

# Triisopropylammonium-chlorid: Einkristallstruktur und Berechnungen zur Protonierung des p-Typ-Stickstoff-Elektronenpaares<sup>[2]</sup>

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

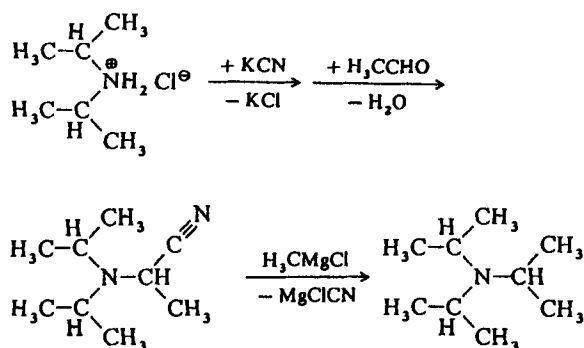
**Key Words:** Sterically overcrowded trialkylammonium salt / Single-crystal structure / Protonation-energy hypersurface calculations

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

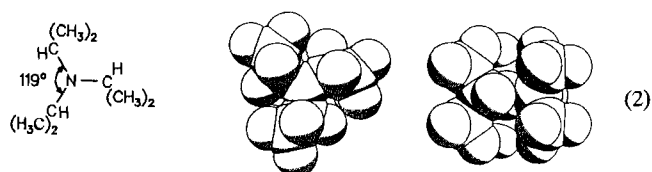
The protonation of triisopropylamine, which contains an almost planar NC<sub>3</sub> skeleton of C<sub>3</sub> symmetry and, therefore, a p-type N electron pair, with HCl in methanol causes severe structural perturbation due to extreme steric overcrowdedness: the single-crystal structure determination (orthorhombic *Pbca*, *Z* = 8) proves that the molecular symmetry is reduced to C<sub>s</sub> 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

Cl<sup>⊖</sup>... (H)N hydrogen bond distance of 315 pm is presumably slightly increased by steric overlap of the van der Waals radii of Cl<sup>⊖</sup> 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<sup>⊕</sup> attack outside the C<sub>3</sub> axis is assumed.

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

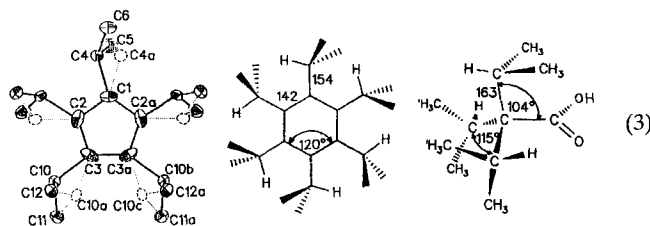


Seine Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung in der Gasphase<sup>[4,5]</sup> beweist, daß die sterische Überfüllung durch drei Isopropyl-Substituenten die Trialkylamin-N-Pyramide einebnet (2).



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

sichten senkrecht zur und in der NC<sub>3</sub>-Ebene (2) veranschaulichen, daß sich die Isopropyl-Gruppen unter optimaler Raumnutzung in Zahnrad-artiger (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH... (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH-Konformation um den Amin-Stickstoff anordnen. Für andere Polyisopropyl-substituierte Verbindungen wie das Penta-isopropylcyclopentadienyl-Radikal<sup>[7]</sup>, Hexaisopropylbenzol<sup>[8]</sup> oder Triisopropylelessigsäure<sup>[9]</sup> werden teils vergleichbare, allerdings häufig fehlgeordnete Einkristallstrukturen gefunden (3).



Das in Substanz isolierbare rote Penta-isopropylcyclopentadienyl-Radikal<sup>[7]</sup> belegt, daß die Umhüllung durch 10 periphere Methylgruppen eine kinetische Stabilisierung bewirkt. Hexaisopropylbenzol weist infolge der Zahnrad-Konformation der Isopropyl-Substituenten einen unverzerrten Sechsring auf<sup>[8]</sup>. Demgegenüber sind in Triisopropylelessigsäure mit andersartiger Anordnung der Isopropyl-Gruppen die CC-Einfachbindungen teils bis auf 163 pm verlängert, und die Winkel  $\angle$  CCC schwanken zwischen 104 und 115°<sup>[9]</sup>.

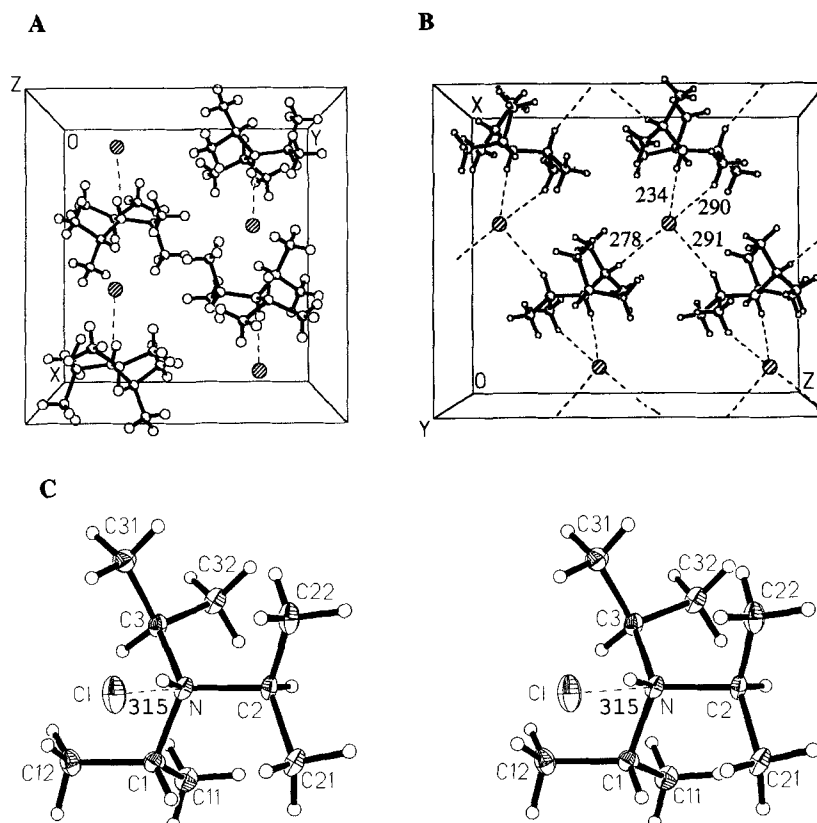


Abb. 1. Einkristallstruktur von Triisopropylammonium-chlorid: A, B) Ausschnitte der Elementarzelle (orthorhombisch *Pbca*, *Z* = 8) in *Z*- sowie *Y*-Richtung (H...Cl-Abstände in pm) und C) Stereodiagramm der Molekülstruktur mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und Numerierung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

Diese und andere Befunde an Polyisopropyl-substituierten Verbindungen führen für das sterisch überfüllte Triisopropylamin (2), das nach Titration mit 0.1 N  $\text{HClO}_4$  in 2-Methoxyethanol einen  $\text{p}K_a$ -Wert von 7 aufweist<sup>[10]</sup>, zur Frage nach den schwer vorstellbaren Strukturänderungen bei Protonierung. Von besonderem Interesse ist dabei, ob die Einebnung des  $\text{NC}_3$ -Gerüsts erhalten bleibt und wie sich gegebenenfalls das  $\text{H}^+$  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  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  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  $\text{Cl}^-$ -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<sup>[11]</sup> und -iodid<sup>[12]</sup> nur zu einem Stickstoffzentrum eine Wasserstoffbrücke  $\text{Cl}^-\cdots(\text{H})\text{N}$  aus (Abb. 1), die mit einem Abstand  $d_{\text{Cl}\cdots\text{N}} = 315$  pm und einem Knickwinkel  $\angle \text{N-H}\cdots\text{Cl} = 163^\circ$  weniger stark ausgeprägt ist als die im vergleichbaren Trimethylammonium-Salz ( $d_{\text{Cl}\cdots\text{N}} = 300$  pm;  $\angle \text{N-H}\cdots\text{Cl} = 180^\circ$ <sup>[11]</sup>). Die bei einer Meßtemperatur von 100 K (Exp. Teil) ermittelten Wasserstoffbrücken-Abstände  $\text{N}\cdots\text{H}$  von 84 pm und  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  von 234 pm (Tab. 1) sind bei Vergleich mit Neutronenbeugungs-Strukturdaten auf etwa 103 pm und 215 pm zu korrigieren<sup>[13–15]</sup>.

Bei näherer Betrachtung der Kristallstruktur (Abb. 1; B und C) fallen zwei relativ kurze intermolekulare Abstände  $\text{Cl}^-\cdots(\text{H})\text{C}$  zwischen dem Chlorid-Ion und den Isopropylzentren C3 und C2 sowie ein intramolekularer  $\text{Cl}^-\cdots(\text{H}_3)\text{C}$ -Abstand zu einer Methylgruppe ins Auge, die mit 357 und 381 pm sowie 367 pm im Bereich der van-der-Waals-Radiensumme  $r^{\text{vdW}}(\text{Cl}^-) + r^{\text{vdW}}(\text{CH}_3) = 181 + 200 = 381$  pm<sup>[5,16]</sup> liegen. Nach Vergleich mit teils Neutronenbeugungs-Strukturdaten<sup>[13–15]</sup> neigen HC-Bindungen an Elektronenakzeptor-Zentren wie hier dem positiv geladenen Stickstoff-Atom allgemein dazu, H-Brückenkontakte zu Cl auszubilden<sup>[17]</sup>. Postuliert wird, daß die anziehenden elektrostatischen über die abstoßenden van-der-Waals-Wechsel-

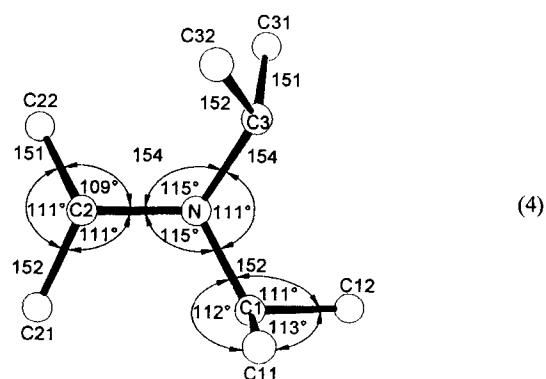
Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von Triisopropylammonium-chlorid

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 C21	-171.3(0.3)
C2 N C1 C12	166.8(0.2)	C3 N C2 C22	66.5(0.3)
C3 N C1 C11	65.6(0.3)	C1 N C3 C31	130.6(0.3)
C3 N C1 C12	-61.0(0.3)	C1 N C3 C32	-100.6(0.3)
C1 N C2 C21	-41.0(0.3)	C2 N C3 C31	-97.4(0.3)
C1 N C2 C22	-163.1(0.2)	C2 N C3 C32	31.4(0.4)
H1 C1 N H	-63 (3)	H2 C2 N H	-168 (3)
H3 C3 N H	-104 (3)		

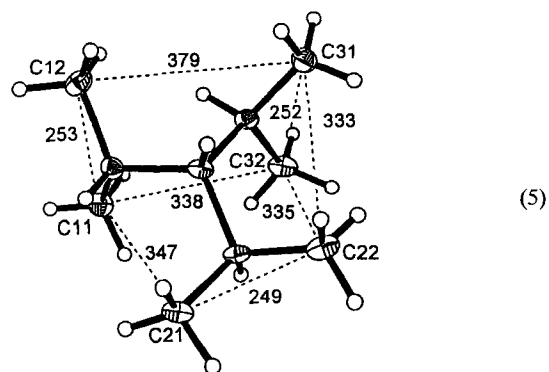
wirkungen dominieren, und es werden Kontakte mit Abständen  $d_{\text{H}\cdots\text{Cl}} < r^{\text{vdW}}(\text{H}) + r^{\text{vdW}}(\text{Cl})$  im Bereich 280 bis 330 pm<sup>[17]</sup> als Wasserstoffbrücken definiert. Die trotz der Tieftemperatur-Struktur nur mit Vorbehalt angegebenen Daten für Triisopropylammonium-chlorid sind:  $\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{C}3)$  278 pm und 138°,  $\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{C}2)$  291 pm und 156° sowie  $\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{H}(\text{H}_2\text{C}22)$  290 pm und 138° (Abb. 1; B). Wie insbesondere an „herringbone“-Strukturmotiven von Polychlor-„Aromaten“ ausführlich erläutert<sup>[17]</sup>, erhöhen solche inter- und intramolekulare Kontakte  $\text{Cl}\cdots\text{H}(\text{C})$  die Gitter(sublimations)energie und sind daher vorteilhaft. Hingewiesen sei auch darauf, daß die kürzesten intermolekularen C···C-Abstände nur 359 pm betragen und damit bis zu 10% innerhalb der van-der-Waals-Radiensumme zweier  $\text{H}_3\text{C}$ -Gruppen von  $2 \times 200 = 400$  pm<sup>[5]</sup> liegen: Die peripheren Methylgruppen der Triisopropylammonium-Ionen sind daher teilweise unter Erhöhung ihrer Rotationsbarrieren und vermutlich infolge der  $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ -Polarisation durch die  $\text{N}^{\oplus}$ -Ladung ineinander verzahnt.

Im Triisopropylammonium-Ion erzwingt die N-Protonierung eine Pyramidalisierung des im Triisopropylamin nahezu ebenen  $\text{NC}_3$ -Gerüsts (2), wobei die N-Winkelsumme  $\Sigma \angle \text{CNC}$  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  $\angle \text{C}2-\text{N}-\text{C}(1,3) = 115^\circ$  um 4° weniger verringert sind als der zwischen den Zahnrad-artig angeordneten anderen mit  $\angle \text{C}1-\text{N}-\text{C}3 = 111^\circ$ . Ein Vergleich mit Trimethylammonium-chlorid, das eine CNC-Winkelsumme von  $2 \cdot 110^\circ + 112^\circ = 332^\circ$  aufweist<sup>[11]</sup>, verdeutlicht die beträchtliche sterische Überfüllung im Triiso-

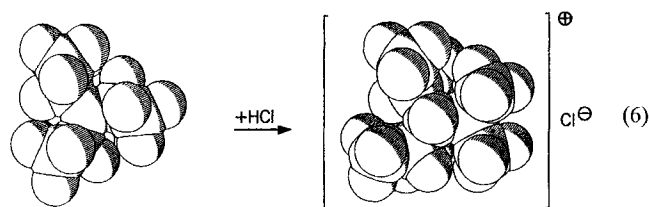


propylammonium-Ion. Diese zeigt sich auch in den relativ zu Triisopropylamin von 146<sup>[4]</sup> auf 152 bis 154 pm aufgeweiteten N–C-Bindungslängen, die sowohl in  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^{[18]}$  als auch in  $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^{\oplus}\text{H}]\text{Cl}^{\ominus}$ <sup>[11]</sup> mit jeweils 147 pm um 5 bis 7 pm kürzer sind. Besonders beeindruckend sind die teils außerordentlich verkürzten intramolekularen Abstände C···C zwischen den Methyl-C-Zentren verschiedener Isopropyl-Gruppen [thermische Ellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Abstände in pm].



Alle nichtbindenden C···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  $[(\text{CH}_3\text{C})_3\text{Si}]_3\text{Si}-\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ <sup>[19–21]</sup>, in denen infolge der niedrigen effektiven Kernladungen der Si-Zentren die Bindungen  $\text{Si}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$  polarisiert sind, werden nur kürzeste intramolekulare C···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  $\angle \text{CNC}$  von nur 111° (4) eine CH-Bindung in den Hohlraum zwischen den Methylresten der nächsten  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}$ -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  $\text{NC}_3$ -Gerüsts und das Querstellen einer Isopropyl-Gruppe resultiert.



### Energiehyperflächen-Rechnungen zur Protonierung des p-Typ-N-Elektronenpaares

Struktur-Korrelationen entlang bestimmter Kontaktabsstände wie  $R_3N \cdots C(O)R_2$ , bei denen die Pyramidalisierung des Carbonyl-Zentrums und die Verlängerung der  $C=O$ -Bindung deutlich werden<sup>[22,23]</sup>, 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  $H^- + H_2C=O \rightarrow H_3C-O^-$ <sup>[23]</sup> können weitere Facetten verdeutlichen.

Für Triisopropylamin ist die Gasphasen-Struktur durch Elektronenbeugung<sup>[4]</sup> 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 angenähert planare  $NC_3$ -Gerüst zur  $H^+NC_3$ -Pyramide abgewinkelt, und eine der drei Isopropyl-Gruppen dreht sich  $78^\circ$  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 Mikroreversibilitäts-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-Größe  $C_9H_{22}N^+$  mit dem hierfür geeigneten semiempirischen MNDO-Verfahren<sup>[24,25]</sup> (vgl. Exp. Teil).

Die Enthalpiehyperflächen-Diskussion wird zweckmäßig 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  $CN$ -Bindungsverlängerung bei Protonierung von  $146 \text{ pm}^{[4]}$  um etwa  $8 \text{ pm}$  auf  $154 \text{ pm}$ , berechnet  $9 \text{ pm}$ , angeführt oder die von  $358$  auf  $341^\circ$  abnehmende  $N$ -Winkelsumme  $\Sigma \angle CNC$ , berechnet werden  $360$  und  $345^\circ$ .

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

Tab. 2. MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^{MNDO}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ],  $CNC$ -Winkelsumme um das N-Zentrum  $\Sigma \angle CNC$  [ $^\circ$ ], Diederwinkel  $\omega(XN-CH)$  sowie  $\omega(XCN^+ \cdots H)$  und Bindungswinkel  $\angle (CN^+ \cdots H)$  [ $^\circ$ ] in Abhängigkeit vom Abstand  $d_{(N \cdots H)^+}$  [ $\text{pm}$ ] für sieben ausgewählte der insgesamt 17 berechneten Punkte zwischen  $1000$  und  $103 \text{ pm}$  (vgl. Text und Exp. Teil)

$d_{(N \cdots H)^+}$	1000	500	420	300	200	180	103
$\Delta H_f^{MNDO}$	1270	1198	1060	1044	1057	1022	672
$\Sigma \angle CNC$	360	359	358	357	353	350	345
$\omega(XN-CH)$		(90)	83	86	156	159	167
$\omega(XCN^+ \cdots H)$			62	33	21	1	0
$\angle CN^+ \cdots H$			115	101	109	101	103

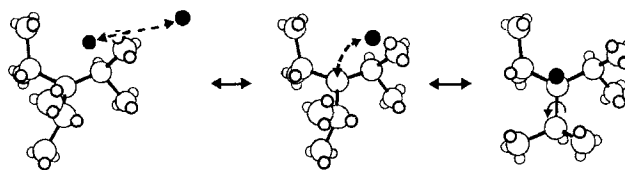
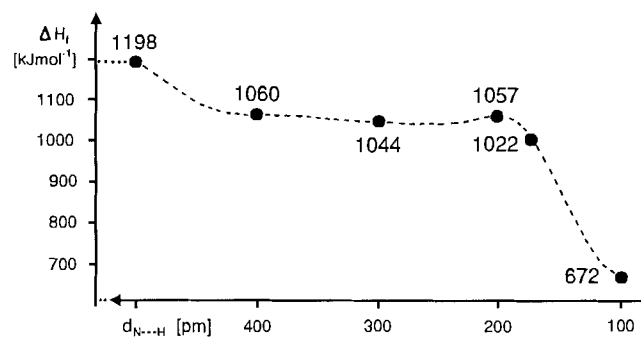


Abb. 2. Eindimensionale MNDO-Bildungsenthalpie-Hyperfläche für die Protonierung von Triisopropylamin zum Triisopropylammonium-Ion in Abhängigkeit vom Abstand  $d_{(N \cdots H)^+}$  (Strukturdaten: Tab. 2)

beginnt zwischen  $220$  bis  $200 \text{ pm}$  die  $N^+ \cdots H$ -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-Kenngrößen (Tab. 2) ändern sich wie folgt: Die Gesamt-Bildungsenthalpie des Systems  $(H_7C_3)_3N + H^+$  nimmt mit dem Abstand beider Reaktionspartner erwartungsgemäß ab; bei etwa  $200 \text{ pm}$  tritt eine Barriere von  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf. Die  $N$ -Winkelsumme wird infolge Pyramidalisierung zunehmend und insbesondere unterhalb eines Abstandes  $N^+ \cdots H$  von  $200 \text{ pm}$  rasch kleiner. An diesem Punkt erfolgt nach den MNDO-Berechnungen auch die fast abrupte Drehung der in der  $H^+$ -Annäherungskurve minimaler Energie liegenden Isopropyl-Gruppe von  $\omega(XN-CH) = 79^\circ$  bei  $d_{(N \cdots H)^+} = 220 \text{ pm}$  auf  $156^\circ$  bei  $200 \text{ pm}$  (Tab. 2). Die Winkel  $\omega(XCN^+ \cdots H)$  und insbesondere  $\angle CN^+ \cdots H$  für die  $H^+$ -Annäherung an das N-Zentrum unterhalb  $420 \text{ pm}$  (Tab. 2) deuten an, daß entlang der „Protonen-Einflugschneise“ (Abb. 2; II und III) zusätzliche Einflüsse wirksam werden,

auf deren detaillierte Diskussion jedoch wegen Nichtberücksichtigung des Cl-Zentrums als H-Bindungspartner und  $\text{H}^\oplus$ -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-Elektronenpaares im nahezu  $\text{NC}_3$ -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  $90^\circ$ -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<sup>[25]</sup> 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

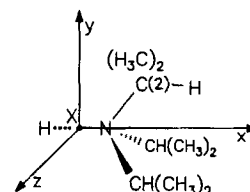
**Darstellung von Triisopropylammonium-chlorid:** Zu 1 ml (5.3 mmol) Triisopropylamin in 100 ml reinem Methanol werden unter Rühren bei 273 K 0.5 ml konzentrierte Salzsäure getropft, und anschließend wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Feststoff bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet; Ausb. 0.82 g (86%) weißes Pulver mit Schmp.  $507\text{--}509^\circ$ <sup>[3]</sup>. —  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClN}$  (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  $\text{g mol}^{-1}$ ;  $a = 1229.0(1)$ ,  $b = 1189.1(6)$ ,  $c = 1460.36(9)$  pm;  $V = 2134.23 \times 10^6 \text{ pm}^3$  (100 K),  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.119 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71 \text{ cm}^{-1}$ ; orthorhombisch; Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61, Int. Tab.); Siemens-AED-2-Vierkreis-Diffraktometer; Graphitmonochromator;  $\mu = 0.31 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 800$ ; 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  $+0.69/-0.48 \text{ e/\AA}^3$ . 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**<sup>[27]</sup> 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  $\text{NC}_3$ -Gerüst bei gleichzeitiger Einebnung der  $\text{NC}_3$ -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 Geometrieänderungen während der Deprotonierung beschreiben.



(7)

- [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. Macphree, 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]