

Ernst Carstensen-Oeser, Siegfried Göttlicher und Gerhard Habermehl

Die Kristallstruktur des π -Komplexes aus Pikrinsäure und 1-Brom-2-amino-naphthalin

Aus dem Institut für Organische Chemie und Eduard-Zintl-Institut, Lehrstuhl für Struktur-
forschung, der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 11. Dezember 1967)

Die Kristallstruktur der roten, unterhalb 117° instabilen Form der Additionsverbindung aus Pikrinsäure und 1-Brom-2-amino-naphthalin wurde aus 1595 mit einem automatischen Weissenberg-Zählrohr-Goniometer vermessenen Reflexen nach der Schweratommethode bestimmt. Die Raumgruppe ist $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 14.24$, $b = 16.99$, $c = 7.01$ Å und $\beta = 96.63^\circ$. — Die Verfeinerungen mit Hilfe von Fourier, Differenzfourier-Synthesen und Least Squares-Rechnungen führten zu einem R -Faktor von 15%. — Der Kristall besteht aus parallelen Molekülebenen, die einen Abstand von 3.35 Å besitzen. Hinweise darauf, daß jeweils ein Pikrinsäuremolekül und ein 1-Brom-2-amino-naphthalin-Molekül eine Einheit bilden, konnten nicht gefunden werden. Die Struktur ist statistisch fehlgeordnet. Eine alternative Lage wird zu 17% besetzt. — Die relative Orientierung der Komponenten zueinander wird mit den nach der HMO-Methode berechneten π -Elektronendichten verglichen.

Nitrophenole bilden mit aromatischen Aminen zwei verschiedene Typen von Verbindungen: mit stark basischen Aminen bilden sie Salze, mit schwach basischen Aminen dagegen Molekülverbindungen (π -Komplexe), in denen kein Phenolat-Anion auftritt.

*Hertel*¹⁾ gelang es, eine Reihe von Paaren zu finden, die sowohl Salze als auch Molekülverbindungen miteinander bilden. β -Naphthylamin gibt mit Pikrinsäure nur das Salz; das schwächer basische 1-Brom-2-amino-naphthalin bildet mit Pikrinsäure sowohl das Salz als auch die Molekülverbindung, je nach den verwendeten Lösungsmitteln; diese Erscheinung nannte *Hertel* „Komplexisomerie“. Das schwächer sauer als Pikrinsäure reagierende 2,6-Dinitro-phenol dagegen ergibt mit 1-Brom-2-amino-naphthalin nur die Molekülverbindung.

Zur Unterscheidung zwischen beiden Verbindungstypen gibt *Hertel* Farb- und Schmelzpunktregeln an: die Salze sind blaßgelb und haben den höheren Schmelzpunkt. Die Molekülkomplexe zeigen tiefere, rot-violette Farben.

Die Komplexisomeren lassen sich besonders gut mit Hilfe der IR-Spektren charakterisieren²⁾. Die Salze weisen bei 3.45 und 3.9 μ sogenannte „Salzbanden“ für die Gruppierung R_3NH^\oplus auf, die bei der Umwandlung in die Molekülverbindung verschwinden.

¹⁾ E. Hertel, Liebigs Ann. Chem. **451**, 179 (1926).

²⁾ G. Briegleb und H. Delle, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 347 (1960).

Komplexisomere lassen sich thermisch leicht ineinander umwandeln: die rote Form der Additionsverbindung der Pikrinsäure an 1-Brom-2-amino-naphthalin ist nur oberhalb des Umwandlungspunktes von 117° stabil. Unterhalb dieser Temperatur wandelt sie sich langsam in das in diesem Temperaturbereich beständige gelbe Salz um.

Im Hinblick auf diese leichte Umwandelbarkeit der π -Komplexe in die Salze und umgekehrt, und zum weiteren Verständnis für die Bindungsverhältnisse in den Komplexisomeren erschien es uns interessant, die Kristallstrukturen eines komplexisomeren Paares zu bestimmen. Wir wählten die Komponenten 1-Brom-2-amino-naphthalin und Pikrinsäure. Leider gelang es bisher nicht, Kristalle der gelben Form (Salz) zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind; es soll daher an dieser Stelle zunächst nur über die Struktur der roten Form (π -Komplex) berichtet werden.

Die Kristalle der roten Modifikation wandeln sich besonders leicht in die gelbe Modifikation um, wenn sie Röntgenstrahlen ausgesetzt werden. Die äußere Kristallform bleibt dabei vollständig erhalten, jedoch ändert sich die Farbe von Dunkelrotviolett nach Gelb. Der innere Aufbau eines solchen „zersetzten“ Kristalls scheint völlig regellos zu sein; er gibt auch bei längeren Belichtungszeiten keine Reflexe, die auf eine geordnete Struktur schließen lassen.

Um die Kristalle trotz der Empfindlichkeit längere Zeit zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, sie in ein Lindemann-Röhrchen einzuschmelzen. Es wurden schließlich Kristalle gefunden, die bis zu 3 Wochen bei Raumtemperatur beständig waren.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Substanz kristallisiert aus Toluol monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, 4 Moleküle pro Elementarzelle, mit den Gitterkonstanten

$$a = 14.24 \pm 0.03, b = 16.99 \pm 0.03, c = 7.01 \pm 0.01, \alpha = 90^\circ, \beta = 96.63 \pm 0.1^\circ, \gamma = 90^\circ$$

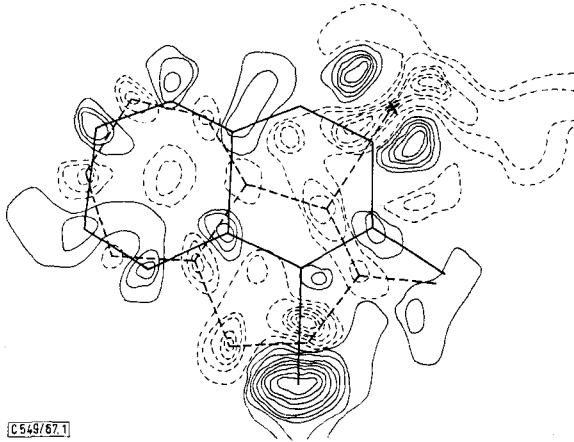
Die Dichte $\rho = 1.78$ g/ccm. Die Nadelachse c ist nicht die ausgezeichnete monokline Achse.

Die Lage des Br-Atoms wurde aus der dreidimensionalen Patterson-Funktion entnommen. Das Strukturmodell ließ sich mit Hilfe der Schweratommethode bestimmen. Die weitere Verfeinerung bis zu einem R -Faktor von 27% wurde mit Hilfe von Fourier- und Differenzfourier-Synthesen durchgeführt.

Ein Schnitt durch die Ebene des Naphthalingerüsts der Differenzfourier-Synthese ($R = 27\%$) ist in Abbild. 1 dargestellt. Die Lage des in die Berechnung eingegebenen Moleküls ist durch unterbrochene Linien gekennzeichnet. Außer der für den nicht berücksichtigten anisotropen Temperaturfaktor des Br-Atoms charakteristischen Figur (+) treten noch weitere Minima und Maxima auf, die auf eine alternative Lage des Moleküls (ausgezogene Linien) im Kristallgitter hinweisen. Die weitere Verfeinerung mit Hilfe von Differenzfourier-Synthesen zeigt, daß diese zweite Lage zu etwa 17% an der Struktur beteiligt ist. Solche statistischen Unordnungen sind auch an den Kristallstrukturen der π -Komplexe von Indol und Azulen mit Trinitrobenzol beobachtet worden^{3,4)}.

³⁾ A. W. Hanson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 559 (1964).

⁴⁾ A. W. Hanson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 19 (1965).

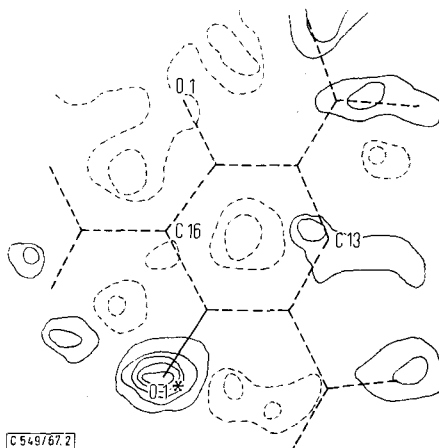


Abbild. 1. Differenzfourier-Synthese:

Schnitt durch die Ebene des Naphthalingerüsts.

Positive Gebiete sind durch ausgezogene, negative durch unterbrochene Linien dargestellt

Daß auch die Lage eines Akzeptormoleküls im gleichen Sinne ungeordnet sein kann, war von *Hanson*³⁾ bereits vermerkt worden, doch konnte in dem von ihm beschriebenen Beispiel (Indol-Trinitrobenzol) ein eindeutiger Beweis dafür nicht erbracht werden, da sich die Ergebnisse auch mit Hilfe von anisotropen Temperaturschwingungen der Nitrogruppe deuten ließen. Da wir es im Gegensatz zu *Hanson* nicht mit Trinitrobenzol, sondern mit Pikrinsäure als zweiter Komponente zu tun haben, gelang es uns, aus der Position des Sauerstoffatoms der OH-Gruppe eine andere Lage des Akzeptormoleküls zu beweisen, wie die entsprechende Differenzfourier-Synthese, Abbild. 2 (Schnitt durch die Ebene des Pikrinsäure-Ringes), zeigt.



Abbild. 2. Differenzfourier-Synthese: Schnitt durch die Ebene des Pikrinsäure-Ringes. Positive Gebiete sind durch ausgezogene Linien dargestellt; unterbrochene Linien bezeichnen negative Gebiete

Aus Symmetriegründen läßt sich natürlich nur die alternative Lage der OH-Gruppe erkennen. Die zweite Position des Pikrinsäure-Moleküls ergibt sich nämlich aus der ersten durch Spiegelung an der Geraden C16—C13 (vgl. Abbild. 2). Da die NO₂-Gruppen leicht aus der Ebene des Pikrinsäure-Ringes herausgedreht sind, sollte man auch für diese Atome eine zweite Position finden; die Auflösung der Differenzfourier-Synthese reicht aber nicht aus, um solche Feinheiten erkennen zu lassen. Lediglich bei der weiteren Verfeinerung zeigte es sich, daß die Temperaturfaktoren dieser Atome besonders groß wurden, was wir nicht nur auf Temperaturschwingungen zurückführen.

Die alternativen Lagen der Moleküle wurden mit in die Strukturfaktorberechnung eingegeben und die Verfeinerung mit Hilfe des Least Squares-Programms von *Busing, Martin* und *Levy*⁵⁾ bis auf einen *R*-Faktor von 15% fortgesetzt. Es war allerdings nicht möglich, alle Parameter sowohl der Hauptlage (83%) als auch der Nebenlage (17%) zu variieren, da die Atome teilweise zu dicht beieinander liegen. Die resultierenden Werte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Atomparameter für die Hauptlage (83%) im Pikrinsäure/1-Brom-2-amino-naphthalin-Komplex. Alle Werte sind mit 10⁴ multipliziert. Die thermischen Parameter entsprechen der Formel $T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)$

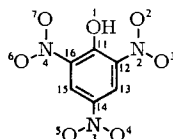
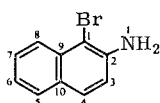
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Brom	1361	1993	106	73	45	194	28	10	3
C 1	2419	1310	401	11	42	279	27	0	0
C 2	3277	1557	194	40	42	193	8	20	-10
C 3	4050	1090	740	keine LSQ-Verfeinerung, isotr. B = 2.8					
C 4	3954	308	1233	46	71	110	14	12	-23
C 5	2120	4212	3116	58	35	102	3	-20	-2
C 6	2956	3935	2913	57	35	51	9	-8	2
C 7	3770	4420	3240	59	34	124	11	19	22
C 8	1287	181	1240	38	36	67	4	14	-11
C 9	2224	497	1011	35	12	103	5	17	0
C 10	1962	4976	3593	58	31	122	9	40	0
C 11	1689	599	5918	16	40	140	-10	27	-27
C 12	1745	1362	5398	26	18	73	8	5	0
C 13	2571	1734	5218	28	26	92	2	19	6
C 14	3406	1280	5525	39	37	147	-20	-7	-6
C 15	3411	499	6010	41	36	120	0	14	-10
C 16	2539	164	6207	44	32	134	-1	7	-7
N 1	3413	2334	9604	93	16	170	-16	30	4
N 2	892	1838	5052	28	32	196	-7	5	0
N 3	4282	1681	5369	29	43	241	0	11	0
N 4	2454	4307	8238	72	29	12	7	34	4
O 1	882	244	6174	59	40	251	8	33	-17
O 2	175	1522	4784	35	49	564	5	-21	31
O 3	988	2515	5033	42	42	437	16	1	1
O 4	4266	2314	4622	32	45	575	-11	-5	38
O 5	0	3690	865	31	66	473	2	4	-25
O 6	1730	3973	8045	76	37	258	-22	31	-9
O 7	3194	4032	7981	90	33	188	11	38	-3

⁵⁾ *W. R. Busing, K. O. Martin* und *H. A. Levy*, ORFLS A Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305 (1962).

Tab. 2. Atomparameter für die alternative Lage (17%) im Pikrinsäure/1-Brom-2-amino-naphthalin-Komplex

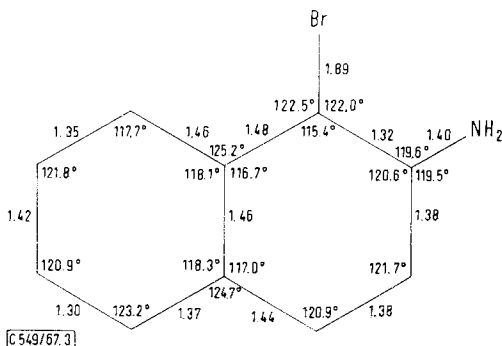
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Brom*	4478	1027	744	31	77	280	-6	52	-30
O 1*	4206	144	6353	24	13	173	15	55	47
C 1*	3070	1080	620						
C 2*	2690	1780	20						
C 3*	1650	1820	270						
C 4*	1140	1170	680						
C 5*	3900	4740	3500						
C 6*	3360	4040	3100						
C 7*	2310	4070	3030						
C 8*	1840	4670	3330						
C 9*	2680	340	1230						
C 10*	1620	390	1140						

Die Parameter der Atome C 1* bis C 10* wurden mit dem LSQ-Programm nicht verfeinert. Als Temperaturparameter für diese Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor B = 2.8 gewählt.



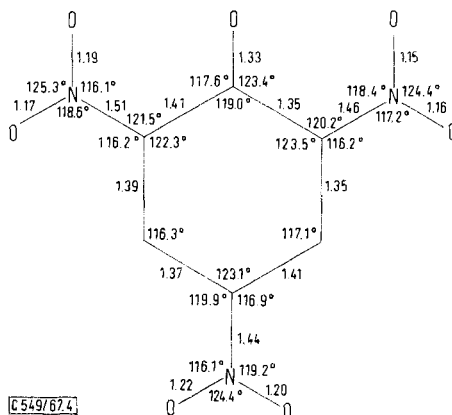
Diskussion der Struktur

Die Bindungswinkel und -längen sind aus den Abbild. 3 und 4 zu entnehmen. Der maximale Fehler für die Bindungslängen beträgt $\pm 0.039 \text{ \AA}$ und für die Winkel $\pm 2.6^\circ$.



Abbild. 3. Bindungswinkel und -abstände im 1-Brom-2-amino-naphthalin

Die Struktur (Hauptlage, 83%) besteht aus einer unendlichen Anordnung nahezu paralleler Molekülebenen. Die Ebene des aromatischen 6-Rings der einzelnen Pikrinsäure-Moleküle läßt sich durch die folgende Gleichung beschreiben: (*x*, *y*, *z*: Koordinaten im Kristallraum) $-0.20301x + 4.3006y + 6.7472z = 4.2066$. Sie bildet mit der *x*,*y*-Ebene den Winkel 14.7° , mit der *x*,*z*-Ebene den Winkel 75.3° und mit der *y*,*z*-Ebene den Winkel 84.4° . Die drei Nitrogruppen liegen nicht in dieser Ebene. Die durch die Atome O2, N2, O3 gehende Ebene ist um 16.5° aus der Ebene des 6-Ringes herausgedreht, für die Ebenen (O4, N3, O5) und (O6, N4, O7) sind diese Werte 11.2 bzw. 3.4° .



Abbild. 4. Bindungswinkel und -abstände in Pikrinsäure

Die Ebene des Brom-naphthylamin-Moleküls hat die Gleichung $-0.27137x + 4.7886y + 6.6950z = 0.84813$. Sie ist fast parallel zur Ebene des Pikrinsäure-Ringes; der Winkel zwischen beiden Ebenen beträgt 1.7° .

Die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen sich nicht überlappenden Molekülen betragen 3.10 \AA für $\text{N1} \cdots \text{O2}$, 2.96 \AA für $\text{C1} \cdots \text{O1}$ und 3.36 \AA für $\text{C5} \cdots \text{O5}$. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen symmetrieäquivalenten Molekülen sollten deshalb nicht auftreten.

Das erhaltene Ergebnis steht im Einklang mit den Kristallstrukturuntersuchungen anderer Komplexverbindungen (Indol-Trinitrobenzol, Anthracen-Trinitrobenzol)^{3,6,7)}. In allen Beispielen findet man parallele Molekülebenen, die einen Abstand von etwa 3.3 \AA voneinander haben. Es ergibt sich kein Hinweis darauf, daß je zwei Moleküle im Kristallgitter einen Komplex miteinander bilden, der räumlich getrennt ist von einem angrenzenden weiteren 1:1-Komplex. Eine Ausnahme bildet die gelbe Verbindung aus Trinitrobenzol und 2,4,6-Tris-dimethylamino-1,3,5-triazin⁸⁾, bei der die Abstände zwischen den Molekülebenen alternierend 3.33 bzw. 3.39 \AA betragen. In unserem Beispiel ermittelten wir nur gleiche Abstände von 3.35 \AA .

Will man Aussagen über die π -Elektronen-Donator-Akzeptorwirkungen zwischen den Molekülen machen, so muß man die relative Lage der beiden Komponenten zueinander betrachten. Da die Austauschwirkungen senkrecht zu den Molekülebenen gerichtet sind, ist eine Projektion orthogonal zu den Molekülebenen von großem Interesse. Eine solche Projektion wird besonders einfach, wenn die Molekülebenen normal zu einer Kristallachse stehen, was in den oben genannten Beispielen zutrifft: bei einer solchen Projektion geht der unendliche Stapel von Molekülebenen in *ein* Donator- und *ein* Akzeptormolekül über (vgl. hierzu die Abbild. in l.c.^{3,4)}).

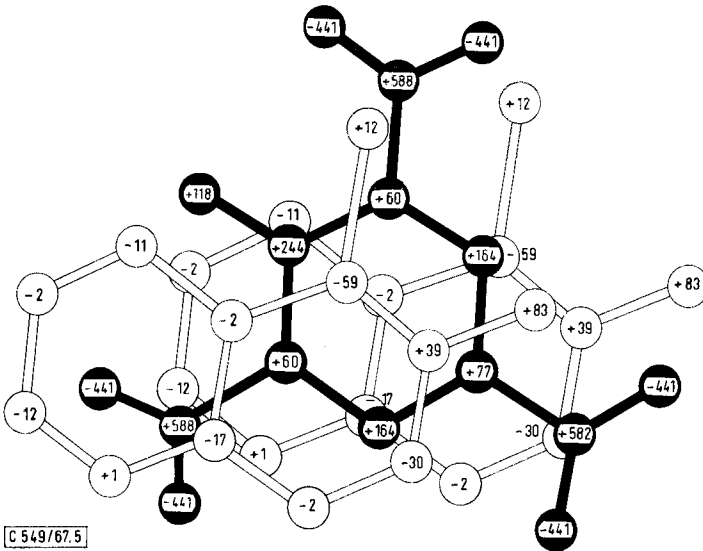
Liegen die Molekülebenen jedoch nicht normal zu einer Kristallachse wie in unserem Beispiel, so läßt sich die Umgebung z.B. eines Pikrinsäure-Moleküls nur eindeutig beschreiben, wenn man das unter ihm und das über ihm liegende 1-Brom-

⁶⁾ D. S. Brown, S. C. Wallwork und A. Wilson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 168 (1964).

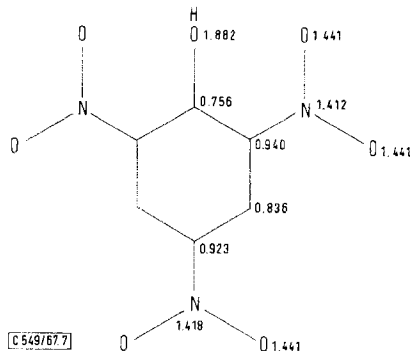
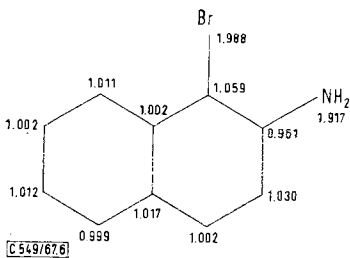
⁷⁾ S. C. Wallwork, J. chem. Soc. [London] **1961**, 494.

⁸⁾ R. M. Williams und S. C. Wallwork, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21** (3), 406 (1966).

2-amino-naphthalin-Molekül orthogonal auf die Pikrinsäure-Ebene projiziert (Abbild. 5). Aus dieser Darstellung erkennt man die gleiche Gesetzmäßigkeit in der relativen Orientierung des unteren Naphthalin-Ringes zur Pikrinsäure, wie sie von *Hanson*³⁾ am Beispiel Indol-Trinitrobenzol beobachtet worden war: die nicht durch NO_2 -Gruppen substituierten C-Atome der Pikrinsäure überdecken sich fast vollständig mit C-Atomen des Donatormoleküls, während die übrigen 3 C-Atome nicht über C-Atomen des Naphthalin-Ringes liegen. Für die Orientierung des oberhalb der Pikrinsäure liegenden Naphthalin-Systems läßt sich eine solche Regel nicht angeben.



Abbild. 5. Orthogonale Projektion zweier der Pikrinsäure benachbarter 1-Brom-2-amino-naphthalin-Moleküle auf die Ebene der Pikrinsäure. Die Zahlen in den Atomen geben die π -Elektronen-Überschußladungen an (Maßzahl 1 π -Elektron = -1000)



Abbild. 6 und 7. HMO- π -Elektronendichten des 1-Brom-2-amino-naphthalins (links) und der Pikrinsäure (rechts)

Es erscheint uns interessant, die HMO- π -Elektronendichten (Abbild. 6 und 7) mit der gefundenen Orientierung zueinander zu vergleichen⁹⁾. Man erkennt (vgl. Abbild. 5), daß Atome von Donator- und Akzeptormolekül nur dann übereinanderliegen, wenn das entsprechende Atom des Donators negative π -Elektronen-Überschußladung (π -Elektronenanhäufung) und das des Akzeptors positive Ladung (π -Elektronenmangel) aufweist. Wir nehmen deshalb an, daß die Elektronen-Donator-Akzeptorwirkung sich bevorzugt über diese Atome vollzieht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit. Die Rechnungen wurden durchgeführt an der IBM 7040 der Techn. Hochschule Darmstadt und der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Kristalle

Die rote Form erhält man nach *Hertel*¹¹⁾ durch Erkaltenlassen einer konzentrierten Lösung der Komponenten in Toluol. Der Komplex scheidet sich in langgestreckten, stark glänzenden dunkelroten Nadeln aus.

Bei der Darstellung geeigneter Kristalle kommt es darauf an, daß man die richtige Abkühlungsgeschwindigkeit der Lösung einhält. Kühlt man zu rasch ab, so erhält man zwar nur die Komplexverbindung, aber die Kristalle sind zur röntgenographischen Untersuchung nicht gut genug ausgebildet. Erfolgt die Abkühlung zu langsam, so erhält man teilweise auch die gelbe Form. Als geeignet hat sich folgendes Verfahren erwiesen:

1 g *Pikrinsäure* und 0.96 g *1-Brom-2-amino-naphthalin* (dargestellt nach *Whitehurst*¹⁰⁾) werden in Toluol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, um auch die letzten Reste des Salzes in den Komplex umzuwandeln. Dann läßt man bis auf etwa 30° abkühlen und stellt anschließend in den Kühlschrank. Die Kristalle werden abgesaugt, i. Vak. getrocknet und am besten in einem gegen Licht geschützten Gefäß im Kühlschrank aufbewahrt.

Messung der Intensitäten

Die Intensitäten von 1595 symmetrie-unabhängigen Reflexen der Schichten hk0 bis hk5 wurden mit einem automatischen, lochstreifengesteuerten Weissenberg-Zählrohr-Goniometer (System Stoe-Güttinger) gemessen. Es wurde Cu-K α -Strahlung verwendet. Die Intensitäten wurden einer LP- und Absorptionskorrektur unterworfen (Programm von *Paulus*¹¹⁾).

⁹⁾ Für die Berechnung der HMO- π -Elektronendichten der Pikrinsäure und des 1-Brom-2-amino-naphthalins schulden wir Herrn Prof. Dr. R. Zahradnik, Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, herzlichen Dank.

¹⁰⁾ J. S. *Whitehurst*, J. chem. Soc. [London] **1951**, 230.

¹¹⁾ H. *Paulus*, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1966.