 -Pyramide die senkrechte Anordnung zu der x-Achse beibehält. Durch das Festhalten des Kohlenstoff-Zentrums C2 (4) der sich drehenden Isopropyl-Gruppe auf der xy-Ebene und die Definition eines weiteren Bezugspunktes auf der y-Achse lassen sich alle Geometrieveränderungen während der Deprotonierung beschreiben.



- [1] 42. Mitteilung: H. Schödel, R. Dienelt, H. Bock, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- [2] I. Göbel, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, 1994.
- [3] F. Kuffner, W. Koechlin, *Monatsh. Chem.* **1962**, 93, 477 und zit. Lit.
- [4] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 187.
- [5] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 550.
- [6] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 19.
- [7] H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 971.
- [8] J. Siegel, A. Gutierrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1569.
- [9] J. A. Macphee, A. Panaye, J. E. Dubois, F. Leroy, M. Hospital, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 653.
- [10] G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178.
- [11] J. Lindgren, I. Olovsson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, B24, 554.
- [12] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, 26, 1334.
- [13] R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 320.
- [14] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5063.
- [15] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Material Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [17] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 222.
- [18] B. Beagly, A. R. Medwid, *J. Mol. Struct.* **1977**, 38, 229.
- [19] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 414.
- [20] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 113.
- [21] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, in print.
- [22] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 153 und zit. Lit.
- [23] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563 und zit. Lit.
- [24] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4898, 4970.
- [25] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 504.
- [26] H. Bock, T. H. Van, H. Schödel, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse.

[339/93]