

- Revankar, G. R., Hanna, N. B., Ramasamy, K., Larson, S. B., Smee, D. F., Finch, R. A., Avery, T. L. & Robins, R. K. (1990). *J. Heterocycl. Chem.* **27**, 909–918.
- Seela, F., Becher, G., Rosemeyer, H., Reuter, H., Kastner, G. & Mikhailopulo, I. A. (1999). *Helv. Chim. Acta.* **82**, 105–124.
- Seela, F., Rosemeyer, H., Zulauf, M., Chen, Y., Kastner, G. & Reuter, H. (1997). *Liebigs Ann.* pp. 2525–2530.
- Seela, F., Rosemeyer, H., Zulauf, M. & Reuter, H. (1996). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 2373–2376.
- Seela, F. & Zulauf, M. (1998). *Chem. Eur. J.* **4**, 1781–1790.
- Sheldrick, G. M. (1997a). *Program Package SHELXTL*. Release 5.1. Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997c). *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Siemens (1994). *XSCANS User's Manual*. Version 2.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sundaralingam, M., Rohrer, D., Scheller, R. & Sprang, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2867–2872.
- Thomas, H. (1995). PhD thesis, University of Osnabrück, Germany.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1562–1565

Azole. 42.† Über Nitropiperidinoimidazol-derivate

ANDRZEJ GZELLA, URSZULA WRZECIONO UND WOLFRAM PÖPPEL

Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail: uwrzec@eucalyptus.usoms.poznan.pl

(Eingegangen am 26. Oktober 1998; angenommen am 27. April 1999)

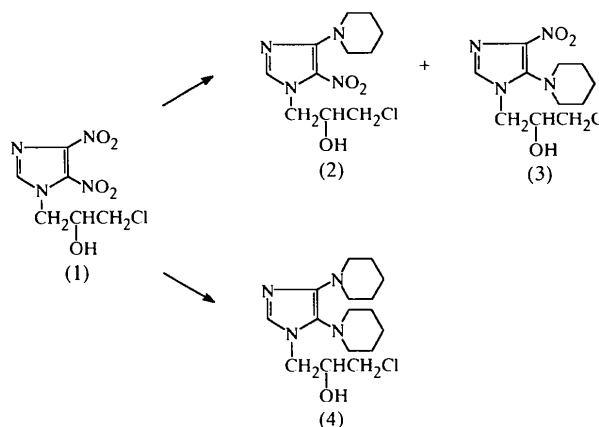
Abstract

3-Chloro-1-(4-nitro-5-piperidinylimidazol-1-yl)propan-2-ol, C₁₁H₁₇ClN₄O₃, (3), is formed together with its unstable isomer 3-chloro-1-(5-nitro-4-piperidinylimidazol-1-yl)propan-2-ol, (2), by treatment of 3-chloro-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-ol, C₆H₇ClN₄O₅, (1), with piperidine in a 1:2 ratio. In order to explain the position of the piperidine residue in the two isomeric products, (2) and (3), the X-ray investigation of the stable isomer, (3), was undertaken. It has two enantiomers, and in the centrosymmetric crystal lattice both enantiomers of (3) are present. In the asymmetric unit, four molecules of (3) are linked into two dimers, *A/B* [(*S*)-enantiomers] and *C/D* [(*R*)-enantiomers], by two three-centre hydrogen bonds. The piperidine least-squares plane is nearly perpendicular to the planar imidazole system and the nitro group lies approximately in the

plane of the imidazole ring. In (1), both nitro groups are rotated significantly from the imidazole plane and can be replaced by piperidine rings. The asymmetric unit contains only one molecule of (1). In the crystal lattice of (1), molecules are linked in chains by hydrogen bonds.

Kommentar

Die Umsetzung von 3-Chlor-1-(4,5-dinitroimidazol-1-yl)propan-2-ol, (1), mit Piperidin im Molverhältnis von 1:2 führt in wasserfreiem Tetrahydrofuran und bei Raumtemperatur zu den stellungsisomeren Mononitropiperidinoimidazolderivaten (2) und (3). Bei einem molaren Verhältnis 1:6 zwischen Substrat (1) und Piperidin erfolgt die Substitution beider Nitrogruppen und man erhält das 3-chlor-1-(4,5-dipiperidinylimidazol-1-yl)propan-2-ol, (4). Eine Substitution des Chloratoms in der Seitenkette findet weder bei Raumtemperatur noch unter Sieden statt.



Die Verbindungen (1)–(4) mit dem asymmetrischen C7-Kohlenstoffatom in der Seitenkette liegen als Racemate vor. Die Lage des Piperidinrestes in den Stellungsisomeren (2) und (3) ließ sich auf Grund spektroskopischer Untersuchungen nicht eindeutig klären. In dieser Mitteilung berichten wir über die rentgenographische Ermittlung der Lage des Aminorestes in (3) und somit auch in (2). Von der zuletzt genannten Verbindung ließen sich wegen ihrer Labilität keine Einkristalle herstellen.

Die Einkristalle von (3) wurden aus Methanol erhalten. Im zentrosymmetrischen Gitter sind beide Enantiomere des Racemats vorhanden. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle, die zwei Enantiomeren-Paare *A/B* (*S*) und *C/D* (*R*) bilden (Abb. 1). Die Paare sind jeweils durch zwei dreizentrische Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren verbunden, an deren Bildung sich die Hydroxylgruppen der Seitenketten, die N3-Stickstoffatome der Imidazolringe und die O12-Sauerstoffatome der C4-Nitrogruppen beteiligen (Tabelle 2). Außerdem liegen im Kristallnetz von (3) weitere intermolekulare nicht-konventionelle Wasserstoffbrückenbindungen vor (Tabelle 2).

† Teil 41: Bernard (1997).

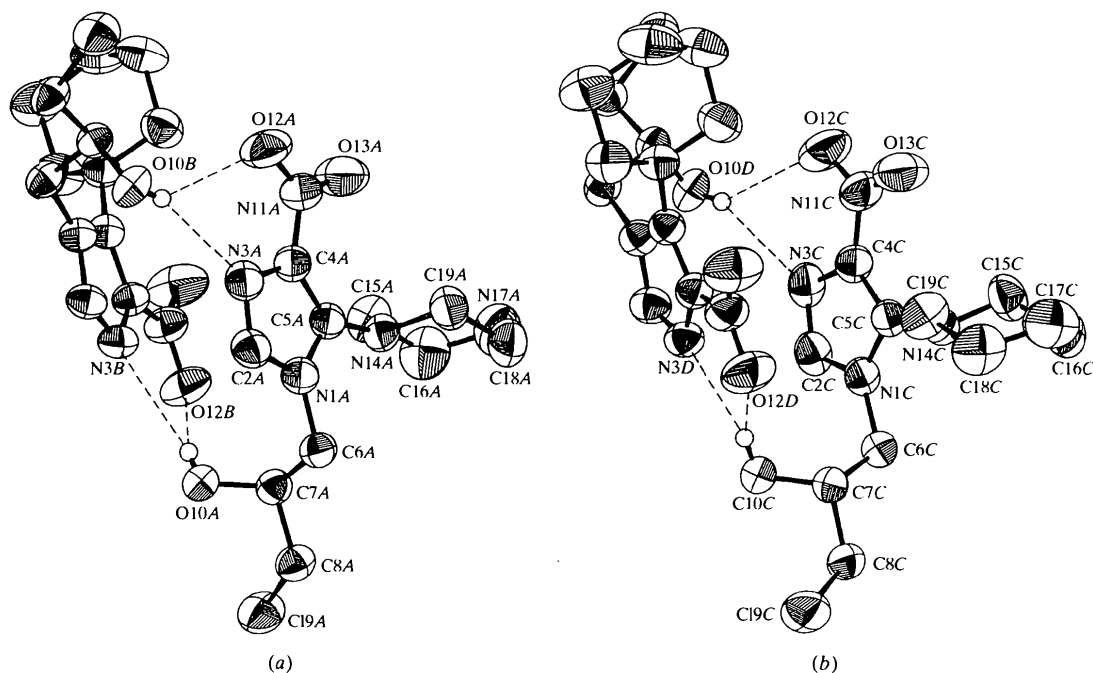


Abb. 1. Enantiomeren-Dimere von (3): (a) (*S*)-Enantiomere, (b) (*R*)-Enantiomere. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Außer den (O10)H-Atomen wurden alle andere H-Atome der Klarheit wegen weggelassen. Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%.

Der Piperidinrest in (3) ist mit dem C5-Kohlenstoffatom des Imidazolringes verbunden (Abb. 1). Die mittlere Piperidinringebene steht annähernd senkrecht zu der Ebene des flachen Imidazolringes. Die Interplanarwinkel betragen $86,5(1)$ und $85,2(1)^\circ$ für die Moleküle *A* und *B* bzw. $86,6(1)^\circ$ für die Moleküle *C* und *D*. Die C4-Nitrogruppe liegt dagegen ungefähr in der Imidazolringebene; für die Interplanarwinkel in den Molekülen *A* und *B* wurden Werte von $3,2(1)$ und $1,2(1)^\circ$ ermittelt, in den Molekülen *C* und *D* betragen sie $1,6(1)$ und $3,5(1)^\circ$. Diese gegenseitige Stellung ermöglicht die Teilnahme der Nitrogruppe am konjugierten System des Imidazolringes, was eine weitgehende Verkürzung der exozyklischen C4—N11 Bindungslänge zufolge hat. Diese beträgt für die Moleküle *A* und *B* bzw. *C* und *D* entsprechend $1,417(3)$ und $1,417(2)$ bzw. $1,412(3)$ und $1,419(3)$ Å. In der räumlichen Lage der C4-Nitrogruppe scheint der Grund zu liegen, daß sich diese in (3) gegen einen weiteren Piperidinrest nicht austauschen läßt, auch dann, wenn ein sechsfacher Überschuß des Amins eingesetzt wird und der Versuch unter Sieden verläuft.

Im 4,5-Dinitroimidazolderivat (1) (Abb. 2) weichen beide Nitrogruppen von der Imidazolringebene bedeutend ab. Die Interplanarwinkel betragen $20,3(2)$ und $42,8(1)^\circ$. Die für C4—N11 bzw. C5—N14 gefundenen Bindungslängen von $1,442(3)$ bzw. $1,448(4)$ Å weichen nur gering von der normalen C—NO₂ Bindungslänge $1,468(1)$ Å ab (Allen *et al.*, 1987). Dementsprechend beteiligen sich die Nitrogruppen in (1) kaum an der Konjugation des Imidazolringes. Erwartungsgemäß und

unterschiedlich zu (3) lassen sich beide Nitrogruppen in (1) gegen Piperidinreste austauschen [vgl. *Experimentelles*, Verbindung (4)].

Die Einkristalle von (1) wurden aus Methanol erhalten. Die unabhängige Einheit von (1) enthält nur ein Molekül. Im Kristallnetz sind die (*S*)- und (*R*)-Enantiomere durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu getrennten Ketten verbunden. In (1) wurde zusätzlich eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung C6···O16 aufgefunden (Tabelle 1, Abb. 3).

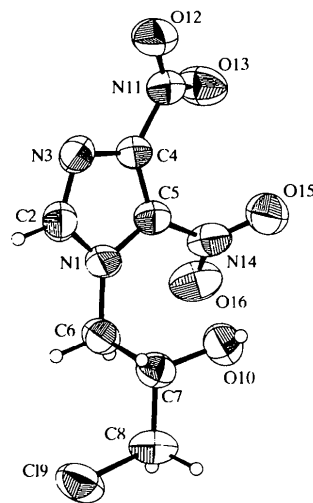


Abb. 2. Molekülstruktur von (1). Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%.

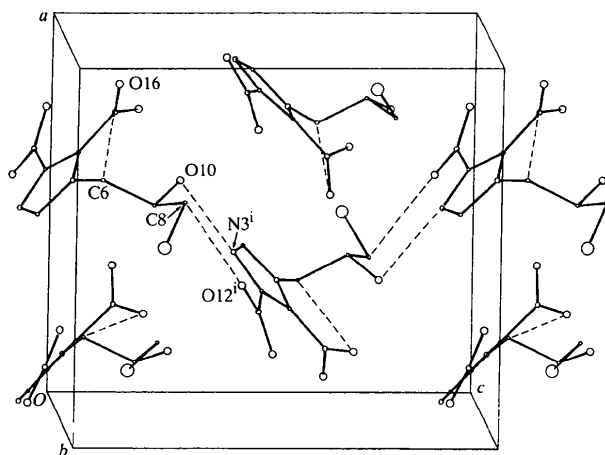


Abb. 3. Kristallstruktur von (1). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. H-Atome der Klarheit wegen weggelassen.

Experimentelles

Verbindung (1) wurde nach der Methode von Zaprutko *et al.* (1989) hergestellt. Verbindungen (2) und (3): Verbindung (1) (2,0 g; 8 mmol) werden in 5,0 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und unter Schütteln langsam mit Piperidin (1,36 g; 16 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur stehengelassen und danach unter Rühren im Eisbad langsam mit etwa 80 ml Wasser versetzt. Das sich zunächst ölig abscheidende gelbe Rohprodukt wird nach Festwerden abgesaugt und mit Wasser gewaschen (Ausbeute 2,26 g). Durch zweimalige Kristallisation aus Propan-2-ol erhält man 0,67 g (29,1%) (2) in intensiv gelben Stäbchen vom Schmelzpunkt 394–396 K. Die vereinigten Isopropanolfraktionen werden auf ein möglichst kleines Volumen eingengt, mit 3 g Kieselgel 60 (Kerngröße 0,063–0,200 mm, Fa Merck) vereint, getrocknet und an einer Kieselgel-Säule (45 g SiO₂) mit Chloroform chromatographiert. Es werden zwei Fraktionen zu 95 und 230 ml gesammelt. Aus der zweiten Fraktion wird 0,65 g (27,4%) (3) isoliert; hellgelbe Prismen (Methanol) vom Schmelzpunkt 416–418 K. Elementaranalyse berechnet für C₁₁H₁₇ClN₄O₃ (288,74): C 45,76, H 5,93, Cl 12,28, N 19,40%; gefunden für (2): C 45,56, H 5,73, Cl 12,19, N 19,52%; gefunden für (3): C 45,76, H 6,12, Cl 11,98, N 19,52%. Verbindung (4): Es wird nach der oben beschriebenen Methode gearbeitet; unterschiedlich beträgt das Molverhältnis von (1) und Piperidin 1:6 und das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen. Durch Kristallisation des rohen Reaktionsproduktes (2,20 g) aus Ethylacetat wird 0,65 g (24,9%) (4) in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 433–435 K erhalten. Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₂₇ClN₄O (326,87): C 58,80, H 8,32, Cl 10,85, N 17,14%; gefunden für (4): C 58,62, H 8,13, Cl 10,63, N 17,29%.

Verbindung (1)

Kristalldaten

C₆H₇ClN₄O₅
M_r = 250,61

Cu K α Strahlung
 λ = 1,54178 Å

Orthorhombisch

Pca2₁

a = 10,3098 (13) Å

b = 8,4972 (8) Å

c = 11,4264 (13) Å

V = 1001,0 (2) Å³

Z = 4

D_x = 1,663 Mg m⁻³

D_m nicht gemessen

Datensammlung

Kuma KM-4 Diffraktometer

ω -2 θ Abtastung

Absorptionskorrektur:

ψ scan (North *et al.*, 1968)

T_{min} = 0,192, T_{max} = 0,505

1733 gemessene Reflexe

1733 unabhängige Reflexe

1691 Reflexe mit

I > 2 σ (I)

Verfeinerung

Verfeinerung auf F²

R[F² > 2 σ (F²)] = 0,037

ω R(F²) = 0,108

S = 1,094

1733 Reflexe

173 Parameter

Alle H-Atom Parameter

verfeinert

Berechnete Gewichtungen

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0686P)^2 + 0,23P]$

wobei P = (F_o² + 2F_c²)/3

Gitterparameter aus 48

Reflexen

θ = 13,8–30,0°

μ = 3,595 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Stäbchen

0,50 × 0,29 × 0,19 mm

Gelb

θ_{max} = 70,14°

h = 0 → 12

k = 0 → 10

l = -13 → 13

2 Kontrollreflexe

alle 100 Reflexe

Intensitätsschwankung:

2,5%

(Δ/σ)_{max} = 0,001

$\Delta\rho_{max}$ = 0,344 e Å⁻³

$\Delta\rho_{min}$ = -0,231 e Å⁻³

Extinktionskorrektur: keine

Atomformfaktoren aus

International Tables for Crystallography (Vol. C)

Absolute Konfiguration:

Flack (1983)

Flack-Parameter = 0,00 (2)

Tabelle 1. Wasserstoffbrückengeometrie (Å, °) für (1)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O10—H10A...N3 ⁱ	0,73 (5)	2,22 (5)	2,938 (4)	171 (5)
C6—H6B...O16	1,01 (3)	2,46 (3)	3,011 (4)	114 (2)
C8—H8B...O12 ^h	1,08 (4)	2,38 (4)	3,062 (4)	120 (3)

Symmetriebezeichnung: (i) 1 - x, 1 - y, $\frac{1}{2}$ + z.

Verbindung (3)

Kristalldaten

C₁₁H₁₇ClN₄O₃

M_r = 288,74

Triklin

P1

a = 10,763 (1) Å

b = 16,052 (2) Å

c = 16,634 (2) Å

α = 75,87 (1)°

β = 82,88 (1)°

γ = 89,91 (1)°

V = 2764,1 (5) Å³

Z = 8

D_x = 1,388 Mg m⁻³

D_m nicht gemessen

Cu K α Strahlung

λ = 1,54178 Å

Gitterparameter aus 59

Reflexen

θ = 14,5–30,2°

μ = 2,560 mm⁻¹

T = 293 (2) K

Stäbchen

0,44 × 0,33 × 0,16 mm

Gelb

Datensammlung

Kuma KM-4 Diffraktometer $R_{\text{int}} = 0,023$
 ω - 2θ Abtastung $\theta_{\text{max}} = 70,54^\circ$
 Absorptionskorrektur: $h = -13 \rightarrow 13$
 ψ scan (North *et al.*, $k = -18 \rightarrow 19$
 1968) $l = 0 \rightarrow 20$
 $T_{\text{min}} = 0,384$, $T_{\text{max}} = 0,664$ 2 Kontrollreflexe
 10349 gemessene Reflexe alle 100 Reflexe
 9965 unabhängige Reflexe Intensitätsschwankung:
 7912 Reflexe mit 2,0%
 $I > 2\sigma(I)$

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = -0,001$
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,045$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,491 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $wR(F^2) = 0,147$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,375 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $S = 1,173$ Extinktionskorrektur:
 9965 Reflexe *SHELXL93* (Sheldrick,
 798 Parameter 1993)
 H-Atome: teils frei verfeinert, teils 'constrained' Extinktionskoeffizient:
 Berechnete Gewichtungen 0,0014 (2)
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0907P)^2 + 0,4225P]$ Atomformfaktoren aus
 wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ *International Tables for Crystallography* (Vol. C)

Tabelle 2. Wasserstoffbrückengeometrie (Å, °) für (3)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O10A—H10A...N3B	0,72 (3)	2,50 (3)	3,134 (2)	147 (3)
O10A—H10A...O12B	0,72 (3)	2,40 (3)	3,029 (3)	147 (3)
O10B—H10B...N3A	0,72 (3)	2,32 (3)	2,988 (2)	155 (3)
O10B—H10B...O12A	0,72 (3)	2,58 (3)	3,171 (3)	140 (3)
O10C—H10C...N3D	0,82 (3)	2,21 (3)	2,962 (2)	152 (3)
O10C—H10C...O12D	0,82 (3)	2,48 (3)	3,152 (3)	139 (3)
O10D—H10D...N3C	0,76 (3)	2,39 (3)	3,092 (2)	153 (3)
O10D—H10D...O12C	0,76 (3)	2,53 (3)	3,164 (3)	141 (3)
C6B—H6C...O10A'	1,02 (2)	2,45 (2)	3,423 (3)	160 (2)
C8A—H8A1...O10C'	0,98 (2)	2,34 (2)	3,273 (3)	158 (2)
C8B—H8B2...N3D	0,91 (2)	2,46 (2)	3,292 (3)	151 (2)
C8C—H8C1...N3A''	0,97 (3)	2,47 (3)	3,332 (3)	148 (2)
C8D—H8D2...O10B'''	0,88 (3)	2,47 (3)	3,262 (3)	150 (2)

Symmetriebezeichnungen: (i) $2 - x, 2 - y, 1 - z$; (ii) $1 + x, y, z$; (iii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$.

Die übrigen H-Atome in (3) wurden isotrop verfeinert. Bei der Bestimmung der Kristall-Polarität von (1) wurden 722 Friedel-Reflexpaare ausgewertet. Für Verbindung (1) wurde der Ursprung nach der Methode von Flack & Schwarzenbach (1988) festgelegt.

Beide Verbindungen, Datensammlung: *KM-4 Software* (Kuma Diffraction, 1991); Zellverfeinerung: *KM-4 Software*; Datenreduktion: *KM-4 Software*; Lösung der Strukturen: *SHELXS86* (Sheldrick, 1985); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL93* (Sheldrick, 1993). Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978) für (1); *ORTEPII* für (3). Beide Verbindungen, Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL93*.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1330) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–S19.
 Bernard, M. K. (1997). *Pol. J. Chem.* **71**, 1413–1420.
 Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
 Flack, H. D. & Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 499–506.
 Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 Kuma Diffraction (1991). *KM-4 Software. User's Guide*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
 Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Universität Cambridge, England.
 North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
 Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
 Zaprutko, L., Gajdzinski, M., Michalska, W., Pietkiewicz, K., Lutomski, K., Łukaszewski, Z. & Wrzeciono, U. (1989). *Pharmazie*, **44**, 817–820.

Acta Cryst. (1999). **C55**, 1565–1567

Isoquinoline

KARL HENSEN,^a RALF MAYR-STEIN^a AND MICHAEL BOLTE^b

^aInstitut für Physikalische und Theoretische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany, and ^bInstitut für Organische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main, Germany. E-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

(Received 28 April 1999; accepted 5 May 1999)

Abstract

Isoquinoline, C₉H₇N, is a ligand which is used as a complexing agent for different metals. In order to compare geometric features of free isoquinoline and isoquinoline as a complexing ligand, we determined its crystal structure. Regrettably, the molecule is located on a centre of inversion and is therefore disordered; it is also isostructural with naphthalene. By refinement experiments and packing considerations, we were able to discard the possibility of fourfold disorder, which has been found for several β -substituted naphthalene compounds, and performed the structure determination employing a model of twofold disorder.

Comment

Isoquinoline is a well known ligand that has been used in studies of the formation of various adducts of Group IVA halides (Miller & Onyszchuk, 1967). As