

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### POLYSULFONYLAMINE: TEIL XLV.<sup>1</sup> KRISTALLUND MOLEKÜLSTRUKTUREN VON N-MESYLHARNSTOFF UND N,N'-DIMESYLHARNSTOFF

P. G. Jones<sup>a</sup>; H. -H. Pröhl<sup>a</sup>; A. Blaschette<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Jones, P. G. , Pröhl, H. -H. and Blaschette, A.(1993) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL XLV.<sup>1</sup> KRISTALLUND MOLEKÜLSTRUKTUREN VON N-MESYLHARNSTOFF UND N,N'-DIMESYLHARNSTOFF', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 80: 1, 147 — 155

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308036889

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308036889>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# POLYSULFONYLAMINE: TEIL XLV.<sup>1</sup> KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN VON N-MESYLHARNSTOFF UND N,N'-DIMESYLHARNSTOFF

P. G. JONES,<sup>†</sup> H.-H. PRÖHL und A. BLASCHETTE<sup>†</sup>

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,  
Hagenring 30, D(W)-3300 Braunschweig, Deutschland*

(Received February 16, 1993)

The crystal and molecular structures of the known compounds  $\text{MeSO}_2\text{—NH—C(O)—NH}_2$  (**1**) and  $\text{MeSO}_2\text{—NH—C(O)—NH—SO}_2\text{Me}$  (**2**) are described and compared with literature data for some related substituted ureas. **1** crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  with (at  $-75^\circ\text{C}$ )  $a = 829.8(2)$ ,  $b = 685.9(2)$ ,  $c = 1903.4(4)$  pm,  $\beta = 99.62(2)^\circ$ ,  $V = 1.0681$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . The crystallographic data for **2** (at  $-90^\circ\text{C}$ ) are: monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a = 918.6(2)$ ,  $b = 954.5(2)$ ,  $c = 905.7(2)$  pm,  $\beta = 98.47(2)^\circ$ ,  $V = 0.7855$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . The bond lengths and angles of the urea moiety are for **1**: C—O 123.9, C—NH<sub>2</sub> 132.8, C—N(S)H 139.5, N—S 163.7 pm, N—C—N 119.2, O—C—NH<sub>2</sub> 123.7, O—C—N(S)H 117.1°; for **2**: C—O 121.3, C—N 137.8 and 138.4, N—S 165.7 and 165.8 pm, N—C—N 112.6, O—C—N 123.7° (2X). The molecules of **1** display *anti*-conformation with an intramolecular hydrogen bond N—H  $\cdots$  O(S); in the crystal packing, they are associated into ribbons by two intermolecular hydrogen bonds N—H  $\cdots$  O(C). The molecules of **2** have a *syn-syn*-conformation; they form dimers by two symmetry-equivalent hydrogen bonds N—H  $\cdots$  O(S), the dimers being interconnected into chains by a hydrogen bond of the type N—H  $\cdots$  O(C).

**Key words:** N-Mesy lurea; N,N'-dimesy lurea; X-ray crystallography; crystal and molecular structures; conformations; hydrogen bonds.

## EINLEITUNG

Durch Silbersalz-Metathese von Carbamoylchloriden mit Silberdisulfonylamiden erhielten wir Vertreter der neuartigen Substanzklasse der N,N-Disulfonyl-N',N'-diorganylharnstoffe  $(\text{R}^1\text{SO}_2)_2\text{N—C(O)—NR}_2^2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ).<sup>2–4</sup> Über die Einzelheiten der Synthesen und die Charakterisierung der neuen Harnstoffe wird demnächst berichtet.

Im Zusammenhang mit der röntgendiffraktometrischen Strukturbestimmung von  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N—C(O)—NMe}_2^3$  war es von Interesse, Informationen über den Einfluß einer sukzessiven N-Mesylierung auf die Bindungsparameter des Harnstoffgerüsts zu gewinnen. Wir haben daher Röntgenstrukturanalysen der literaturbekannten Titelverbindungen  $\text{MeSO}_2\text{—NH—C(O)—NH}_2$  (**1**)<sup>5–7</sup> und  $\text{MeSO}_2\text{—NH—C(O)—NH—SO}_2\text{Me}$  (**2**)<sup>8,9</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden beschrieben und mit den bekannten Festkörperstrukturen der nachstehenden substituierten Harnstoffe verglichen (s. Schema I):  $\text{Me—NH—C(O)—NH}_2$  (**3**)<sup>10</sup>,  $\text{Ph—NH—C(O)—NH}_2$  (**4**)<sup>11</sup>,  $\text{Me—NH—C(O)—NH—Ph}$  (**5**)<sup>12</sup>,  $\text{Me(4-Cl-C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{)N—C(O)—NH—}^t\text{Bu}$  (**6**).<sup>13</sup>

<sup>†</sup>Korrespondenzautoren.

Nr.	X	Y	Z
<u>1</u>	H	MeSO <sub>2</sub>	H
<u>2</u>	MeSO <sub>2</sub>	H	MeSO <sub>2</sub>
<u>3</u>	Me	H	H
<u>4</u>	Ph	H	H
<u>5</u>	Me	H	Ph
<u>6</u>	Me	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	<sup>t</sup> Bu

SCHEMA I

## BESCHREIBUNG DER STRUKTUREN

Die Kristalldaten der Mesylarnstoffe **1** und **2** sind in Tabelle I, die endgültigen Atomkoordinaten in den Tabellen II und III, die Bindungsabstände und -winkel (einschl. H-Brücken) sowie die Torsionswinkel in den Tabellen IV und V aufgeführt. Die Abbildungen 1 und 3 zeigen die Molekülstrukturen, die Abbildungen 2 und 4 die Kristallpackungen. Die im kristallinen Zustand beobachteten Konformationen der Moleküle von **1** und **2** sowie der Vergleichssubstanzen **3–6** sind im Schema I dargestellt.

TABELLE I  
Zusammenfassung der röntgenographischen Daten von **1** und **2**

Verbindung	<b>1</b>	<b>2</b>
Formel	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	138.15	216.23
Kristallhabitus	Farbloser Block	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.6 x 0.4 x 0.4	0.8 x 0.25 x 0.2
Raumgruppe	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
Temperatur (°C)	-75	-90
Gitterkonstanten :		
<i>a</i> (pm)	829.8(2)	918.6(2)
<i>b</i> (pm)	685.9(2)	954.5(2)
<i>c</i> (pm)	1903.4(4)	905.7(2)
β (°)	99.62(2)	98.47(2)
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	1.0681	0.7855
<i>Z</i>	8	4

TABELLE I (Fortsetzung)

Verbindung	1	2
$D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1.718	1.829
$F(000)$	576	448
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.50	0.67
$2\theta_{\max}$ (°)	55	55
Zahl der Reflexe :		
gemessen	4034	2637
unabhängig	1218	1797
$R_{\text{int}}$	0.017	0.013
$wR(F^2)$ , alle Refl.	0.072	0.078
konventioneller $R(F)$ , $F > 4\sigma(F)$	0.023	0.028
Zahl der Parameter	83	117
$S$	1.0	1.0
Max. $\Delta/\sigma$	0.001	0.001
Max. $\Delta\rho$ (e pm <sup>-3</sup> x10 <sup>6</sup> )	0.30	0.35

TABELLE II

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ ) für 1.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S	4021.7(3)	5202.5(4)	970.6(1)	16.4(2)
C(1)	3120.4(14)	2909(2)	2012.0(6)	18.7(5)
C(2)	2223(2)	5000(2)	339.5(7)	21.3(6)
O(1)	2395.5(12)	2914.1(13)	2530.9(5)	26.0(5)
O(2)	4543.5(11)	7197.7(13)	1012.9(5)	24.1(5)
O(3)	5136.5(11)	3719.7(14)	815.3(5)	25.0(4)
N(1)	3568.9(14)	1296(2)	1710.7(6)	23.1(6)
N(2)	3489.6(14)	4717.4(15)	1742.5(6)	21.0(6)

TABELLE III

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup>  $\times 10^{-1}$ ) für 2.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	587.6(4)	1469.3(4)	1667.7(4)	14.8(2)
S(2)	4473.4(4)	5626.0(4)	2592.3(4)	16.9(2)
N(1)	1682.0(15)	2603(2)	2677(2)	16.0(6)
N(2)	3320(2)	4432(2)	3075(2)	17.6(7)
O(1)	2393.6(13)	3760.8(13)	692.0(13)	19.8(6)
O(2)	3718.0(15)	6499.3(13)	1452.2(14)	25.0(7)
O(3)	5091.5(14)	6264.2(13)	3979.7(14)	23.8(6)
O(4)	1368.5(13)	916.5(13)	538.6(13)	21.4(6)
O(5)	126.0(14)	538.6(13)	2744.0(14)	23.6(6)
C(1)	2454(2)	3614(2)	2030(2)	15.4(7)
C(2)	-912(2)	2457(2)	817(2)	24.7(7)
C(3)	5819(2)	4636(2)	1884(2)	23.3(8)

TABELLE IV  
Bindungsabstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel und  
Wasserstoffbrücken-Parameter von **1** (Abstände in pm, Winkel in °)\*

C(1)–O(1)	123,9(2)	O(1)–C(1)–N(2)–S	-164,0(2)
C(1)–N(1)	132,8(2)	N(1)–C(1)–N(2)–S	16,7(2)
C(1)–N(2)	139,5(2)	C(1)–N(2)–S–O(2)	-169,8(2)
N(2)–S	163,74(11)	C(1)–N(2)–S–O(3)	-40,9(2)
S–O(2)	143,35(10)	C(1)–N(2)–S–C(2)	74,6(2)
S–O(3)	143,83(9)		
S–C(2)	175,80(14)		
N(1)–C(1)–N(2)	119,16(11)	N(1)···O(3)	284,6(2)
N(1)–C(1)–O(1)	123,70(11)	N(1)–H(2)	84(2)
N(2)–C(1)–O(1)	117,14(11)	H(2)···O(3)	220(2)
C(1)–N(2)–S	128,25(9)	N(1)–H(2)···O(3)	133,9(2)
N(2)–S–O(2)	105,53(5)	N(1)···O(1i)	291,4(2)
N(2)–S–O(3)	108,65(6)	N(1)–H(1)	91(2)
N(2)–S–C(2)	105,76(6)	H(1)···O(1i)	202(2)
O(2)–S–C(2)	109,13(6)	N(1)–H(1)···O(1i)	169,0(2)
O(3)–S–C(2)	107,79(6)	N(2)···O(1ii)	275,7(1)
O(2)–S–O(3)	119,21(6)	N(2)–H(3)	79(2)
		H(3)···O(1ii)	197(2)
		N(2)–H(3)···O(1ii)	177,5(2)

\* Symmetrieeoperatoren: (i)  $0,5 - \underline{x}, -0,5 + \underline{y}, 0,5 - \underline{z}$ ; (ii)  $0,5 - \underline{x}, 0,5 + \underline{y}, 0,5 - \underline{z}$ .

TABELLE V  
Bindungsabstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Wasserstoffbrücken-  
Parameter von **2** (Abstände in pm, Winkel in °)\*

C(1)–O(1)	121,3(2)	O(1)–C(1)–N(1)–S(1)	0,4(2)
C(1)–N(1)	137,8(2)	N(2)–C(1)–N(1)–S(1)	-178,9(1)
C(1)–N(2)	138,4(2)	O(1)–C(1)–N(2)–S(2)	-5,0(2)
N(1)–S(1)	165,72(14)	N(1)–C(1)–N(2)–S(2)	174,3(1)
S(1)–O(4)	143,34(13)	C(1)–N(1)–S(1)–O(4)	46,8(2)
S(1)–O(5)	142,86(13)	C(1)–N(1)–S(1)–O(5)	174,5(1)
S(1)–C(2)	175,1(2)	C(1)–N(1)–S(1)–C(2)	-69,7(2)
N(2)–S(2)	165,8(2)	C(1)–N(2)–S(2)–O(2)	50,2(2)
S(2)–O(2)	142,53(13)	C(1)–N(2)–S(2)–O(3)	177,6(1)
S(2)–O(3)	143,60(13)	C(1)–N(2)–S(2)–C(3)	-67,3(2)
S(2)–C(3)	175,1(2)		

TABELLE V (Fortsetzung)

N(1)–C(1)–N(2)	112,62(14)	N(2)···O(3i)	292,2(2)
N(1)–C(1)–O(1)	123,7(2)	N(2)–H(2)	78(2)
N(2)–C(1)–O(1)	123,7(2)	H(2)···O(3i)	223(2)
C(1)–N(1)–S(1)	122,11(12)	N(2)–H(2)···O(3i)	149,7(2)
N(1)–S(1)–O(4)	107,88(7)	N(1)···O(1ii)	300,9(2)
N(1)–S(1)–O(5)	104,28(7)	N(1)–H(1)	76(2)
N(1)–S(1)–C(2)	105,36(8)	H(1)···O(1ii)	236(2)
O(4)–S(1)–C(2)	109,16(9)	N(1)–H(1)···O(1ii)	144,8(2)
O(5)–S(1)–C(2)	109,98(9)		
O(4)–S(1)–O(5)	119,20(8)		
C(1)–N(2)–S(2)	122,19(12)		
N(2)–S(2)–O(2)	109,34(8)		
N(2)–S(2)–O(3)	104,28(8)		
N(2)–S(2)–C(3)	103,80(9)		
O(2)–S(2)–C(3)	110,16(9)		
O(3)–S(2)–C(3)	109,89(9)		
O(2)–S(2)–O(3)	118,26(8)		

\* Symmetrieeoperatoren: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $x, 0,5 - y, 0,5 + z$ .

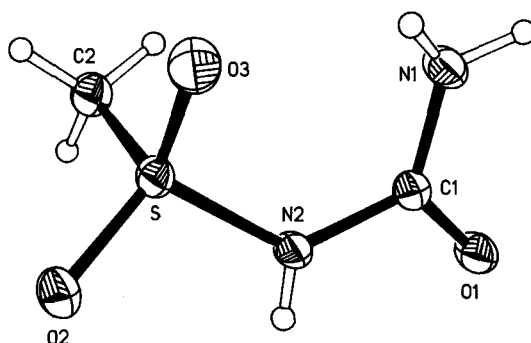


ABBILDUNG 1 Das Molekül von **1** im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien sind willkürlich.

### Konformationen und Wasserstoffbrücken

Im Gegensatz zu den N-Organylharnstoffen **3** und **4**, deren Moleküle im Kristall *syn*-konformiert sind, besitzt N-Mesyhlharnstoff **1** eine geringfügig von der Planarität abweichende *anti*-Konformation. Diese wird durch eine stark gewinkelte intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der unsubstituierten NH<sub>2</sub>-Gruppe und einem Sulfonylsauerstoffatom stabilisiert, wodurch ein sechsgliedriger Ring entsteht (in den Abbildungen 1 und 2 nicht eingezeichnet). Eine intramolekulare H-Brücke der gleichen Art findet sich im trisubstituierten Monosulfonylharnstoff **6**, wo die Sulfonylgruppe ebenfalls in *anti*-Position zur Carbonylfunktion angeordnet ist. Die Kristallpackung von **1** wird durch intermolekulare Wasserstoffbrücken geprägt, die

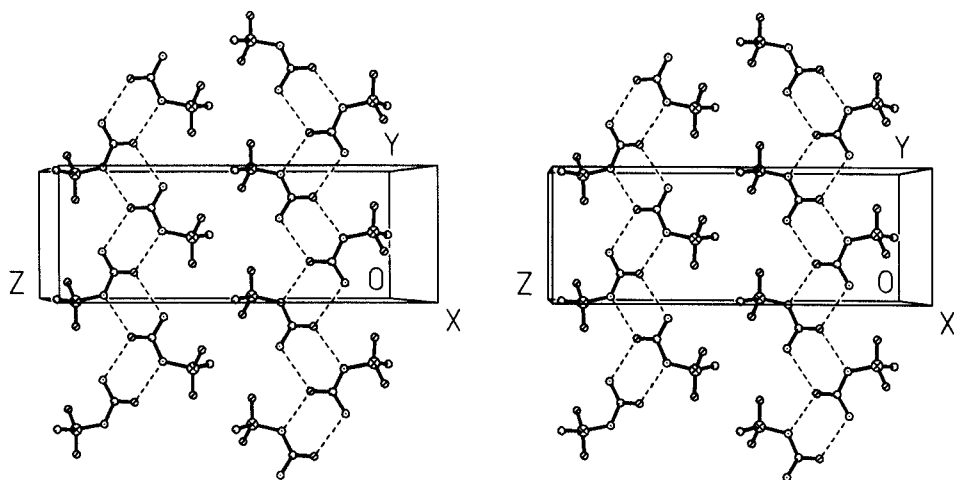


ABBILDUNG 2 Stereographisches Packungsbild von 1 mit Blickrichtung etwa parallel zur  $x$ -Achse (ohne H-Atome). Inter-molekulare Wasserstoffbrücken sind als gebrochene Linien dargestellt.

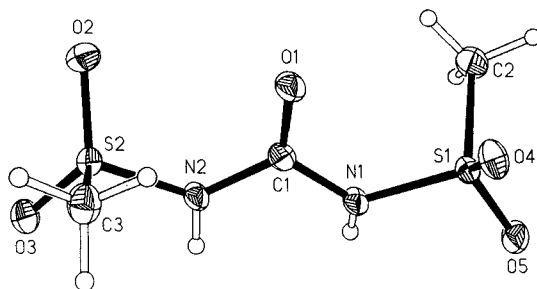


ABBILDUNG 3 Das Molekül von 2 im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien sind willkürlich.

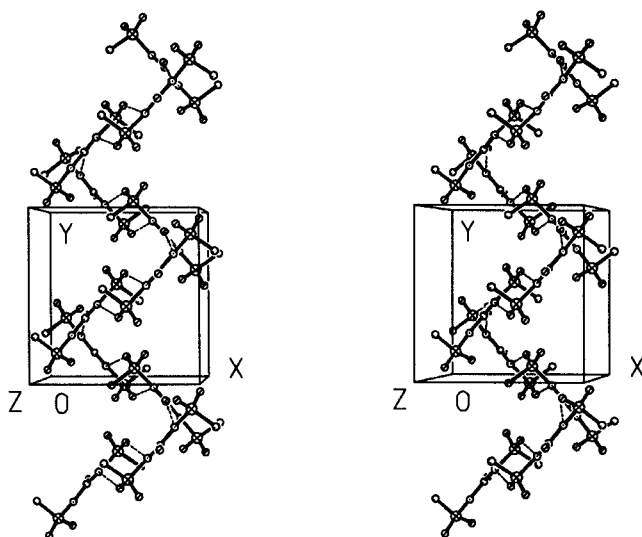


ABBILDUNG 4 Stereographisches Packungsbild von 2 mit Blickrichtung etwa parallel zur  $z$ -Achse (ohne H-Atome). Wasserstoffbrücken sind als gebrochene Linien dargestellt.

sich zwischen den beiden verbleibenden NH-Wasserstoffatomen des Moleküls und den Carbonylsauerstoffatomen benachbarter Moleküle ausbilden. Naturgemäß wirkt dabei jede CO-Gruppe als Akzeptor für zwei H-Brücken. Auf diese Weise entstehen zickzackförmige, parallel zueinander angeordnete Molekülstränge in Richtung der  $y$ -Achse. Hingegen sind in den Kristallen der N-Organylharnstoffe **3** und **4** die Moleküle schichtartig über H-Brücken assoziiert, wobei jeweils die drei NH-Wasserstoffatome des Moleküls genutzt werden und die Carbonylfunktion zwangsläufig als dreifacher Akzeptor fungiert. Auf der anderen Seite enthält die Packung des intramolekular H-verbrückten Sulfonyl harnstoffs **6** keine zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken.

Das Molekül des symmetrischen Disulfonylharnstoffs **2** liegt wie das des N,N'-Diorganylharnstoffs **5** in der nahezu idealen *syn-syn*-Konformation vor. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke, die *syn-anti*-Konformation voraussetzen würde, kann sich demnach nicht ausbilden. Statt dessen sind die Moleküle über zwei symmetrieäquivalente N(2)—H  $\cdots$  O(3')S-Brücken zu zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft. Diese ordnen sich über eine zweite Art von Wasserstoffbrücken des Typs N(1)—H  $\cdots$  O(1')C zu Zickzack-Ketten in Richtung der  $y$ -Achse an. Hier wirkt also die Carbonylfunktion als Akzeptor für nur eine H-Brücke, in der Packung von **5** hingegen für zwei H-Brücken.

### Bindungsabstände und -winkel

Die Harnstoffgerüste von **1** und **2** sind erwartungsgemäß planar; die Auslenkung des C(1)-Atoms aus der ON<sub>2</sub>-Ebene beträgt in beiden Fällen 0,5 pm. Die Torsionswinkel belegen die annähernde Planarität des S—N—C(O)—N-Gerüsts von **1** bzw. des S—N—C(O)—N—S-Gerüsts von **2**, wobei die Abweichung im Molekül von **1** etwas größer ist als in dem von **2**.

In Tabelle VI werden die Bindungsparameter der Harnstoffgerüste von **1–6** miteinander verglichen. Die C—N-Abstände variieren im relativ großen Bereich von 132,5 bis 143,5 pm und lassen die zu erwartenden<sup>14</sup> spezifischen Substituenteneinflüsse deutlich erkennen: Die kürzeren C—N-Abstände ( $\leq 134$  pm) treten an unsubstituierten NH<sub>2</sub>-Gruppen und an Alkyl—NH-Gruppen in den Harnstoffen **1**, **3**, **4**, **5** und **6**, die längsten ( $>137$  pm) an den Sulfonylaminogruppen von **1**, **2** und **6** auf. Die ersteren werden am besten durch eine Kombination der Grenz-

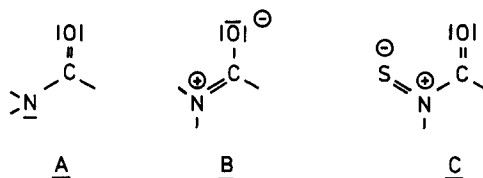
TABELLE VI

Vergleich der Bindungsparameter im Harnstoffgerüst von **1–6** (Abstände in pm, Winkel in °). Die Bedeutung von X, Y und Z ist Schema I zu entnehmen; Literaturhinweise zu **3–6** s. Text

	1	2	3	4	5	6*
C—N(X, Y)	139,5(2)	137,8(2)	133,6(2)	137,5(10)	133,5(4)	143,4(4)
C—N(Z, H)	132,8(2)	138,4(2)	134,0(2)	132,6(10)	136,5(4)	133,2(3)
Mittelwert (C—N)	136,2	138,1	133,8	135,1	135,0	138,3
C—O	123,9(2)	121,3(2)	124,8(1)	124,5(9)	123,4(3)	120,6(3)
Anzahl H-Brücken zu OC	2	1	3	3	2	0
N—C—N	119,2(1)	112,6(1)	116,6(2)	115,0(7)	113,8(3)	115,6(2)
O—C—N(X, Y)	117,1(1)	123,7(2)	122,0(1)	122,6(7)	122,7(3)	118,8(3)
O—C—N(Z, H)	123,7(1)	123,7(2)	121,4(2)	122,5(7)	123,4(2)	125,5(3)

\*Mittelwerte für zwei unabhängige Moleküle.





SCHEMA II

strukturen **A** und **B** beschrieben, die letzteren durch eine Kombination der Grenzstrukturen **A** bis **C**, wobei **C** ein erhebliches Gewicht zukommt (Schema II). Im Einklang mit einem großen Beitrag von **C** stehen die relativ kurzen S—N-Abstände, deren Bereich von 164 bis 166 pm einer Pauling-Bindungsordnung von 1,3 bis 1,4 entspricht. Die aromatischen  $\pi$ -Systeme in den Phenylharnstoffen **4** und **5** bewirken, vermutlich durch konjugative Effekte, eine ähnliche Dehnung der C—N-Abstände wie die Sulfonylgruppen.

Die in **1**–**6** beobachtete Variation der C—O-Abstände scheint im Rahmen der Meßgenauigkeit die inverse Korrelation mit dem C—N-Abstandsmittelwert zu bestätigen, die durch statistische Analyse von 114 Harnstoff-Festkörperstrukturen gefunden wurde<sup>14</sup>: Mit den größten C—N-Mittelwerten in **2** und **6** gehen die kürzesten C—O-Abstände einher. Ebenso plausibel erscheint allerdings eine Korrelation des C—O-Abstands mit der Akzeptor-Funktionalität der Carbonylgruppe: Die C—O-Bindung ist umso länger, je mehr H-Brücken in der Kristallpackung zur Carbonylgruppe ausgebildet werden.

In den *syn*-konformierten Molekülen **3** und **4** sowie den *syn-syn*-konformierten Harnstoffen **2** und **5** sind die N—C—N-Winkel generell etwas kleiner, die O—C—N-Winkel etwas größer als 120°. Bei den Harnstoffen **1** und **6** mit je einer *anti*-orientierten Sulfonylgruppe fällt der relativ kleine O—C—N(S)-Winkel von 117,1 bzw. 118,8° auf; als möglicher Grund für die signifikant unterschiedlichen O—C—N-Winkel in diesen Fällen kann eine optimale Anpassung der Molekülgeometrie an die Erfordernisse der jeweiligen intramolekularen Wasserstoffbrücke vermutet werden.

## EXPERIMENTELLES

**1** wurde nach Lit.<sup>7</sup>, **2** nach Lit.<sup>9</sup> hergestellt. Die Einkristalle von **1** wuchsen aus wäßriger, die von **2** aus methanolischer Lösung.

### Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalldaten sind Tabelle I zu entnehmen.

**Datensammlung undreduktion:** Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung wurden Intensitäten bis  $2\theta_{\max} = 55^\circ$  gemessen. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–23° verfeinert. **Strukturlösung undverfeinerung** (Programmsystem "SHELXL-92"): Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert. H-Atome an Stickstoff wurden mit festen Auslenkungsparametern, aber sonst frei, Methylgruppen als starre idealisierte Reste verfeinert.

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 400077 (**2**) bzw. 40078 (**7**) angefordert werden.

## DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

## LITERATUR

1. Teil XLIV: A. Blaschette, K.-H. Nagel und P. G. Jones, Z. Naturforsch. b, im Druck.
2. D. Koch, Dissertation, TU Braunschweig (1976).
3. H.-H. Pröhl, Diplomarbeit, TU Braunschweig (1990).
4. J. Dalluhn, Dissertation, TU Braunschweig (in Vorbereitung).
5. B. E. Hoogenboom, R. Abbott, L. Locatell und R. L. Hinman, *J. Org. Chem.*, **24**, 1983 (1959).
6. R. L. Hinman und B. E. Hoogenboom, *J. Org. Chem.*, **26**, 3461 (1961).
7. R. Appel und M. Montenarh, *Chem. Ber.*, **107**, 706 (1974).
8. L. Field und F. A. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 934 (1953).
9. L. Field und P. H. Settlage, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1222 (1954).
10. C. Huiszoon und G. W. M. Tiemessen, *Acta Crystallogr.*, **B 32**, 1604 (1976).
11. S. Kashino und M. Haisa, *Acta Crystallogr.*, **B 33**, 855 (1977).
12. W. A. Brett, P. Rademacher und R. Boese, *Acta Crystallogr.*, **C 46**, 880 (1990).
13. M. Ghosh, A. K. Das, S. K. Mazumdar und G. Bocelli, *Acta Crystallogr.*, **C 48**, 1862 (1992).
14. R. H. Blessing, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2776 (1983).