

Kristall- und Molekularstrukturen von zwei Carbodiimiden: Bis(diphenylmethyl)carbodiimid und Bis(*p*-methoxyphenyl)carbodiimid

VON HERMANN IRNGARTINGER UND HANS-ULRICH JÄGER

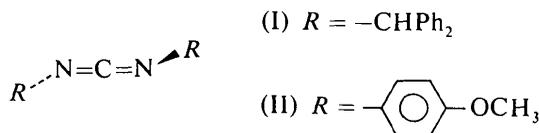
Institut für Organische Chemie der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. Februar 1977; angenommen am 31. Mai 1978)

Bis(diphenylmethyl)carbodiimide (I), $C_{27}H_{22}N_2$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 9.106$ (2), $b = 11.225$ (2), $c = 20.059$ (4) Å, $\beta = 95.85$ (2)° and $Z = 4$. Bis(*p*-methoxyphenyl)carbodiimide (II), $C_{15}H_{14}N_2O_2$, is orthorhombic, space group $Pbca$, with $a = 14.232$ (1), $b = 10.642$ (2), $c = 17.859$ (2) Å and $Z = 8$. The intensities have been collected with a computer-controlled diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The crystal structures have been solved by direct methods and have been refined to $R = 0.054$ and $R = 0.040$ respectively. The azacumulene systems deviate by 9.8° for (I) and 11.0° for (II) from a linear arrangement. The cumulenic π -bond systems have a nearly perpendicular orientation [89.7° for (I) and 87.9° for (II)].

Einleitung

Im Rahmen von Strukturuntersuchungen an Systemen mit kumulierten Doppelbindungen haben wir Allene (Irgartinger & Jäger, 1976a, 1978) sowie Butatrien- und Hexapentaenderivate (Irgartinger & Jäger, 1976b) untersucht. Im letzteren System wurde die Dichteverteilung der Bindungselektronen an Hand von Tieftemperaturmessungen ermittelt. Um derartige Untersuchungen auch an der Azacumulengruppe von Carbodiimiden durchführen zu können und deren strukturelle Eigenschaften zu bestimmen, haben wir auf der Suche nach geeigneten Systemen die Strukturen von Bis(diphenylmethyl)carbodiimid (I), einem aliphatisch substituierten Carbodiimid, und von Bis(*p*-methoxyphenyl)carbodiimid (II), das aromatisch substituiert ist, ermittelt.



Experimentelles

Die Kristalle wurden durch langsames Abkühlen aus Benzol/Ether (I) (Jochims, 1965) bzw. aus Petrolether (II) gezüchtet. Die Gitterkonstanten in Tabelle 1 wurden aus einer Reihe von diffraktometrisch vermessenen Reflexen hoher Ordnung bestimmt [(I): 33 Reflexe, $\sin \theta/\lambda \geq 0,57 \text{ \AA}^{-1}$; (II): 38 Reflexe, $\sin \theta/\lambda \geq 0,51 \text{ \AA}^{-1}$].

Tabelle 1. Kristallographische Konstanten und Messverfahren

	(I)	(II)
Formel	$C_{27}H_{22}N_2$	$C_{15}H_{14}N_2O_2$
Molgewicht	377,5	254,3
Gitterkonstanten	$a = 9,106$ (2) $b = 11,225$ (2) $c = 20,059$ (4) Å $\beta = 95,85$ (2)°	$a = 14,232$ (1) $b = 10,642$ (2) $c = 17,859$ (2) Å
Auslöschungen	$h0l$ für l ungerade. $0k0$ für k ungerade	$0kl$ für k ungerade, $h0l$ für l ungerade, $hk0$ für h ungerade
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$
D_x ($g \text{ cm}^{-3}$)	1,22 für $Z = 4$	1,25 für $Z = 8$
Messung der Intensitäten	Automatisches Diffraktometer (AED-Siemens), Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Zirkon- und Yttrium-Differenzfilter, 2θ - ω -Abtastung	
Anzahl der Reflexe	4961 aus dem Bereich $\sin \theta/\lambda \leq 0,663 \text{ \AA}^{-1}$, davon 2044 un-beobachtet [$I < 2\sigma(I)$]	2451 aus dem Bereich $\sin \theta/\lambda \leq 0,600 \text{ \AA}^{-1}$, davon 1180 un-beobachtet [$I < 2,5\sigma(I)$], und 30 beobachtete Reflexe aus dem Bereich $0,600 < \sin \theta/\lambda \leq 0,663 \text{ \AA}^{-1}$

Strukturlösung und Verfeinerung

Die Strukturen von (I) und (II) wurden nach direkten Methoden mit dem Programm *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971) gelöst, wobei sich die Lagen der C-, N- und O-Atome eindeutig ergaben. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden – soweit möglich – geometrisch berechnet; die Positionen der H-Atome der Methylgruppe in (II) resultierten aus einer Differenz-Fourier-Synthese.

In die Strukturverfeinerung wurden diejenigen unbeobachteten Reflexe mit einbezogen, für die $|F_c| \geq kF_o$ galt. Demnach gingen im letzten Zyklus für (I) 587 und für (II) 188 unbeobachtete Reflexe in die Strukturverfeinerung ein. Die restlichen unbeobachteten Reflexe erhielten jeweils das Gewicht $w = 0$. Das Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$ im Verfeinerungsverfahren leitet sich von folgender Formel ab: $\sigma^2(I - B) = (I + B) + c^2(I - B)^2$. I ist die gemessene Intensität, B der Untergrund, gemessen auf beiden Seiten des Reflexes, c ist ein Faktor für statistische Schwankungen (er wurde 0,03 gesetzt). Nicht beobachtete Reflexe (Tabelle 1) erhielten anstelle von $(I - B)$ den Grenzwert $I_t = \sigma(I - B)$. In den abschliessenden Zyklen der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Verfahren wurden für die C-, N- und O-Atome anisotrope und die H-Atome isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die endgültigen R -Werte ohne die nicht beobachteten Reflexe ($R = \sum |kF_o| - |F_c| / \sum |kF_o|$) betragen 0,054 für (I) und 0,040 für (II). Fünfzehn (I) bzw. neun (II) starke Reflexe, für die $|kF_o - |F_c|| > 5$ galt, wurden nicht zur Verfeinerung herangezogen ($w = 0$), gingen aber in den R -Wert ein. Zur Berechnung der Struktur-faktoren wurden die Atomformfaktoren der C-, N- und O-Atome von Cromer & Waber (1965) und die der H-Atome von Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Die Strukturverfeinerungen wurden mit dem

Tabelle 2. Atomkoordination ($\times 10^4$) der C- und N-Atome von Bis(diphenylmethyl)carbodiimid (I) (Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z
C(1)	2707 (2)	2123 (1)	2207 (1)
C(2)	4111 (2)	2046 (2)	2533 (1)
C(3)	4522 (3)	1105 (2)	2952 (1)
C(4)	3527 (3)	222 (2)	3049 (1)
C(5)	2127 (3)	284 (2)	2727 (1)
C(6)	1721 (2)	1230 (2)	2313 (1)
C(7)	2810 (2)	2962 (1)	1038 (1)
C(8)	3076 (2)	3949 (2)	650 (1)
C(9)	3417 (2)	3802 (2)	1 (1)
C(10)	3520 (2)	2698 (2)	-272 (1)
C(11)	3290 (2)	1728 (2)	110 (1)
C(12)	2932 (2)	1852 (2)	761 (1)
C(13)	-2032 (2)	1624 (1)	783 (1)
C(14)	-917 (2)	821 (2)	689 (1)
C(15)	-788 (2)	-228 (2)	1044 (1)
C(16)	-1760 (3)	-493 (2)	1498 (1)
C(17)	-2874 (3)	281 (2)	1591 (1)
C(18)	-3015 (2)	1344 (2)	1238 (1)
C(19)	-1909 (2)	2720 (1)	-314 (1)
C(20)	-2826 (2)	1964 (2)	-715 (1)
C(21)	-2694 (3)	1861 (3)	-1389 (1)
C(22)	-1659 (4)	2529 (3)	-1675 (1)
C(23)	-736 (4)	3271 (2)	-1284 (1)
C(24)	-854 (3)	3361 (2)	-604 (1)
C(25)	-2121 (2)	2812 (2)	423 (1)
C(26)	2315 (2)	3142 (2)	1730 (1)
C(27)	-139 (2)	3476 (1)	1208 (1)
N(1)	727 (2)	3407 (1)	1707 (1)
N(2)	-1093 (2)	3691 (1)	754 (1)

Programm *BDLS* vom Department of Chemistry at the Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, durchgeführt, einer durch W. C. Hamilton, P. Coppens, F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich modifizierten Version des Programmes *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Sämtliche Rechnungen haben wir im Rechenzentrum der Universität Heidelberg (IBM 360/67) ausgeführt. Die Atomkoordinaten der C-, N- und O-Atome stehen in Tabelle 2 und 3.*

Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungslängen und -winkel von (I) und (II) gehen aus Fig. 1 und 4 hervor. Eine stereoskopische Ansicht von (I) und die Darstellung der Molekülstruktur von (II) mit den thermischen Ellipsoiden, skaliert auf 50% Wahrscheinlichkeit, sind in Fig. 2 und 3 dargestellt (Johnson, 1976). Eine Mittelung über chemisch äquivalente Bindungslängen und -winkel von (I) wird in Tabelle 4 gegeben.

Erwartungsgemäss stehen die beiden π -Systeme der Azakumulene (I) und (II) nahezu senkrecht aufeinander. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen durch die Atome C(26), N(1), C(27) und C(25), N(2), C(27) in (I) sowie C(1), N(1), C(2) und C(1), N(2), C(8) in (II) beträgt $89,7^\circ$ für (I) bzw. $87,9^\circ$ für (II).

In (I) stehen die Phenylringe mit den Atomen C(7) bis C(12) bzw. C(13) bis C(18) jeweils fast senkrecht

* Die Liste der Struktur-faktoren, die Koordinaten der H-Atome und die thermischen Parameter aller Atome sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33719: 37 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 3. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) der C-, N- und O-Atome von Bis(p-methoxyphenyl)carbodiimid (II) (Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z
C(1)	35735 (15)	77286 (19)	18289 (12)
C(2)	20490 (12)	74387 (18)	13138 (10)
C(3)	13002 (14)	66400 (19)	14020 (11)
C(4)	4279 (14)	69419 (19)	11145 (11)
C(5)	3105 (12)	80387 (17)	7183 (10)
C(6)	10667 (14)	88414 (19)	6209 (11)
C(7)	19295 (13)	85410 (19)	9153 (11)
C(8)	50907 (13)	87073 (17)	18364 (11)
C(9)	57023 (14)	93079 (20)	23100 (13)
C(10)	65503 (15)	97766 (19)	20500 (12)
C(11)	67822 (13)	96466 (17)	13060 (12)
C(12)	61712 (15)	90202 (20)	8305 (13)
C(13)	53356 (14)	85577 (19)	10930 (13)
C(14)	-13197 (15)	76370 (25)	5048 (16)
C(15)	82686 (19)	106710 (31)	14621 (17)
O(1)	-5140 (8)	84165 (11)	3930 (7)
O(2)	75808 (9)	101133 (13)	9844 (7)
N(1)	29213 (11)	70724 (16)	16323 (10)
N(2)	42270 (11)	82728 (16)	21375 (10)

(81,8° bzw. 101,0°) auf den Ebenen C(26)–N(1)–C(27) bzw. C(25)–N(2)–C(27). Entlang der C–N-Einfachbindung wird eine ekliptische Konformation eingenommen. Die Torsionswinkel betragen C(27)–N(1)–C(26)–C(7) 0,4° und C(27)–N(2)–C(25)–C(13) 9,2°. Dadurch kommen die beiden erwähnten Phenylringe jeweils über die Heterokumulengruppe zu liegen. Das freie Elektronenpaar an den Stickstoffatomen N(1) und N(2) liegt jeweils in einer gestaffelten Stellung zu C(1), H(26) bzw. C(19), H(25).

In (II) verläuft der Phenylring Ph(2) [C(8) bis C(13)] weitgehend parallel zur Ebene durch C(1), N(2), C(8) (Diederwinkel 1,3°), während der Phenylring Ph(1)

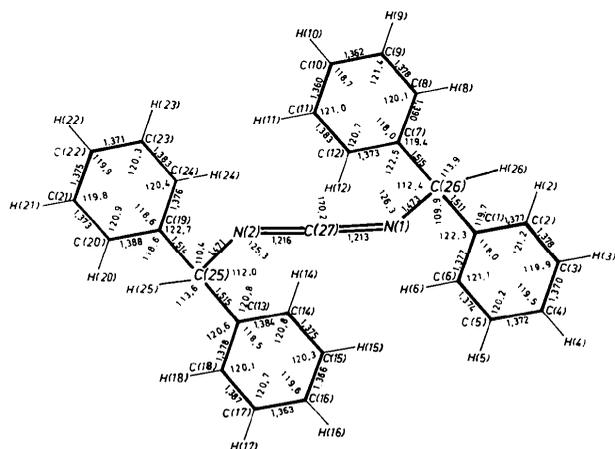


Fig. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (I). Die Standardabweichungen haben Werte von 0,002–0,004 Å bzw. 0,1–0,3°. Die mittlere Abstand der C–H-Bindungen beträgt 0,96 (3) Å.

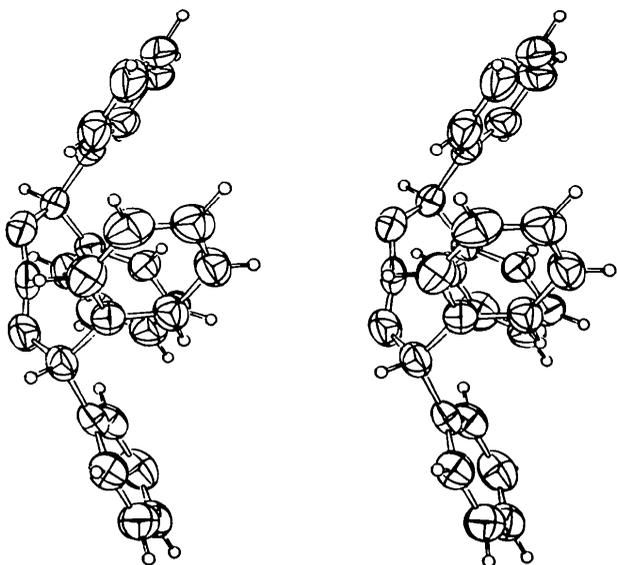


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht von (I).

[C(2) bis C(7)] aufgrund von Packungseffekten um 25,4° gegenüber der Ebene durch C(1), N(1), C(2) verdreht ist. In der Hauptsache sind dafür die Kontakte zu den Wasserstoffatomen H(9ⁱ) und H(12ⁱⁱ) von Nachbarmolekülen verantwortlich (siehe Fig. 5), die auf den Phenylring Ph(1) von entgegengesetzten Seiten wirken und zur Verdrillung führen. Die beiden Methoxygruppen liegen jeweils innerhalb der Phenylringebenen. Die Ebene durch C(5), O(1), C(14) bzw. C(11), O(2), C(15) bildet mit dem entsprechenden Phenylring Ph(1) bzw. Ph(2) einen Winkel von 2,9° bzw. 5,0°. Die Orientierung der H-Atome der Methylgruppen ist durch die nicht bindenden Wechselwirkungen mit dem Phenylring bestimmt. Ein Wasserstoffatom des Phenylrings liegt jeweils zwischen zwei H-Atomen einer Methylgruppe (Tabelle 5).

Die Carbodiimidgruppierung zeigt in beiden Verbindungen eine deutliche Abweichung aus der linearen Anordnung. Der N=C=N-Winkel für (I) und (II) beträgt 170,2° bzw. 169,0° (Fig. 1 und 4) und liegt in einer Ebene, die etwa 45° gegen die beiden C–N=C-Ebenen geneigt ist. Eine Abweichung von etwa 10° aus

Tabelle 4. Gemittelte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (I)

N=C(sp)	1,215	N=C(sp)=N	170,2
N–C(sp ³)	1,472	C(sp)=N–C(sp ³)	125,8
C(sp ³)–C(sp ²)	1,514	C(sp ²)–C(sp ³)–C(sp ²)	113,8
C(sp ²)–C(sp ²)	1,375	C(sp ²)–C(sp ³)–N	111,2
		C(sp ³)–C(sp ²)–C(sp ²)	120,8
		C(sp ²)–C(sp ²)–C(sp ²)	120,0

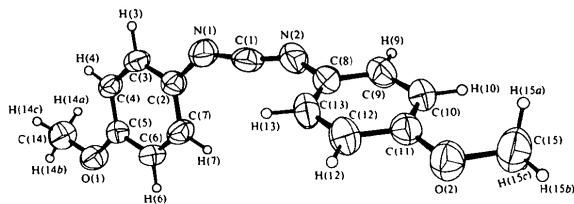


Fig. 3. Darstellung der Molekülstruktur von (II) mit Atombezeichnungen.

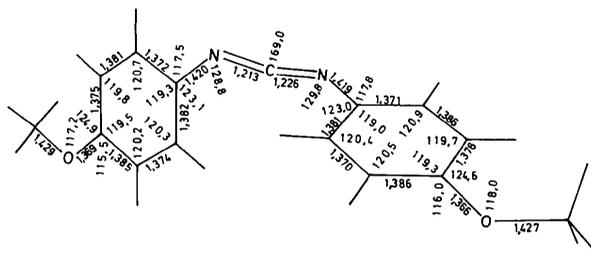


Fig. 4. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von (II). Die Standardabweichungen haben Werte von 0,002–0,003 Å bzw. 0,1–0,2°. Der mittlere Abstand der C–H-Bindungen beträgt 0,98 (2) Å.

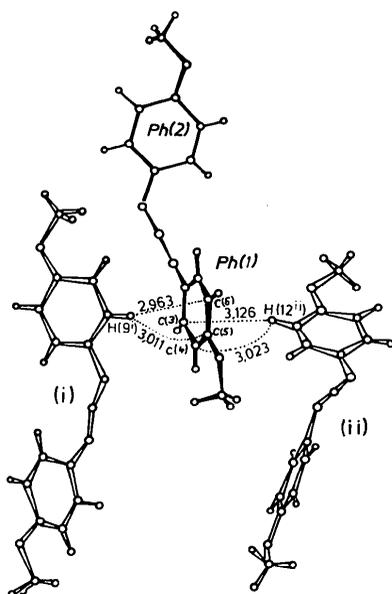


Fig. 5. Kontakte des Phenylrings Ph(1) von (II) zu den Nachbarmolekülen (i) $-0,5 + x, y, 0,5 - z$ und (ii) $-0,5 + x, 1,5 - y, -z$.

der linearen Anordnung wurde unabhängig von der Art der Substituenten auch in anderen Carbodiimiden gefunden [Bis(*p*-tolyl)carbodiimid $170,4^\circ$ (Vincent & Wheatley, 1972a); Bis(*p*-nitrophenyl)carbodiimid $169,7^\circ$ (Vincent & Wheatley, 1972b); *p*-Phenyl-bis(*tert*-butyl)carbodiimid 166° (Jäger, 1974)], so dass sie nicht auf Packungseffekte zurückgeführt werden kann (Vincent & Wheatley, 1972a,b), sondern offensichtlich eine molekulare Eigenschaft darstellt. Im Vergleich zu den linearen Allensystemen führt bei den Carbodiimiden die Einbeziehung zweier Heteroatome in das Kumulensystem offenbar zu einer Beeinflussung des Hybridisierungszustandes. 1...3- und 1...4-Wechselwirkungen (Tabelle 5) sind für Winkelauflösungen an den N-Atomen sowie den daran geknüpften C-Atomen der Phenylringe verantwortlich (Fig. 1 und 4). Die unterschiedlichen Längen der C=N-Doppelbindungen von C(1)–N(1) 1,213 und C(1)–N(2) 1,226 Å in (II) korrelieren mit den ungleichen Konjugationsmöglichkeiten dieser Gruppen zu den Phenylringen (Torsionswinkel $25,4^\circ$ bzw. $1,3^\circ$). Die

Tabelle 5. Einige intramolekulare Kontakte (Å) in (I) und (II)

	(I)		(II)
C(27) ... C(26)	2,399	C(1) ... C(7)	2,981
C(27) ... C(25)	2,390	C(1) ... C(13)	2,966
C(27) ... C(7)	2,801	H(4) ... H(14a)	2,34
C(27) ... C(13)	2,778	H(4) ... H(14c)	2,30
		H(10) ... H(15a)	2,39
		H(10) ... H(15c)	2,26

C=N-Bindungslängen von 1,216 und 1,213 Å in (I) liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den aromatisch substituierten Carbodiimiden.

Wir danken Herrn Professor Jochims, Konstanz, für die Substanzproben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- IRNGARTINGER, H. & JÄGER, H.-U. (1976a). *Tetrahedron Lett.* pp. 3595–3596.
- IRNGARTINGER, H. & JÄGER, H.-U. (1976b). *Angew. Chem.* **88**, 615–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 562–563.
- IRNGARTINGER, H. & JÄGER, H.-U. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2943–2945.
- JÄGER, H.-U. (1974). Diplomarbeit, Univ. Heidelberg.
- JOCHIMS, J. C. (1965). *Chem. Ber.* **98**, 2128–2133.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VINCENT, A. T. & WHEATLEY, P. J. (1972a). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 687–690.
- VINCENT, A. T. & WHEATLEY, P. J. (1972b). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1567–1571.