

Axel E. Jungk und Gerhard M. J. Schmidt †

## Die Kristall- und Molekularstruktur von 2.4.6-Tri-tert.-butylbenzoesäure-[methyl-benzyl-amid]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg und dem Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

(Eingegangen am 22. Juni 1971)

Die Struktur der Titelverbindung wurde auf Grund von 5574 (einschließlich 2742 „unbeobachteten“) Reflexen (AED,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Ross-Filtermethode,  $\sin\Theta/\lambda \leq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ ) mit der „Symbolischen Additionsmethode“ gelöst und im Block-Matrix-Verfahren auf  $R = 0.062$  (0.070 einschließlich aller Reflexe) verfeinert. Eine Analyse der thermischen Molekularschwingungen führte zu signifikanten Veränderungen der Bindungsparameter. Der Overcrowding-Effekt der vic.-Substituenten erzwingt die Verlängerung der semicyclischen Bindungen zu den zwei tert.-Butylgruppen ( $1.564 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ) und der eingeschlossenen endocyclischen Bindungen ( $1.418 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ); die Winkel am Benzolkern zu diesen zwei tert.-Butylgruppen sind auf  $127.6 \pm 0.2^\circ$  aufgeweitet; die tert.-Butyl-Kohlenstoffe und der Amidkohlenstoff weichen 0.14, 0.16 und  $-0.10 \text{ \AA}$  aus der Ebene ihres Benzolkerns ab. Die Länge der C–C-Bindungen in den tert.-Butylgruppen schwankt um den Mittelwert  $1.56 \text{ \AA}$ . Die C–C-1...3-Kontakte sind im Mittel  $2.53 \text{ \AA}$  lang. Die Molekularkonformation entspricht den NMR-spektroskopischen Ergebnissen. Die Konformation aller tert.-Butylgruppen einschließlich der Protonen entspricht in erster Näherung der Symmetrie  $3mm$ .

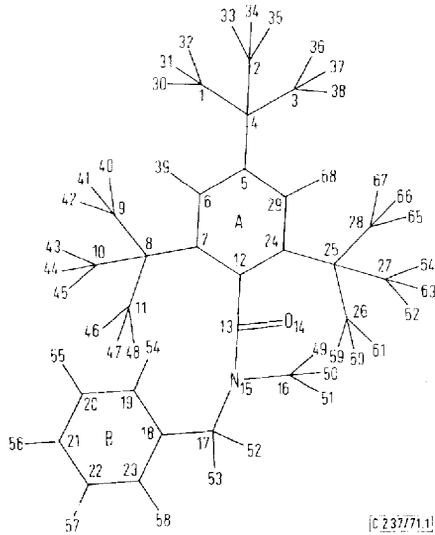
### The Crystal and Molecular Structure of *N*-Methyl-*N*-benzyl-2.4.6-tri-*tert*-butylbenzamide

The structure of the title compound was solved from 5574 (incl. 2742 „unobserved“) reflections (AED diffractometer,  $\text{MoK}\alpha$ , balanced filters,  $\sin\Theta/\lambda \leq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ ) by the symbolic addition method and refined with a block-matrix procedure to  $R = 0.062$  (0.070 incl. all reflections). An analysis of the thermal vibration parameters produced significant changes in bond parameters. Overcrowding of the vicinal substituents stretches the semicyclic bonds to the 2 *tert*-butyl groups to  $1.564 \pm 0.001 \text{ \AA}$  and the enclosed endocyclic bonds to  $1.418 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ; the angles between the benzene ring and the *tert*-butyl groups are splayed open ( $127.6 \pm 0.2^\circ$ ); the *tert*-butyl carbons and the amide carbon are displaced by 0.14, 0.16 and  $-0.10 \text{ \AA}$  from the best plane of their benzene ring. The C–C bond lengths in the *tert*-butyl groups average to  $1.56 \text{ \AA}$ ; the C–C-1...3-contacts show the expected mean value of  $2.53 \text{ \AA}$ . The observed molecular conformation confirms the n.m.r. interpretation. The conformation of all three *tert*-butyl groups including the hydrogen atoms approximates to symmetry  $3mm$ .

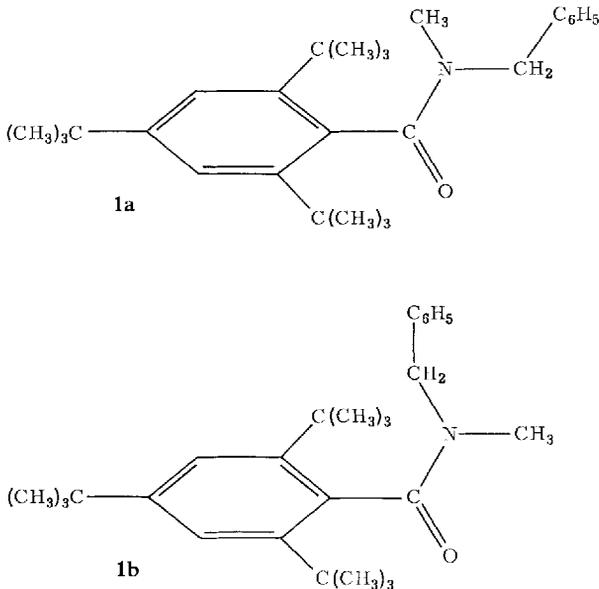
### Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen intramolekularer sterischer Wechselwirkungen interessierte uns die genaue Molekularstruktur des 2.4.6-Tri-tert.-butylbenzoesäure-

[methyl-benzyl-amids] (1). Diese Verbindung wurde in Form zweier Isomere, **1a** und **1b**, isoliert<sup>1)</sup>. Die Strukturzuordnung für beide Isomere erfolgte auf Grund der verschiedenen NMR-Absorption<sup>1)</sup>.



Abbild. 1. 2,4,6-Tri-tert.-butyl-benzoesäure-[methyl-benzyl-amid]: Numerierung der Atome in der Strukturanalyse



<sup>1)</sup> H. A. Staab und D. Lauer, Chem. Ber. **101**, 864 (1968).

## Experimentelles

Kristalle von **1a** und **1b** wurden durch langsames Verdunsten (**1a**) und langsames Abkühlen (**1b**) ihrer Lösungen in Methanol als triklone verwachsene Platten (**1a**) und monokline Quader (**1b**) gewonnen. Die wie üblich bestimmten Zellkonstanten sind in Tab. 1 angegeben. Genaue Zelldimensionen von **1b** (Tab. 1) wurden mittels eines Kleinst-Quadrate-Verfahrens aus 41 unabhängigen Diffraktometer-vermessenen Reflexen ( $2\theta_{\text{MoK}\alpha} \geq 45.8^\circ$ ) berechnet. Da **1b** den höheren Schmelzpunkt der beiden Isomeren aufweist und in einer gesicherten zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, wurde diese Verbindung zur Strukturanalyse ausgewählt. Die Abmessungen des zu Intensitätsmessungen verwendeten Kristalls sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die  $hk \pm l$  und  $h\bar{k} \pm l$  Reflexe von **1b** wurden mittels eines Lochstreifen-gesteuerten Diffraktometers mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Ross-Filtermethode,  $2\theta - \theta$  Scan, Schrittintervall  $\delta(\theta) = 0.02^\circ$ , Meßzeit/Schritt = 0.12 Sek.) innerhalb  $2\theta \leq 55^\circ$  vermessen und nach Absorptions-,<sup>2)</sup> aber ohne Extinktionskorrektur wie üblich<sup>3)</sup> zu Struktur Faktoren  $F$  reduziert, die schließlich gemittelt wurden. Die Übereinstimmung symmetriegleicher Reflexe betrug 0.032. Von 5574 unabhängigen Reflexen waren  $2742 \leq 2\sigma$  und damit „unbeobachtet“.

Tab. 1. Zellparameter von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-benzoesäure-[methyl-benzyl-amid],  $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}$ , Mol.-Gew. 393.3

**1a**: Schmp.  $116-118^\circ$ ;  $a = 10.5 \pm 0.5$ ;  $b = 6.4 \pm 0.5$ ;  $c = 19.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$   
 $\alpha = 94.4 \pm 0.5$ ;  $\beta = 94.0 \pm 0.5$ ;  $\gamma = 76.5 \pm 0.5^\circ$   
 $V = 1264 \text{ \AA}^3$ .  $D_c$  ( $n = 2$ ) =  $1.0 \text{ g/cm}^3$

*Systematische Auslöschungen*: keine. Raumgruppe:  $P1$  oder  $P\bar{1}$ .

**1b**: Schmp.  $152-154^\circ$ ;  $\rho(\text{MoK}\alpha) = 0.70 \text{ cm}^{-3}$ .

$a = 9.670$ ,  $\sigma(a) = 0.001$ ;  $b = 14.384$ ,  $\sigma(b) = 0.002$ ;  $c = 17.429$ ,  $\sigma(c) = 0.002 \text{ \AA}$   
 $\beta = 97.42$ ,  $\sigma(\beta) = 0.01^\circ$

*Systematische Auslöschungen*:  $h0l$  für  $h + l$  ungerade und  $0k0$  für  $k$  ungerade. Raumgruppe:  $P2_1/n$ .

$V = 2403.91 \text{ \AA}^3$ .  $D_c$  ( $n = 4$ ) =  $1.09 \text{ g/cm}^3$ .  $F(000) = 864$ .

Tab. 2. Kristallabmessungen von **1b**

Miller-Indices der Kristallflächen			Abstand vom Mittelpunkt (cm)
0	1	-2	0.017
0	-1	2	0.017
0	-1	-2	0.015
0	1	2	0.015
-1	1	-1	0.024
0	0	-1	0.023
-1	0	1	0.020
1	0	-1	0.020

<sup>2)</sup> P. Coppens, L. Leiserowitz und D. Rabinovich, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 1035 (1965).

<sup>3)</sup> D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2030.

Die Struktur wurde nach der Symbolic Addition-Methode<sup>4)</sup> mittels eines FORTRAN-Rechenprogramms von *Leiserowitz*<sup>5)</sup> gelöst; dabei traten unvorhergesehene Komplikationen auf: Bei der Berechnung des absoluten Maßstabsfaktors  $k$  und des isotropen molekularen Schwingungsparameters wurden auch solche  $F$  verwendet, deren Wert zwischen  $1\sigma$  und  $2\sigma$  lag. Daneben bedingte die molekulare Konformation nur eine wesentlich beschränkte Gültigkeit eines isotropen molekularen Temperaturfaktors, da die individuellen Temperaturparameter der Nichtwasserstoffatome beträchtlich voneinander abweichen. Beide Faktoren verfälschten einzelne E-Werte und erschwerten die Interpretation der entsprechenden Fourier-Synthesen durch das Auftreten falscher Maxima und deren Nichterscheinen in Atompositionen. Wie es sich später zeigte, hatten 4 von 325 E-Werten falsches Vorzeichen. Aus einer Fourier-Synthese mit diesen 325 E's als Koeffizienten konnte das Molekül ausschließlich des Phenylrings B bestimmt werden. Eine Verfeinerung dieser Teilstruktur führte zur Übereinstimmung  $R (= \sum |kF_0 - |F_c|| / \sum kF_0) = 0.42$ . Die folgende darauf basierende Fourier-Synthese mit Strukturparametern  $F_c \geq 0.5 kF_0$  zeigte den Benzolring. Die Verfeinerung des Maßstabsfaktors, der Ortsparameter der 29 Nichtwasserstoffatome und ihrer isotropen Temperaturfaktoren erniedrigte  $R$  auf 20%. Eine Differenzsynthese in der Ebene der Methylkohlenstoffe der drei tert.-Butylgruppen zeigte keine Fehlordnung. Die Methylprotonen wurden ebenfalls durch Differenzsynthesen bestimmt und zeigten keine Fehlordnung; in der Ebene der *N*-Methylprotonen waren die H-Peaks kreisförmig verschmiert.

Der Maßstabsfaktor  $k$ , die Koordinaten aller Atome sowie die Temperaturfaktoren (C, O, N anisotrop, H isotrop) wurden in 4 Blöcken verfeinert (1:  $k$ ; 2: C 1–7, C 12, C 24, C 29, H 30–39, H 68; 3: C 8–11, C 18–23, H 40–48, H 54–58; 4: C 13, O 14, N 15, C 16–17, C 25–28, H 49–53, H 59–67). Zur Beschränkung von Extinktionsfehlern wurden in den letzten Verfeinerungszyklen Reflexe mit  $kF_0 \geq 100$  und außerdem 11 schwache und 2 mittelstarke Reflexe nullgewichtet. Am Ende der Verfeinerung war ausschließlich der unbeobachteten Reflexe  $R = 0.062$  und einschließlich aller Reflexe  $R = 0.070$ . Die gewichtete Übereinstimmung war  $r (= \sum w(k^2F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum wk^4F_0^4) = 0.009$ . Die Standardabweichungen  $\sigma$  der 418 verfeinerten Parameter wurden wie üblich<sup>6)</sup> berechnet. Eine Strukturfaktorliste steht auf Anfrage beim Heidelberger Labor zur Verfügung. Folgende Streufaktorkurven wurden benutzt:  $f_{C,N,O}$  *Berghuis* et al.<sup>7)</sup>;  $f_H$  *McWeeny*<sup>8)</sup>.

## Ergebnisse

Den trotz guter Übereinstimmung symmetriegleicher Reflexe hohen  $R$ -Wert führen wir auf die Vernachlässigung der stark anisotropen Temperaturparameter der Protonen zurück. Auf Grund der hohen, stark anisotropen Temperaturfaktoren der

<sup>4)</sup> J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

<sup>5)</sup> L. Leiserowitz, persönliche Mitteilung.

<sup>6)</sup> D. Rabinovich und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 286.

<sup>7)</sup> J. Berghuis, I. J. M. Haanappel, M. Potters, B. O. Loopstra, C. H. MacGillavry und A. L. Veenendal, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 478 (1955).

<sup>8)</sup> R. McWeeny, Acta crystallogr. [Copenhagen] **4**, 513 (1951).

Nichtwasserstoffe wurde gemäß der von *Hirshfeld* und *Rabinovich*<sup>9)</sup> modifizierten Methode *Cruickshanks*<sup>10)</sup> eine Rigid Body Motion-Analyse des Moleküls wie folgt durchgeführt: Die Schwingung des Moleküls ausschließlich der *N*-Benzylgruppe sollte einem starren Körper entsprechen; ihr sollte sich die Libration der tert.-Butylgruppen um ihre Bindung zum Benzolring additiv überlagern. Das Vibrationsverhalten des *N*-Benzylrestes wurde unabhängig davon analysiert. Zur R.B.M.-Analyse wurde das Molekül entsprechend in 5 Teile gespalten. Diese Aufteilung sowie die Bestimmung der Hauptträgheitsachsen **L**, **M**, **N** dieser Gruppen sind in Tab. 3. In Tab. 4 sind die kontravarianten und kovarianten Komponenten der Translations- und Librationstensoren der Molekülschwingungen bezogen auf die Trägheitsachsen. Größen und Richtungen der Hauptkomponenten molekularer Translation und Libration bezogen auf die Trägheitsachsen sind in Tab. 5a aufgeführt. In Tab. 5b, c erscheinen die beobachteten Temperaturparameter der Atome mit der jeweils maximalen Standardabweichung  $\sigma$  aus dem letzten Verfeinerungszyklus sowie die in der R.B.M.-Analyse berechneten Werte bezogen auf die jeweiligen Trägheitsachsen.

Tab. 3. Trägheitsmomente und Hauptträgheitsachsen von Einheitslänge (**L**, **M**, **N**) bezogen auf die dimensionslosen Kristallvektoren  $a^*a$ ,  $b^*b$ ,  $c^*c$

	Moment (C = 12)	$a^*a$	$b^*b$	$c^*c$
Gruppe 1	239.5	<b>L</b> = 0.5577	-0.8298	0.0503
(C 4-8, C 12-13,	310.3	<b>M</b> = 0.7995	0.5300	0.3835
C 24-25, C 29)	548.6	<b>N</b> = 0.2230	0.1751	-0.9222
<i>Schwerpunkt:</i> $x_0 = 0.4064$ , $y_0 = 0.1742$ , $z_0 = 0.3604$				
Gruppe 2	65.8	-0.6821	-0.2809	0.5814
(C 17-23)	157.1	-0.2900	-0.7437	-0.6348
	222.7	-0.6713	0.6067	-0.5089
<i>Schwerpunkt:</i> $x_0 = 0.0663$ , $y_0 = 0.2605$ , $z_0 = 0.5841$				
Gruppe 3	73.9	0.4663	-0.7774	0.4789
(C 1-5)	75.4	0.5200	0.6270	0.6424
	76.6	0.7157	0.0509	-0.5984
<i>Schwerpunkt:</i> $x_0 = 0.5903$ , $y_0 = -0.0135$ , $z_0 = 0.3691$				
Gruppe 4	71.5	0.9937	0.0887	-0.0597
(C 7-11)	76.8	0.0028	-0.5949	0.7974
	80.0	-0.1124	-0.7989	-0.6004
<i>Schwerpunkt:</i> $x_0 = 0.1240$ , $y_0 = 0.1388$ , $z_0 = 0.2902$				
Gruppe 5	72.4	0.1590	0.9468	0.2980
(C 24-28)	75.3	0.1503	0.2569	-0.9273
	80.7	0.9758	-0.1938	0.2265
<i>Schwerpunkt:</i> $x_0 = 0.5768$ , $y_0 = 0.3329$ , $z_0 = 0.4104$				

Signifikante Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Parametern finden sich bei O 14 und C 16; sie beruhen u. a. auf der Vernachlässigung unabhängiger Eigenschwingungen dieser Atome. Die Ursachen einiger bedeutender Differenzen in Gruppe 2 bleiben unklar. Die Translationschwingungen der tert.-Butylgruppen stimmen mit denen von Gruppe 1 überein. Gruppe 3 vollführt eine Drehschwingung mit

<sup>9)</sup> F. L. *Hirshfeld* und D. *Rabinovich*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 146 (1966).

<sup>10)</sup> D. W. J. *Cruickshank*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 757, 754 (1956).

Tab. 4. Kontravariante Komponenten  $T_{ij}$  in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  des Translationstensors und kovariante Komponenten  $W_{ij}$  in  $(^\circ)^2$  des Librationstensors der Molekülschwingungen bezogen auf  $L, M, N$

i, j		1.1	2.2	3.3	1.2	2.3	1.3
Gruppe 1	<b>T</b>	36	41	32	0	0	-2
	<b>W<sub>ij</sub></b>	10	6	4	2	-2	-1
<i>Schwingungszentrum: L = -0.83, M = -0.06, N = -0.08</i>							
Gruppe 2		57	59	41	14	1	-2
		121	9	18	6	-2	-11
<i>Schwingungszentrum: L = -1.16, M = 0.35, N = 0.13</i>							
Gruppe 3	<b>W</b>	85	27	27	-37	-11	35
	<i>Schwingungszentrum: L = -1.01, M = 0.06, N = -0.41</i>						
Gruppe 4	<b>W</b>	64	-5	27	5	-4	20
	<i>Schwingungszentrum: L = -0.65, M = -0.02, N = -0.55</i>						
Gruppe 5	<b>W</b>	120	6	28	15	8	28
	<i>Schwingungszentrum: L = -1.33, M = -0.35, N = -0.75</i>						

Tab. 5a. Größen und Richtungen der Hauptkomponenten molekularer Translation **T** und Libration **W** bezogen auf  $L, M, N$

		L	M	N	
Gruppe 1	<b>T<sub>1</sub></b> ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )	42	-0.0641	0.9953	-0.0732
	<b>T<sub>2</sub></b>	37	-0.9279	-0.0325	0.3714
	<b>T<sub>3</sub></b>	31	-0.3672	-0.0917	-0.9256
	<b>W<sub>1</sub></b> ( $^\circ$ ) <sup>2</sup>	11	0.8440	0.4361	-0.3123
	<b>W<sub>2</sub></b>	6	0.5351	-0.7244	0.4346
	<b>W<sub>3</sub></b>	3	0.0367	0.5339	0.8447
Gruppe 2	<b>T<sub>1</sub></b>	72	0.6869	0.7267	-0.0111
	<b>T<sub>2</sub></b>	44	0.6303	-0.6034	-0.4885
	<b>T<sub>3</sub></b>	40	0.3617	-0.3285	0.8725
	<b>W<sub>1</sub></b>	123	-0.9922	-0.0570	0.1110
	<b>W<sub>2</sub></b>	17	-0.1186	0.1540	-0.9809
	<b>W<sub>3</sub></b>	9	-0.0389	0.9864	0.1596
Gruppe 3	<b>W<sub>1</sub></b>	119	-0.8409	0.3896	-0.3757
	<b>W<sub>2</sub></b>	16	-0.0040	0.6896	0.7242
	<b>W<sub>3</sub></b>	5	-0.5412	-0.6104	0.5783
Gruppe 4	<b>W<sub>1</sub></b>	73	0.9188	0.0350	0.3932
	<b>W<sub>2</sub></b>	20	0.3792	0.1989	-0.9037
	<b>W<sub>3</sub></b>	-6	0.1099	-0.9794	-0.1695
Gruppe 5	<b>W<sub>1</sub></b>	131	0.9532	0.1355	0.2704
	<b>W<sub>2</sub></b>	21	0.2916	-0.1734	-0.9407
	<b>W<sub>3</sub></b>	3	0.0805	-0.9755	0.2048

einer  $10.9^\circ$ -Amplitude um eine Achse, die gegen C4—C5 um  $8^\circ$  geneigt ist. Die entsprechenden Werte für Gruppen 4 und 5 sind  $8.5^\circ$  und  $13^\circ$  sowie  $11.5^\circ$  und  $8^\circ$ . Die gegenüber Gruppen 3 und 5 kleinere Amplitude von Gruppe 4 führen wir auf die Nähe des Benzylrestes zurück. Die diagonalisierten Translations- und Librationstensenoren des Benzylrestes sind mit maximal  $0.072 \text{ \AA}^2$  und  $123 (^\circ)^2$  höher als im Restmolekül. Die Drehschwingung findet hauptsächlich um die C17—C21-Linie statt, während der Eigenvektor der Translationsschwingung in der Benzolringebene liegt.

Tabelle 5b

Beobachtete Temperaturfaktoren  $V_o$  mit der jeweils maximalen Standardabweichung  $\underline{\sigma}$  aus dem letzten Verfeinerungszyclus in  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  und R.B.M.-berechnete Werte  $V_c$  bezogen auf die Hauptträgheitsachsen  $\underline{L}$ ,  $\underline{M}$ ,  $\underline{N}$  der gewichteten Atome. Die gewichteten Atome sind unterstrichen.

		Gruppe 1						
Atom	$\underline{\sigma}$	1.1	2.2	3.3	1.2	2.3	1.3	
C 1	$V_o$	3	43	118	105	13	-18	10
	$V_c$		40	68	79	8	10	9
C 2		3	52	145	75	5	1	-22
			40	79	70	-5	17	-14
C 3		3	41	108	172	-15	56	2
			38	68	71	-7	12	-2
C 4		1	33	63	61	0	10	-3
			36	63	62	-1	10	-3
C 5		1	35	53	38	-3	3	-3
			36	50	43	-1	3	-2
C 6		1	42	44	47	5	1	-2
			38	46	43	2	2	-1
C 7		1	36	46	34	-2	1	-1
			38	42	36	0	0	-1
C 8		1	44	39	50	-1	-2	-1
			44	42	50	-1	0	0
C 9		3	104	58	63	-20	17	-11
			46	49	56	0	13	-1
C 10		3	70	58	104	-2	-30	11
			57	43	71	1	-6	6
C 11		2	54	49	89	-14	8	-10
			47	46	55	-7	-2	-3
C 12		1	34	45	30	0	1	0
			36	42	32	0	-1	-2
C 13		1	40	38	44	0	0	0
			36	46	38	0	1	-2
O 14		1	43	67	46	-1	1	11
			38	50	43	0	2	2
N 15		1	32	61	43	-4	5	-7
			39	56	43	-3	5	-8
C 16		2	37	97	87	2	11	-17
			39	70	60	-4	12	-11
C 24		1	39	44	31	1	0	-2
			39	42	36	-1	-1	-2

Tabelle 5b (Fortsetzung)

Atom	$\delta$	1,1	2,2	3,3	1,2	2,3	1,3
<u>C 25</u>	1	47	43	54	0	-1	3
		47	42	54	0	-2	1
<u>C 26</u>	3	67	50	124	13	-13	1
		48	45	65	6	0	5
<u>C 27</u>	3	98	57	136	14	36	33
		50	44	67	-1	9	1
<u>C 28</u>	4	131	85	127	32	-63	-44
		61	48	63	-5	-15	3
<u>C 29</u>	1	39	42	46	-6	1	-5
		38	46	40	-3	0	-3
<b>Gruppe 2</b>							
<u>C 17</u>	2	52	70	56	22	-9	-7
		58	71	48	11	-1	-2
<u>C 18</u>	2	53	55	46	16	-1	-4
		58	59	46	15	0	-1
<u>C 19</u>	2	68	64	59	18	5	9
		61	63	65	11	2	0
<u>C 20</u>	2	75	89	62	-4	1	11
		61	86	72	5	1	0
<u>C 21</u>	2	58	112	76	13	10	0
		58	105	73	20	7	1
<u>C 22</u>	3	67	82	151	35	13	5
		70	86	153	33	9	10
<u>C 23</u>	2	62	61	142	16	0	3
		70	63	134	21	0	8
<b>Gruppe 3</b>							
<u>C 1</u>		9	60	10	22	-6	-1
		10	60	6	26	-7	0
<u>C 2</u>		19	60	4	19	17	6
		16	55	2	17	21	2
<u>C 3</u>		15	22	107	-9	12	-41
		17	17	110	-9	4	-41
<u>C 4</u>		-2	-1	-1	1	1	-1
		-2	8	1	-1	3	0
<u>C 5</u>		-2	3	-4	-2	2	0
		-3	5	-5	-1	4	2
<b>Gruppe 4</b>							
<u>C 7</u>		0	-2	3	2	2	3
		0	-2	7	2	1	0
<u>C 8</u>		-2	0	0	-2	-1	-1
		-2	-1	5	0	1	0

Tabelle 5b (Fortsetzung)

Atom	1,1	2,2	3,3	1,2	2,3	1,3
<u>C 9</u>	8	29	36	-11	29	-15
	4	28	35	-9	32	-9
<u>C 10</u>	5	21	36	-7	-21	-1
	12	23	29	-5	-21	-6
<u>C 11</u>	3	36	6	12	2	-3
	-1	34	3	6	-2	-1
Gruppe 5						
<u>C 24</u>	0	-5	3	1	0	1
	0	-6	4	2	-1	-2
<u>C 25</u>	0	0	1	0	2	0
	1	11	6	-1	-5	-2
<u>C 26</u>	5	60	18	-9	-10	-7
	4	58	12	-14	0	-1
<u>C 27</u>	16	61	53	-5	42	-21
	18	58	55	-2	44	-24
<u>C 28</u>	15	76	79	-3	-68	-12
	14	71	77	-2	-72	-9

C237/71-Tab.5b

Tab. 5c. Beobachtete isotrope Temperaturparameter der Protonen mit Standardabweichungen aus dem letzten Verfeinerungszyklus ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

Atom	U (isotrop)	Atom	U (isotrop)	Atom	U (isotrop)
H 30	79 (12)	H 43	90 (12)	H 56	66 (9)
H 31	65 (9)	H 44	51 (8)	H 57	90 (12)
H 32	112 (15)	H 45	72 (11)	H 58	57 (8)
H 33	129 (18)	H 46	55 (9)	H 59	156 (18)
H 34	67 (9)	H 47	21 (6)	H 60	48 (7)
H 35	60 (10)	H 48	52 (9)	H 61	68 (10)
H 36	119 (16)	H 49	116 (17)	H 62	195 (24)
H 37	67 (9)	H 50	124 (17)	H 63	73 (9)
H 38	165 (25)	H 51	176 (23)	H 64	99 (13)
H 39	15 (5)	H 52	27 (7)	H 65	117 (17)
H 40	77 (11)	H 53	52 (8)	H 66	73 (10)
H 41	38 (7)	H 54	49 (8)	H 67	171 (23)
H 42	57 (9)	H 55	53 (8)	H 68	11 (6)

C237/71-Tab.5c

Auf der Bestätigung der beobachteten Temperaturparameter durch die R.B.M.-Analyse beruht die durchgeführte Librationskorrektur der Ortsparameter der Atome. Die Atomkoordinaten aus dem letzten Verfeinerungszyklus mit Standardabweichungen,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , und die R.B.M.-korrigierten Ortskoordinaten der Atome,  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ , sind in Tab. 6 aufgeführt. Signifikante Änderungen ergeben sich für die Atome der Gruppen 2–5. Den durch diese Korrekturen verursachten zusätzlichen Fehler in den Bindungslängen in den Gruppen 2–5 schätzen wir auf  $0.01 \text{ \AA}$ .

Tab. 6. Atomkoordinaten des letzten Verfeinerungszyklus,  $x, y, z$ , und Standardabweichungen  $\sigma$  sowie R.B.M.-korrigierte Ortsparameter  $x', y', z'$ , bezogen auf **a, b, c**

Atom	$x(\sigma)$	$x'$	$y(\sigma)$	$y'$	$z(\sigma)$	$z'$
C 1	0.5059 (4)	0.5046	-0.0970 (2)	-0.0986	0.3903 (3)	0.3911
C 2	0.6324 (4)	0.6339	-0.0289 (3)	-0.0291	0.2895 (2)	0.2880
C 3	0.7204 (4)	0.7239	-0.0043 (3)	-0.0042	0.4293 (3)	0.4309
C 4	0.5892 (2)	0.5902	-0.0124 (2)	-0.0129	0.3698 (2)	0.3701
C 5	0.5019 (2)	0.5021	0.0768 (2)	0.0765	0.3670 (2)	0.3670
C 6	0.3627 (2)	0.3626	0.0767 (2)	0.0764	0.3364 (1)	0.3363
C 7	0.2776 (2)	0.2774	0.1555 (2)	0.1553	0.3326 (1)	0.3325
C 8	0.1257 (2)	0.1251	0.1405 (2)	0.1401	0.2921 (1)	0.2919
C 9	0.1339 (3)	0.1336	0.1400 (3)	0.1398	0.2045 (2)	0.2031
C 10	0.0700 (3)	0.0695	0.0467 (2)	0.0451	0.3157 (3)	0.3161
C 11	0.0152 (3)	0.0140	0.2125 (2)	0.2132	0.3068 (2)	0.3068
C 12	0.3399 (2)	0.3399	0.2402 (2)	0.2402	0.3602 (1)	0.3602
C 13	0.2508 (2)	0.2506	0.3262 (2)	0.3264	0.3596 (2)	0.3596
O 14	0.2245 (2)	0.2244	0.3730 (1)	0.3733	0.3002 (1)	0.3001
N 15	0.1978 (2)	0.1975	0.3476 (1)	0.3479	0.4258 (1)	0.4260
C 16	0.1125 (4)	0.1121	0.4320 (3)	0.4324	0.4261 (3)	0.4263
C 17	0.2473 (3)	0.2483	0.3073 (2)	0.3075	0.5016 (2)	0.5018
C 18	0.1340 (3)	0.1343	0.2812 (2)	0.2815	0.5499 (2)	0.5502
C 19	0.0482 (3)	0.0476	0.2064 (2)	0.2055	0.5311 (2)	0.5306
C 20	-0.0475 (3)	-0.0487	0.1781 (2)	0.1773	0.5787 (2)	0.5783
C 21	-0.0593 (4)	-0.0600	0.2240 (3)	0.2244	0.6457 (2)	0.6465
C 22	0.0217 (4)	0.0219	0.2985 (3)	0.3001	0.6647 (2)	0.6663
C 23	0.1199 (4)	0.1206	0.3278 (2)	0.3294	0.6173 (2)	0.6188
C 24	0.4842 (2)	0.4845	0.2445 (2)	0.2446	0.3864 (1)	0.3865
C 25	0.5733 (2)	0.5746	0.3324 (2)	0.3328	0.4098 (2)	0.4098
C 26	0.4986 (4)	0.4976	0.4257 (2)	0.4273	0.4045 (3)	0.4042
C 27	0.6395 (5)	0.6420	0.3221 (3)	0.3219	0.4952 (2)	0.4972
C 28	0.6861 (5)	0.6898	0.3385 (3)	0.3387	0.3556 (3)	0.3541
C 29	0.5591 (3)	0.5594	0.1616 (2)	0.1615	0.3902 (1)	0.3902
H 30	0.418 (3)	0.415	-0.108 (2)	-0.110	0.350 (2)	0.350
H 31	0.566 (3)	0.565	-0.152 (2)	-0.154	0.392 (2)	0.393
H 32	0.481 (4)	0.480	-0.082 (3)	-0.084	0.442 (2)	0.443
H 33	0.555 (4)	0.555	-0.035 (3)	-0.036	0.247 (2)	0.245
H 34	0.697 (3)	0.699	-0.084 (2)	-0.084	0.293 (2)	0.292
H 35	0.688 (3)	0.691	0.023 (2)	0.024	0.275 (2)	0.274
H 36	0.678 (4)	0.681	0.003 (3)	0.003	0.482 (2)	0.484
H 37	0.766 (3)	0.770	-0.065 (2)	-0.065	0.426 (2)	0.428
H 38	0.781 (5)	0.786	0.044 (3)	0.045	0.411 (3)	0.413
H 39	0.321 (2)	0.321	0.019 (2)	0.019	0.317 (1)	0.317
H 40	0.160 (3)	0.160	0.204 (2)	0.205	0.190 (2)	0.189
H 41	0.045 (3)	0.044	0.132 (2)	0.131	0.178 (2)	0.177
H 42	0.207 (3)	0.207	0.093 (2)	0.092	0.191 (2)	0.189
H 43	0.118 (3)	0.118	-0.006 (2)	-0.009	0.297 (2)	0.297
H 44	-0.029 (3)	-0.030	0.034 (2)	0.032	0.290 (2)	0.290
H 45	0.068 (3)	0.067	0.043 (2)	0.041	0.373 (2)	0.374
H 46	0.012 (3)	0.010	0.217 (2)	0.217	0.365 (2)	0.365
H 47	-0.072 (2)	-0.074	0.192 (2)	0.192	0.281 (1)	0.281
H 48	0.029 (3)	0.028	0.276 (2)	0.277	0.283 (2)	0.282
H 49	0.049 (4)	0.049	0.437 (3)	0.437	0.383 (2)	0.383
H 50	0.087 (4)	0.086	0.439 (3)	0.439	0.471 (3)	0.471
H 51	0.167 (5)	0.167	0.484 (3)	0.484	0.429 (3)	0.430
H 52	0.298 (2)	0.300	0.250 (2)	0.249	0.492 (1)	0.492
H 53	0.314 (3)	0.316	0.359 (2)	0.360	0.532 (2)	0.533
H 54	0.064 (3)	0.063	0.172 (2)	0.170	0.484 (2)	0.483
H 55	-0.108 (3)	-0.110	0.122 (2)	0.120	0.563 (2)	0.563
H 56	-0.130 (3)	-0.131	0.201 (2)	0.201	0.679 (2)	0.680

Tabelle 6. (Fortsetzung)

Atom	$x(\sigma)$	$x'$	$y(\sigma)$	$y'$	$z(\sigma)$	$z'$
H 57	0.019 (3)	0.020	0.332 (2)	0.335	0.707 (2)	0.709
H 58	0.187 (3)	0.189	0.381 (2)	0.383	0.631 (2)	0.633
H 59	0.451 (4)	0.450	0.436 (3)	0.439	0.345 (3)	0.343
H 60	0.567 (3)	0.567	0.476 (2)	0.478	0.424 (2)	0.424
H 61	0.429 (3)	0.427	0.428 (2)	0.429	0.443 (2)	0.443
H 62	0.551 (5)	0.552	0.331 (3)	0.331	0.531 (3)	0.534
H 63	0.699 (3)	0.702	0.378 (2)	0.378	0.509 (2)	0.512
H 64	0.710 (4)	0.714	0.270 (3)	0.269	0.496 (2)	0.498
H 65	0.610 (4)	0.612	0.364 (3)	0.365	0.304 (2)	0.302
H 66	0.739 (3)	0.744	0.393 (2)	0.393	0.371 (2)	0.369
H 67	0.749 (5)	0.755	0.289 (3)	0.288	0.368 (3)	0.367
H 68	0.652 (2)	0.653	0.164 (2)	0.163	0.408 (1)	0.408

Tab. 7. R.B.M.-korrigierte Bindungslängen  $d_c$  mit den dem letzten Verfeinerungszyklus entnommenen Standardabweichungen  $\sigma$  und den Differenzen  $d (=d_c - d_u)$  zu den unkorrigierten Längen  $d_u$ 

Bindung	$d_c(\text{\AA})$	$d(\text{\AA} \times 10^3)$	Bindung	$d_c(\text{\AA})$	$d(\text{\AA} \times 10^3)$
C 1—C 4	1.555 (4)	28	H 34—C 2	1.01 (3)	10
C 2—C 4	1.560 (5)	31	H 35—C 2	0.99 (3)	20
C 3—C 4	1.567 (5)	31	H 36—C 3	1.07 (4)	20
C 4—C 5	1.539 (3)	6	H 37—C 3	0.99 (3)	10
C 11—C 8	1.549 (4)	17	H 38—C 3	1.00 (5)	20
C 8—C 10	1.548 (4)	20	H 39—C 6	0.97 (2)	0
C 8—C 9	1.560 (4)	22	H 40—C 9	1.01 (3)	10
C 7—C 8	1.565 (3)	5	H 41—C 9	0.93 (3)	0
C 25—C 26	1.547 (4)	26	H 42—C 9	1.03 (3)	10
C 25—C 27	1.585 (4)	36	H 43—C 10	0.98 (3)	10
C 25—C 28	1.571 (6)	36	H 44—C 10	1.03 (3)	10
C 24—C 25	1.563 (3)	9	H 45—C 10	1.01 (3)	10
C 5—C 6	1.385 (3)	2	H 46—C 11	1.03 (3)	20
C 6—C 7	1.399 (3)	2	H 47—C 11	0.96 (2)	10
C 7—C 12	1.419 (3)	3	H 48—C 11	1.03 (3)	10
C 12—C 24	1.417 (3)	5	H 49—C 16	0.91 (4)	0
C 24—C 29	1.393 (3)	0	H 50—C 16	0.86 (4)	0
C 5—C 29	1.381 (3)	3	H 51—C 16	0.92 (5)	10
C 12—C 13	1.510 (3)	2	H 52—C 17	1.00 (2)	20
C 13—O 14	1.235 (3)	2	H 53—C 17	1.10 (3)	20
C 13—N 15	1.360 (3)	3	H 54—C 19	1.00 (3)	10
N 15—C 16	1.470 (4)	2	H 55—C 20	1.03 (3)	10
N 15—C 17	1.469 (3)	4	H 56—C 21	1.01 (3)	0
C 17—C 18	1.519 (4)	7	H 57—C 22	0.89 (4)	10
C 18—C 19	1.393 (4)	21	H 58—C 23	1.02 (3)	10
C 19—C 20	1.386 (4)	5	H 59—C 26	1.12 (4)	30
C 20—C 21	1.384 (5)	24	H 60—C 26	1.02 (3)	10
C 21—C 22	1.364 (5)	22	H 61—C 26	1.03 (3)	30
C 22—C 23	1.407 (5)	6	H 62—C 27	1.16 (5)	30
C 23—C 18	1.400 (4)	24	H 63—C 27	1.00 (3)	0
H 30—C 1	1.07 (3)	30	H 64—C 27	1.03 (4)	20
H 31—C 1	0.99 (3)	10	H 65—C 28	1.17 (4)	30
H 32—C 1	1.00 (4)	20	H 66—C 28	0.96 (3)	10
H 33—C 2	1.01 (4)	20	H 67—C 28	0.96 (5)	20
			H 68—C 29	0.92 (1)	10

## Bindungsparameter

R.B.M.-korrigierte Bindungslängen und -winkel sind zusammen mit den Differenzen zu den unkorrigierten Werten und den dem letzten Verfeinerungszyklus entnommenen Standardabweichungen in den Tab. 7 und 8. Durchschnittsstandardabweichungen der Nichtwasserstoffbindungen in Gruppe 1 sind  $0.003 \text{ \AA}$  und  $0.21^\circ$ . Für die Gruppen 2–5 schätzen wir den Fehler nach der R.B.M.-Korrektur auf  $0.015 \text{ \AA}$  und  $0.6^\circ$ . Die Durchschnittsstandardabweichungen der C–H-Bindungen sind  $0.06 \text{ \AA}$ ,  $1.8^\circ$  für H–C–C- und  $2.8^\circ$  für H–C–H-Winkel. Die aromatischen Bindungen in Ringen A und B sind mit maximalen Abweichungen von  $0.020 \text{ \AA}$  und  $-0.025 \text{ \AA}$  durchschnittlich  $1.399$  und  $1.389 \text{ \AA}$  lang; die Werte von B stimmen mit akzeptierten röntgenographischen Größen überein. Die tert.-Butyl- $sp^3$ - $sp^3$ -Bindungen sind im Mittel  $1.560 \text{ \AA}$  lang; bezogen auf die einzelnen Gruppen 3–5 betragen diese Durchschnittswerte je  $1.561$ ,  $1.552$  und  $1.568 \text{ \AA}$ . Die gemittelten C–H-Bindungen sind  $1.01 \text{ \AA}$  in den tert.-Butylgruppen,  $0.94 \text{ \AA}$  in A und  $0.97 \text{ \AA}$  in Ring B lang. Der mittlere Winkel

Tabelle 8

R.B.M.-korrigierte Bindungswinkel in ( $^\circ$ ) und die entsprechenden Standardabweichungen ( $\sigma$ ) aus dem letzten Verfeinerungszyklus und die Differenzen  $\delta$  zu den unkorrigierten Winkeln.

C1–C4–C5	111.2 (2)	-0.5	C18–C19–C20	120.8 (3)	-0.5
C1–C4–C2	108.2 (3)	0.4	C19–C20–C21	120.3 (3)	-0.4
C1–C4–C3	108.7 (3)	0.2	C20–C21–C22	120.0 (4)	0.8
C2–C4–C5	107.9 (2)	-0.5	C21–C22–C23	120.4 (3)	-0.5
C2–C4–C3	109.6 (3)	0.3	C22–C23–C18	120.0 (3)	-0.4
C3–C4–C5	111.2 (2)	0	C12–C24–C25	127.8 (2)	0.1
C4–C5–C6	121.3 (2)	0.2	C12–C24–C29	117.6 (2)	0
C4–C5–C29	122.0 (2)	-0.2	C29–C24–C25	114.6 (2)	-0.1
C29–C5–C6	116.6 (2)	0	C24–C25–C26	116.7 (2)	-0.6
C5–C6–C7	123.8 (2)	0	C24–C25–C27	108.5 (2)	-0.2
C6–C7–C12	117.4 (2)	0.1	C24–C25–C28	107.2 (3)	-0.2
C6–C7–C8	115.0 (2)	-0.1	C26–C25–C27	106.5 (3)	0.4
C8–C7–C12	127.5 (2)	0.1	C26–C25–C28	106.7 (3)	0.3
C7–C8–C9	106.4 (2)	-0.1	C27–C25–C28	111.3 (3)	0.3
C7–C8–C10	109.9 (2)	-0.2	C24–C29–C5	123.9 (2)	0
C7–C8–C11	117.5 (2)	-0.3			
C9–C8–C10	109.4 (3)	0.3	H30–C1–C4	112 (2)	0.
C9–C8–C11	107.2 (2)	0	H30–C1–H31	109 (2)	0.
C10–C8–C11	106.3 (2)	0.4	H30–C1–H32	113 (3)	1.
C7–C12–C24	120.5 (2)	0	H31–C1–C4	108 (2)	-1.
C7–C12–C13	119.1 (2)	0	H31–C1–H32	111 (3)	0.
C24–C12–C13	120.4 (2)	0	H32–C1–C4	104 (2)	0.
C12–C13–O14	120.6 (2)	0	H33–C2–C4	116 (3)	0.
C12–C13–N15	117.3 (2)	0	H33–C2–H34	113 (3)	0.
O14–C13–N15	122.1 (2)	0.1	H33–C2–H35	106 (3)	0.
C13–N15–C16	117.7 (2)	0	H34–C2–C4	107 (2)	-1.
C13–N15–C17	123.8 (2)	-0.4	H34–C2–H35	105 (3)	0.
C16–N15–C17	116.5 (2)	0.2	H35–C2–C4	110 (2)	0.
N15–C17–C18	114.5 (2)	-0.6	H36–C3–C4	103 (2)	1.
C17–C18–C19	121.0 (2)	-0.5	H36–C3–H37	111 (3)	-1.
C17–C18–C23	120.5 (3)	-0.4	H36–C3–H38	122 (4)	1.
C23–C18–C19	118.3 (3)	0.8	H37–C3–C4	103 (2)	0.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

H37-C3-H38	108 (3)	o.	H54-C19-C20	122 (2)	o.
H38-C3-C4	108 (3)	o.	H55-C20-C19	119 (2)	o.
H39-C6-C5	118 (1)	o.	H55-C20-C21	121 (2)	l.
H39-C6-C7	118 (1)	o.	H56-C21-C20	118 (2)	o.
H40-C9-C8	107 (2)	o.	H56-C21-C22	122 (2)	o.
H40-C9-H41	104 (2)	o.	H57-C22-C21	125 (2)	o.
H40-C9-H42	111 (3)	l.	H57-C22-C23	114 (2)	-1.
H41-C9-C8	109 (2)	o.	H58-C23-C22	123 (2)	-1.
H41-C9-H42	115 (2)	o.	H58-C23-C18	117 (2)	l.
H42-C9-C8	111 (2)	o.	H59-C26-C25	109 (2)	o.
H43-C10-C8	114 (2)	o.	H59-C26-H60	113 (3)	o.
H43-C10-H44	100 (2)	o.	H59-C26-H61	113 (3)	o.
H43-C10-H45	111 (3)	o.	H60-C26-C25	108 (2)	-1.
H44-C10-C8	112 (2)	o.	H60-C26-H61	103 (2)	o.
H44-C10-H45	107 (2)	o.	H61-C26-C25	110 (2)	o.
H45-C10-C8	112 (2)	o.	H62-C27-C25	106 (3)	o.
H46-C11-C8	109 (2)	o.	H62-C27-H63	103 (3)	o.
H46-C11-H47	110 (2)	o.	H62-C27-H64	129 (3)	o.
H46-C11-H48	112 (2)	o.	H63-C27-C25	108 (2)	o.
H47-C11-C8	107 (2)	-1.	H63-C27-H64	103 (3)	-1.
H47-C11-H48	104 (2)	o.	H64-C27-C25	106 (2)	o.
H48-C11-C8	114 (2)	o.	H65-C28-C25	94 (2)	o.
H49-C16-N15	112 (3)	-1.	H65-C28-H66	103 (3)	o.
H49-C16-H51	108 (4)	o.	H65-C28-H67	139 (4)	o.
H50-C16-N15	109 (3)	o.	H66-C28-C25	106 (2)	o.
H50-C16-H51	95 (4)	o.	H66-C28-H67	104 (3)	o.
H51-C16-N15	111 (3)	o.	H67-C28-C25	108 (3)	o.
H52-C17-N15	107 (2)	l.	H68-C29-C24	118 (1)	o.
H52-C17-C18	108 (2)	o.	H68-C29-C5	118 (1)	o.
H52-C17-H53	113 (2)	l.			
H53-C17-N15	106 (2)	o.			
H53-C17-C18	109 (2)	o.			
H54-C19-C18	117 (2)	l.			

C287/T1.Tab.8

zwischen Methylkohlenstoffen und den quartären C-Atomen der tert.-Butylgruppen ist  $108.2^\circ$ . Der Durchschnittswert der H-C-H-Winkel in den Methylresten ist  $110.4^\circ$ ; bezogen auf die Gruppen 3-5 sind diese Größen je  $110.9$ ,  $108.2$  und  $112.2^\circ$ .

Unter der Annahme von *m*-Symmetrie entlang C5-C12 oszillieren in Gruppe I äquivalente Bindungen innerhalb  $1\sigma$  um die Mittelwerte. Die C12-C7- und C12-C24-Abstände,  $1.418 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , sowie die C7-C6- und C24-C29-Bindungen,  $1.396 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , sind deutlich länger als akzeptierte röntgenographisch bestimmte Benzolringbindungen und ebenfalls größer als die mittlere C-C-Bindung in B. Die semicyclischen C7-C8- und C24-C25-Abstände,  $1.564 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , sind signifikant länger als die  $1.539 \text{ \AA}$  lange C4-C5-Verknüpfung; diese drei Werte sind wesentlich größer als die akzeptierte kovalente  $sp^3$ - $sp^2$ -Bindung von  $1.524 \text{ \AA}$ <sup>11)</sup>. Der C12-C13-Abstand,  $1.510 \text{ \AA}$ , entspricht der Einfachbindung zwischen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen mit der Bindungsnummer  $1.00$ <sup>11)</sup>. Die C=O-Bindung,  $1.235 \text{ \AA}$ , ist die gleiche in

<sup>11)</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Edit., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.

Peptiden<sup>11)</sup>, in *trans*- $\beta$ -[2-Furyl]-acrylamid<sup>12)</sup> und im Bernsteinsäureamid<sup>13)</sup>. Die (O=C)–N-Bindung ist mit 1.360 Å um 0.02 Å länger als in *N*-unsubstituierten Amiden\*), aber auch länger als im Acetanilid (1.33 Å)<sup>14)</sup> und in *N.N.N'.N'*-Tetraäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure-diamid (1.32 Å)<sup>14)</sup>. Sie ist ebenso groß wie im *N.N*-Diphenyl-acetamid (1.366 Å)<sup>15)</sup> und unbedeutend größer als im *N.N'*-Dipropionyl-hexamethylendiamin (1.35 Å)<sup>14)</sup>. Die N 15–C 16- und N 15–C 17-Abstände, 1.470 und 1.469 Å, entsprechen äquivalenten Bindungen im Glycyl-*L*-tyrosin-hydrochlorid-monohydrat (1.47 Å)<sup>14)</sup> und im *N.N.N'.N'*-Tetraäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure-diamid<sup>14)</sup>. Der C 17–C 18-Abstand von 1.519 Å ist signifikant größer als der Wert aus l. c.<sup>14)</sup>. Die stark schwankenden C–C-Verknüpfungen im Benzolring B werden mit wachsender Entfernung von C 18 kürzer. Die C 21–C 22-Bindung, 1.364 Å, halten wir für einen Artefakt, der auf die relativ hohe Ungenauigkeit der Ortsparameter von C 22 sowie auf die Unvollkommenheit der R.B.M.-Analyse zurückgeführt wird. Der trotz hoher Standardabweichungen diskutabile Mittelwert der C–C-Abstände in den tert.-Butylgruppen (1.56 Å) liegt bedeutend höher, als man es für nichtcyclische sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-C–C-Bindungen erwartete. Die C–H-Abstände in A und B sind kürzer als in den Methylgruppen. Die zu kurzen H–C 16-Abstände beruhen auf der Vernachlässigung der Libration dieser Methylgruppe.

Chemisch sich entsprechende Winkel in A sind innerhalb 0.2° gleich. Die C 4–C 5–C 6- und C 4–C 5–C 29-Winkelwerte sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Die Winkelpaare C 8–C 7–C 6, C 25–C 24–C 29 (114.8 ± 0.2°) und C 8–C 7–C 12, C 25–C 24–C 12 (127.65 ± 0.15°) differieren um mehr als 12°. Den Werten C 13–C 12–C 7 (119.1°) und C 13–C 12–C 24 (120.4°) ist zu entnehmen, daß C 13 leicht in die Richtung von C 8 gedrückt wird. Der C 12–C 13–N 15-Winkel (117.3°) ist gegenüber dem Succinamid (115.6°), dem Furylacrylamid (115.0°), dem Sorbinsäureamid (115.6°)<sup>16)</sup> und auch akzeptierten Werten in Peptiden<sup>11)</sup> signifikant aufgeweitet und entspricht dem Wert in Acetanilid (117.7°)<sup>14)</sup>; dadurch wird der O 14–C 13–C 12-Winkel von 122° in obigen Referenzen und anderen *N*-unsubstituierten Amiden auf 120.6° verringert. Der O 14–C 13–N 15-Winkel (122.1°) findet sich in vielen anderen Amiden. Die C 13–N 15–C 17- und C 13–N 15–C 16-Parameter (123.8° und 117.7°) unterscheiden sich wesentlich und sind ebenso wie der N 15–C 17–C 18-Wert wesentlich höher als der Tetraederwinkel. Die Winkel in Ring B sind mit Ausnahme des C 19–C 18–C 23-Wertes innerhalb der angenommenen Standardabweichungen 120°. Die H–C–C-Winkel in A sind gleich groß.



\*) Einen Überblick über die C–C(=O)–N-Konformation gibt l. c.<sup>13)</sup>.

12) L. Leiserowitz und D. Rabinovich, J. chem. Soc. [London] A 1969, 2361.

13) D. R. Davies und R. A. Pasternak, Acta crystallogr. [Copenhagen] 9, 334 1956,

14) L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, Supplement 1956–1959, The Chemical Society, London.

15) W. R. Krigbaum, R.-J. Roe und J. D. Woods, Acta crystallogr. [Copenhagen] B 24 1304 (1968).

16) S. E. Filippakis, L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, J. chem. Soc. [London] B 1967, 450.

17) V. Schomaker, J. Waser, R. E. Marsh und G. Bergman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 600 (1959).

## Molekülgestalt

„Beste“ Ebenen durch das Molekül wurden in Anlehnung an eine Methode nach Schomaker et al.<sup>17)</sup> berechnet und sind in Tab. 9a aufgeführt.  $x, y, z$  bezogen auf  $a, b, c$  markieren den Schwerpunkt der gewichteten Atome. Die Richtungscosinus der Hauptträgheitsachsen  $L, M, N$  beziehen sich auf reziproke Zellachsen.  $L$  und  $M$  definieren jeweils die Ebene. Die Abweichungen aus der Ebene ( $N$ ) sind in Tab. 9b. Die  $L, M, N$ -Koordinaten der Methylprotonen bezogen auf die Methylkohlenstoffebenen der drei tert.-Butylgruppen sind in Tab. 9c.

Tabelle 9a

Gleichungen "bestere" Ebenen durch das Molekül

Schwerpunkt		$\bar{a}$	$\bar{b}$	$\bar{c}$
E 1 (C5, C6, C7, C12, C24, C29)	$\bar{x} = 0.42105$	$\bar{L} = 5.55136$	-11.74940	-0.31270
	$\bar{y} = 0.15909$	$\bar{M} = 7.18009$	7.88958	4.97487
	$\bar{z} = 0.36208$	$\bar{N} = 3.33731$	2.57013	-16.70099
E 2 (C5, C6, C29)	0.47474	-7.32218	-7.47270	-5.13927
	0.10482	-5.14889	12.11162	-0.29787
	0.36451	-3.65835	-2.08970	16.65140
E 3 (C5, C6, C7, C24, C29)	0.43727	-7.37675	-7.45798	-4.96054
	0.14287	-5.23902	12.06339	0.25476
	0.36246	-3.41251	-2.39844	16.70623
E 4 (C12, C13, O14, N15)	0.25311	-5.93742	11.06355	4.44363
	0.32194	-1.19049	-4.53197	16.54131
	0.36148	-7.53914	-7.99741	-3.22633
E 5 (C13, N15, C16, C17)	0.20214	-1.86226	6.92572	-14.34454
	0.35353	-5.90606	8.96379	9.81653
	0.42844	-7.42694	-8.86478	-1.28068
E 6 (C18-C23)	0.03595	-7.00374	-3.11940	12.94142
	0.25302	-2.76084	-11.07173	-9.22601
	0.59844	-6.06912	8.63629	-7.15336
E 7 (C1-C3)	0.62078	3.80556	3.74232	14.35375
	-0.04396	7.07396	7.08039	-9.79903
	0.37001	5.38384	-11.94833	-1.31103
E 8 (C9-C11)	0.07233	4.11412	5.23854	-15.27559
	0.13267	3.51718	-13.04732	-4.48155
	0.27536	8.01326	3.03719	7.09522
E 9 (C26-C28)	0.60981	2.67559	1.64016	-17.11354
	0.36263	7.23639	-9.32782	0.72776
	0.41851	5.82964	10.82595	3.21980

[C237/71; Tab. 9a]

Atome in E1 zeigen bis zu 0.03 Å große Auslenkungen. Atome in *p*-Stellung zeigen innerhalb 0.006 Å gleich große Abweichungen in gleicher Richtung. Die Auslenkungen von C8 und C25, 0.136 und 0.161 Å, erfolgen in umgekehrter Richtung verglichen mit C12 und C13. Die Auslenkungen der Atome aus E1–E3 erreichen bei C12 ein Maximum, verteilen sich aber sonst gleichmäßig auf alle Ringkohlenstoffe. Ring A zeigt

Tabelle 9b

Abweichungen ausgewählter Atome aus den berechneten Ebenen in  
 $\text{Å} \times 10^3$

Atom	E 1	E 2	E 3	Atom	E 4	E 5
C 1	-868	758	827	C 12	3	69
C 2	1463	-1576	-1502	C 13	-11	-32
C 3	-559	422	519	O 14	4	-176
C 4	-11	-84	-21	N 15	4	88
C 5	-24	0	13	C 16	-29	-27
C 6	23	0	-23	C 17	-301	-29
C 7	5	84	15	C 18	610	986
C 8	136	-4	-107	H 49	546	453
C 9	1646	-1512	-1618	H 50	-34	46
C 10	-699	802	716	H 51	-870	-901
C 11	-297	499	347	H 52	-193	116
C 12	-30	138	60	H 53	-1334	-1039
C 13	-98	275	149	Atom	E 6	
O 14	929	-717	-867	C 17	-127	
N 15	-1328	1530	1388	C 18	-6	
C 16	-1402	1671	1482	C 19	5	
C 17	-2529	2691	2578	C 20	3	
C 20	-5133	5324	5182	C 21	-9	
C 24	29	33	-9	C 22	7	
C 25	161	-87	-133	C 23	1	
C 26	242	-97	-191	H 54	-61	
C 27	-1101	1144	1123	H 55	-8	
C 28	1491	-1448	-1471	H 56	-14	
C 29	-2	0	2	H 57	12	
H 39	64	-55	-71	H 58	-54	
H 68	19	-51	-25			

[C937/71,Tab.9b]

Tabelle 9c

Koordinaten der t-Butylgruppen im  $\underline{L} \underline{M} \underline{N}$  System der Ebenen  
 7-9 in  $\text{Å} \times 10^3$

Atom	E 7			Atom	E 8			Atom	E 9		
	$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$		$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$		$\underline{L}$	$\underline{M}$	$\underline{N}$
C 1	-344	-1415	0	C 8	4	14	563	C 25	5	17	-556
C 2	-1071	1001	0	C 9	1393	446	0	C 26	51	-1425	0
C 3	1415	414	0	C 10	-1093	951	0	C 27	-1328	671	0
C 4	1	3	-536	C 11	-299	-1397	0	C 28	1277	755	0
H 30	-1322	-1726	-288	H 40	2064	-249	303	H 59	988	-1923	-356
H 31	-296	-1398	985	H 41	1386	360	-931	H 60	-18	-1382	1015
H 32	368	-1998	-379	H 42	1658	1385	346	H 61	-803	-1929	-263
H 33	-2020	824	-290	H 43	-889	1904	91	H 62	-2183	-40	-315
H 34	-971	1036	1002	H 44	-1170	885	-1023	H 63	-1320	589	1000
H 35	-865	1921	-305	H 45	-2012	740	377	H 64	-1237	1690	-155
H 36	2045	-364	-387	H 46	-1185	-1725	399	H 65	2010	-87	-337
H 37	1315	342	978	H 47	-374	-1315	-953	H 66	1252	645	953
H 38	1568	1376	-227	H 48	468	-2074	130	H 67	1153	1702	-127

[C937/71,Tab.9c]

Tab. 10. Intramolekulare Kontakte (Å)

a) C...C,O,N-Kontakte				
1...3-Kontakte				
	C 12...N 15	2.453	C 2...29	3.396
	C 13...24	2.540	C 3...29	2.902
C 1... 2	C 13...16	2.423	C 6... 9	3.130
C 1... 3	C 13...16	2.423	C 6...10	2.847
C 1... 5	C 13...17	2.496	C 7...O 14	3.215
C 2... 3	O 14...N 15	2.272	C 7...N 15	3.354
C 2... 5	N 15...18	2.513	C 8...13	3.111
C 3... 5	C 16...17	2.499	C 9...12	3.485
C 4... 6	C 17...19	2.535	C 11...12	3.193
C 4...29	C 17...23	2.535	C 12...17	2.895
C 6...29	C 24...26	2.648	C 12...26	3.139
C 6... 8	C 24...27	2.556	C 13...25	3.144
C 7... 9	C 24...28	2.523	O 14...16	2.712
C 7...10	C 25...29	2.490	O 14...24	3.323
C 7...11	C 26...27	2.509	N 15...19	3.210
C 7...13	C 26...28	2.501	N 15...23	3.543
C 8...12	C 27...28	2.605	N 15...24	3.301
C 9...10			C 16...18	3.049
C 9...11			C 27...29	3.008
C 10...11			C 28...29	2.947
C 12...O 14				
C 12...25				
1...4-Kontakte $\leq 3.6$ Å				
	C 1... 6	2.966		
	C 2... 6	3.234		
b) H...H,C,O,N-Kontakte				
1...3-Kontakte				
	H 44...H 45	1.64	H 60...C 25	2.10
	H 45...C 8	2.15	H 60...H 61	1.60
H 30...C 4	H 46...C 8	2.11	H 61...C 25	2.13
H 30...H 31	H 46...H 47	1.63	H 62...C 25	2.20
H 30...H 32	H 46...H 48	1.71	H 62...H 63	1.69
H 31...C 4	H 47...C 8	2.05	H 62...H 64	1.98
H 31...H 32	H 47...H 48	1.57	H 63...C 25	2.12
H 32...C 4	H 48...C 8	2.18	H 63...H 64	1.60
H 33...C 4	H 49...N 15	2.00	H 64...C 25	2.12
H 33...H 34	H 49...H 50	1.53	H 65...C 25	2.02
H 33...H 35	H 49...H 51	1.47	H 65...H 66	1.67
H 34...C 4	H 50...N 15	1.93	H 65...H 67	2.00
H 34...H 35	H 50...H 51	1.31	H 66...C 25	2.06
H 35...C 4	H 51...N 15	1.99	H 66...H 67	1.51
H 36...C 4	H 52...N 15	2.00	H 67...C 25	2.08
H 36...H 37	H 52...C 18	2.06	H 68...C 5	1.98
H 36...H 38	H 52...H 53	1.75	H 68...C 24	2.00
H 37...C 4	H 53...N 15	2.07		
H 37...H 38	H 53...C 18	2.14	1...4-Kontakte $\leq 2.8$ Å	
H 38...C 4	H 54...C 18	2.05	H 30...C 2	2.75
H 39...C 5	H 54...C 20	2.10	H 31...C 2	2.71
H 39...C 7	H 55...C 19	2.09	H 31...C 3	2.68
H 40...C 8	H 55...C 21	2.11	H 32...C 3	2.66
H 40...H 41	H 56...C 20	2.07	H 32...C 5	2.69
H 40...H 42	H 56...C 22	2.09	H 33...C 5	2.78
H 41...C 8	H 57...C 23	1.95	H 34...C 1	2.72
H 41...H 42	H 57...C 21	2.02	H 34...C 3	2.66
H 42...C 8	H 58...C 22	2.15	H 35...C 3	2.75
H 43...C 8	H 58...C 18	2.07	H 35...C 5	2.71
H 43...H 44	H 59...C 25	2.18	H 36...C 1	2.64
H 43...H 45	H 59...H 60	1.78	H 36...C 5	2.72
H 44...C 8	H 59...H 61	1.79		

Tabelle 10. (Fortsetzung)

b) H...H,C,O,N-Kontakte			
H 37...C 1	2.61	H 59...C 28	2.72
H 37...C 2	2.66	H 60...C 27	2.64
H 38...C 2	2.68	H 60...C 28	2.70
H 38...C 5	2.79	H 61...C 27	2.67
H 39...C 4	2.69	H 62...C 26	2.65
H 39...C 8	2.58	H 63...C 26	2.63
H 40...C 11	2.65	H 63...C 28	2.79
H 40...C 7	2.71	H 64...C 24	2.78
H 41...C 10	2.71	H 64...C 28	2.69
H 41...C 11	2.61	H 65...C 24	2.68
H 42...C 7	2.66	H 65...C 26	2.40
H 43...C 9	2.71	H 66...C 26	2.58
H 44...C 9	2.79	H 66...C 27	2.75
H 44...C 11	2.65	H 67...C 24	2.75
H 45...C 7	2.79	H 67...C 27	2.69
H 45...C 11	2.76	H 68...C 25	2.55
H 46...C 10	2.71	H 68...C 4	2.67
H 47...C 9	2.67		
H 47...C 10	2.56	1...5-Kontakte $\leq 2.8 \text{ \AA}$	
H 48...C 9	2.69		
H 49...C 13	2.60	H 30...C 6	2.74
H 50...C 17	2.48	H 30...H 33	2.64
H 51...C 13	2.75	H 31...H 34	2.53
H 52...C 19	2.69	H 31...H 37	2.37
H 53...C 16	2.73	H 32...H 36	2.34
H 53...C 23	2.59	H 34...H 37	2.39
H 54...C 17	2.66	H 35...H 38	2.50
H 58...C 17	2.66	H 38...C 29	2.75
		H 39...C 1	2.66
		H 39...C 10	2.46
		H 40...H 48	2.43
		H 41...H 44	2.61
		H 41...H 47	2.43
		H 42...H 43	2.61
		H 43...C 6	2.67
		H 44...H 47	2.34
		H 45...H 46	2.60
		H 49...O 14	2.54
		H 50...H 53	2.61
		H 50...C 18	2.67
		H 51...O 14	2.88
		H 52...C 12	2.38
		H 52...H 54	2.55
		H 53...H 58	2.28
		H 59...H 65	2.10
		H 60...H 63	2.36
		H 60...H 65	2.76
		H 60...H 66	2.39
		H 61...H 62	2.34
		H 63...H 66	2.57
		H 64...C 29	2.72
		H 64...H 67	2.39
		H 67...C 29	2.70
		H 68...C 3	2.53
		H 68...C 27	2.77
		H 68...C 28	2.73

keine *m*-Symmetrie. C 13 und N 15 stehen deutlich (0.015, 0.118 Å) über ihren Substituentenebenen. Die Atome in Ring B weichen nicht signifikant aus E 6 ab. Die Winkel zwischen der Normalen auf E 1 und den Normalen auf die C 2-C 4-C 5-, C 7-C 8-C 9- und C 24-C 25-C 28-Ebenen sind 82.0, 99.0 und 59.7°. Die unterschiedliche Konformation der tert.-Butylgruppe in Gruppe 5 führt zu einem engen C 13-C 26-Kontakt von 2.817 Å. E 4 ist von C 12 her gesehen um 95.9° im Uhrzeigersinn gegen E 1 verdreht; E 4 und E 5 schließen einen Winkel von 7.3° ein, während der Diederwinkel E 1-E 5 102.4° beträgt. Ring B liegt unterhalb des zweiten tert.-Butyls zwischen C 17 und C 8. Der E 1-E 6-Winkel ist 69.7°.

Intramolekulare Kontakte erscheinen in Tab. 10. Kontakte zwischen Atomen mit ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen sind in Tab. 11. Abbild. 2 zeigt die Projektion des Moleküls auf E 1. Die 1...3-Kontakte der Methylkohlenstoffe in den tert.-Butylgruppen betragen im Mittel 2.53 Å. In Ring A ist der endocyclische C 6-C 29-Abstand (2.354 Å) signifikant kleiner als der C 7-C 24-Wert von 2.462 Å und der mittlere 1...3-Abstand in B von 2.41 Å. Kurz sind ebenfalls der O 14-N 15-Kontakt von 2.272 Å und die C 11-C 13- wie C 13-C 26-1...5-Abstände von 2.863 und 2.817 Å. Die H-C-1...3-Kontakte in den Methylgruppen betragen durchschnittlich 2.11 Å; die entsprechenden H-H-Abstände mitteln sich auf 1.67 Å. Die zu kurzen Kontakte der *N*-Methylprotonen führen wir auf die unvollständige Librationskorrektur der Ortskoordinaten dieser Atome zurück. H 39 und H 68 stehen in enger Berührung mit Pro-

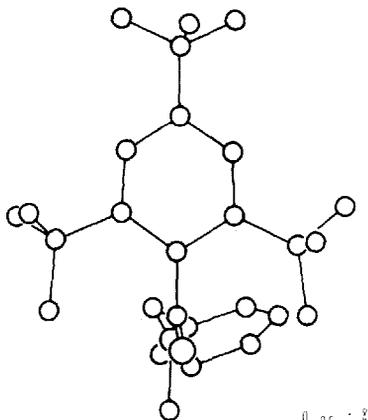
Tabelle 11

 Ausgewählte Kontakte<sup>+)</sup>

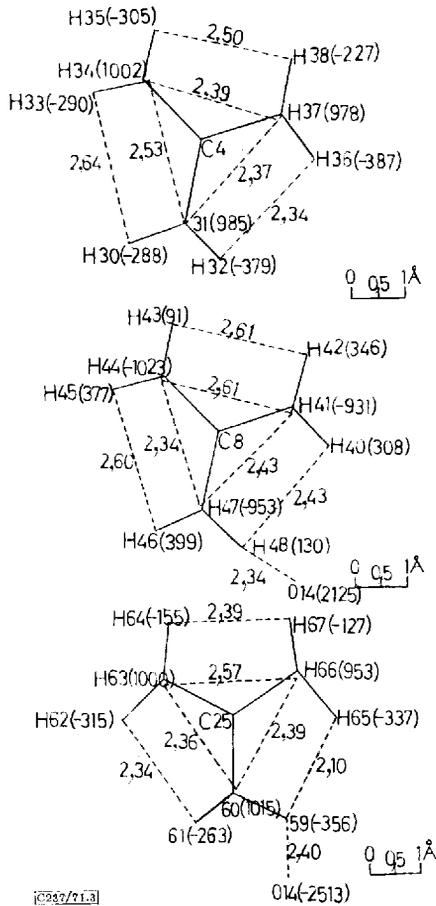
O12... H52	2.38	N15... H53	2.07
O12... N15	2.453	N15... H61	2.49
O12... C 9	3.485	N15... O11	3.204
O12... C11	3.193	N15... O14	2.272
O12... C17	2.895	N15... O18	2.513
O12... O26	3.139	N15... O19	3.210
		N15... O26	3.187
O13... H49	2.60		
O13... H51	2.75	O16... H53	2.73
O13... H52	2.55		
O13... H59	2.56	O17... H50	2.48
O13... H48	2.49	O17... H54	2.66
O13... C 8	3.111	O17... H58	2.66
O13... C11	2.863	O17... H61	2.75
O13... C25	3.144	O17... C24	3.360
O13... O26	2.817	O17... O26	3.569
O14... H48	2.34	O18... H50	2.67
O14... H49	2.54	O18... C16	3.049
O14... H59	2.40	O24... H52	2.73
O14... C 8	3.486		
O14... C11	3.085	H68... H38	2.13
O14... C16	2.712	H68... H64	2.21
O14... O26	3.105	H68... H67	2.21
		H62... H53	2.32
N15... H46	2.73	H61... H53	2.24
N15... H49	2.00	H54... H45	2.66
N15... H50	1.93	H54... H46	2.16
N15... H51	1.99	H43... H39	1.99
N15... H52	2.00	H42... H39	2.58
		H39... H30	2.11

+) C... O, O, N  $\leq$  3.600 Å  
 C, O, N ... H  $\leq$  2.80 Å  
 H...H  $\leq$  2.40 Å.

[C237/T1,Tab.11]


 Projektion von  $z$  auf  $xy$ 

[2377]



Abbild. 3. Projektionen der tert.-Butyl-Atome auf die Ebenen ihrer Methylkohlenstoffe

tonen der tert.-Butylgruppen. Von den Atomen der Amidgruppe weist C 13 die kürzesten Kontakte auf. Die Sauerstoff- und Stickstoff-Kontakte sind um 0.2 bzw. 0.4 Å länger. C 17 nähert sich C 12 in einem 1 . . . 4-Kontakt auf 2.895 Å. C 16 zeigt keine bemerkenswerten sterischen Wechselwirkungen.

In der Abbild. 3 sind die Atome der tert.-Butylgruppen auf die Ebenen ihrer Methylkohlenstoffe projiziert. Dort angegeben sind sowohl H-H-Kontakte  $\leq 2.80$  Å und die *N*-Koordinaten in Å × 10<sup>3</sup> der Protonen. Die Methylwasserstoffe weisen hierin eine fast übereinstimmende Konformation auf. Die „inneren“ Protonen, z. B. H 31 und H 37, weisen im Kontrast zu den äußeren Wasserstoffen je zwei kurze 1 . . . 5-Kontakte auf. Die *N*-Werte der inneren Protonen schwanken um 1 Å, während die äußeren Atome um  $0.25 \pm 0.15$  Å unter der Ebene liegen. Die Konformation der drei tert.-Butylgruppen nähert sich der Symmetrie *3mm*. Trotz isotroper Verfeinerung der Methylprotonen und einer unvollständigen Librationskorrektur ihrer Koordinaten halten wir die nahezu gleiche Konformation der tert.-Butylgruppen für ein diskutierbares Resultat.

Tabelle 12

 Intermolekulare Kontakte in  $\bar{R}^+$ 

A000		B $\bar{1}0\bar{1}$		A000		$\bar{B}000$	
C 9		H 62	2.99	O 14		H 30	2.79
H 41		H 62	2.56	O 14		H 33	3.01
		A $\bar{1}00$		O 14		H 39	2.91
				O 14		H 43	2.96
C 11		H 67	3.04			$\bar{A}00\bar{1}$	
C 20		H 64	2.85				
		B $\bar{1}00$		C 10		H 55	3.17
				H 45		H 55	2.57
C 21		H 40	3.07			A $100$	
		B $0\bar{1}0$					
				C 3		H 55	3.17
C 9		H 59	3.08			$\bar{B}100$	
C 10		H 59	3.15				
H 33		H 49	2.36	C 28		H 34	3.10
H 43		H 59	2.56			A $10\bar{1}$	
		B $00\bar{1}$					
				C 19		H 37	2.72
C 5		H 57	3.06	C 20		H 37	3.16
C 6		H 57	3.13	C 29		H 32	3.18
O 14		H 56	2.87	H 32		H 36	2.42
C 29		H 57	3.14	H 37		H 54	2.58
						A $\bar{1}11$	
				H 51		H 63	2.50

 Bezeichnung äquivalenter Positionen: A  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;

 B  $\frac{1}{2} + \bar{x}, \frac{1}{2} - \bar{y}, \frac{1}{2} + \bar{z}$ ;  $\bar{A} \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;

 $\bar{B} \frac{1}{2} - \bar{x}, \frac{1}{2} + \bar{y}, \frac{1}{2} - \bar{z}$ .

A p q r bezieht sich auf die fraktionellen Koordinaten

 $p + \bar{x}, q + \bar{y}, r + \bar{z}$ .

 $\dagger$ ) Obere Grenze der aufgeführten Kontakte:

C, O, N . . . C, O, N 3.600 Å; C, O, N . . . H 3.200 Å;

H . . . H 2.80 Å.

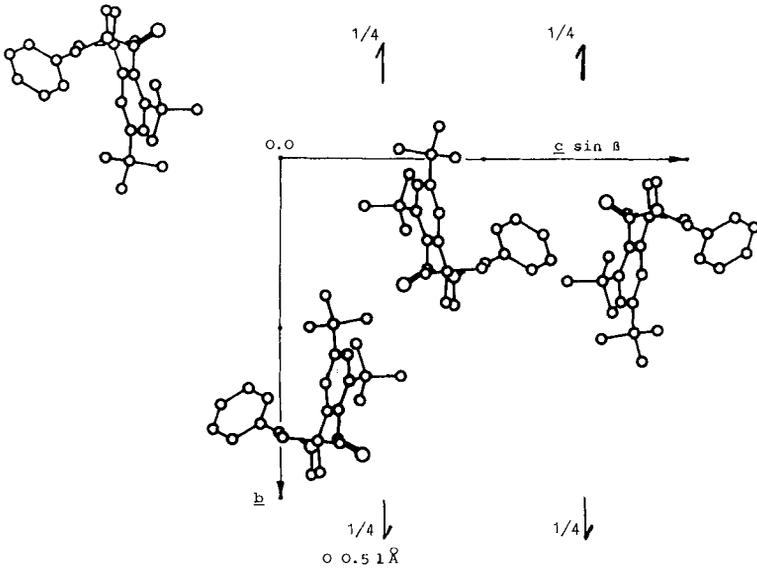
[C237/71, Tab. 12]

Kurze intermolekulare Kontakte (Tab. 12) treten nicht auf. Die Packungsdiagramme der Kristallstruktur zeigen die Abbild. 4—6.

## Diskussion

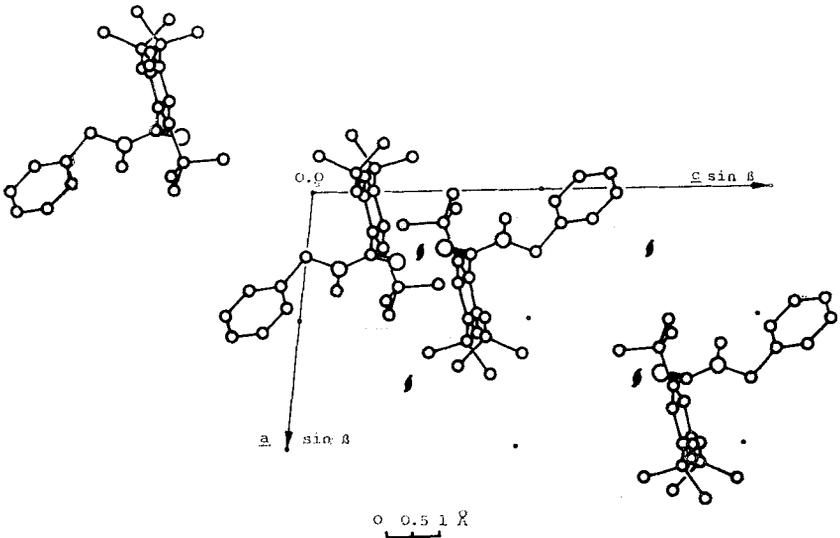
Die Konformationszuordnung von **1b**, die auf H-NMR-Spektren beruht, stimmt mit den Ergebnissen der Strukturanalyse überein.

Die hohen Temperaturfaktoren der Atome in den tert.-Butylgruppen und im N-Benzylrest konnten durch die R.B.M.-Analyse befriedigend erklärt werden. Die Position von Ring B verringert die Schwingungsamplitude des tert.-Butylrestes in Gruppe 4 und bedingt, daß die O=C—N-Gruppierung nicht genau senkrecht zur Ringebene steht. Die verglichen mit C 13 längeren Kontakte von O 14 und N 15 ermöglichen diesen Atomen eine bezogen auf Gruppe 1 zusätzliche Schwingung; diese erklärt die betreffenden Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Temperaturfaktoren.



[1 0 0] Packungsdiagramm von 1b. Die eingezeichneten Moleküle liegen bei  $(x, y, z)$ ,  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ ,  $(0.5+x, 0.5-y, 0.5+z)$ ,  $(0.5-x, 0.5+y, 0.5-z)$

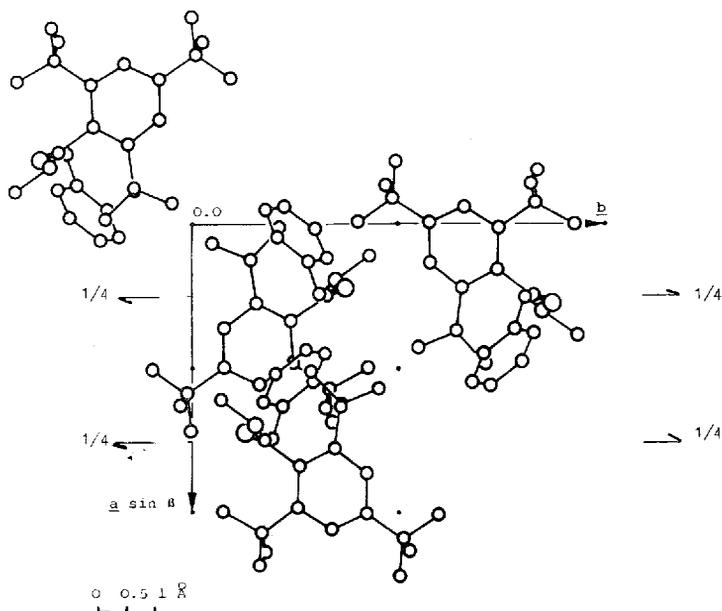
[C237/71.4]



[0 1 0] Packungsdiagramm von 1b. Die eingezeichneten Moleküle liegen bei  $(x, y, z)$ ,  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ ,  $(0.5+x, 0.5-y, 0.5+z)$ ,  $(0.5-x, 0.5+y, 0.5-z)$

[C237/71.5]

Die Molekülstruktur von **1** erlaubt interessante Vergleiche zwischen normalen und von sterischem Zwang beeinflussten Bindungsparametern. Der Overcrowding-Effekt in Ring A verlängert die Bindung zu den tert.-Butylresten in den *o*-Stellungen um



[0 0 1] Packungsdiagramm von 1b. Die eingezeichneten Moleküle liegen bei  $(x, y, z)$ ,  $(x, \bar{y}, z)$ ,  $(0.5+x, 0.5-\bar{y}, 0.5+z)$ ,  $(0.5-x, 0.5+y, 0.5-z)$  (0237/71.9)

0.025 Å gegenüber der Gruppe in *p*-Position und bewirkt eine Aufweitung sowohl der C 8–C 7–C 12-, C 12–C 24–C 25-Winkel als auch der C 11–C 8–C 7- und C 24–C 25–C 26-Werte. Dieser Effekt ist auch verantwortlich für die Verlängerung der aromatischen C 7–C 12- und C 12–C 24-Bindungen um 0.03 Å gegenüber einem akzeptierten röntgenographischen Wert von 1.390 Å und der signifikanten Abweichung der endocyclischen Bindungswinkel von 120° in Ring A. Die Verringerung des endocyclischen C 6–C 29-Abstandes gegenüber dem Mittelwert aus Ring B führen wir ebenfalls auf diesen Effekt zurück. Die Wechselwirkungen zwischen C 11 und C 13 wie C 26 und C 13 verkürzen die C 11–C 8- und C 26–C 25-Abstände verglichen mit den Durchschnitts-C–C-Bindungen in den tert.-Butylgruppen. Während die Abweichungen aus der aromatischen Ebene für C 7, C 8, C 12, C 13, C 24 und C 25 direkt auf den Overcrowding-Effekt zurückführbar sind, gehorchen die Auslenkungen der anderen Ringatome komplizierteren Regeln. Abweichungen dieser Art wurden ebenfalls in anderen sterisch gehinderten Systemen<sup>18)</sup> beobachtet.

Der durch Mesomerie stabilisierte O 14–C 13–N 15-Winkel von 122.1° wurde, verglichen mit anderen Amidien, nicht geändert. Die sterische Wechselwirkung zwischen C 12 und C 17 weitet dagegen den C 13–N 15–C 17-Winkel auf 123.8° und gleichzeitig den C 12–C 13–N 15-Winkel von akzeptierten 115° auf 117.3°. Die im Vergleich zur „normalen“ (1.54 Å) sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-Bindung langen Verknüpfungen in den drei tert.-Butylgruppen ermöglichen eine Normalisierung der Atomkontakte innerhalb dieser Gruppen. Die Verknüpfung der ersten tert.-Butylgruppe mit Ring A (C 4–C 5) ist mit

<sup>18)</sup> A. E. Jungk und G. M. J. Schmidt, Chem. Ber. **104**, 3272 (1971), vorstehend.

1.539 Å signifikant länger als der C 17—C 18-Abstand von 1.519 Å und der akzeptierte Wert von 1.524 Å<sup>11)</sup>. Auch hier ermöglicht die längere Bindung normale Kontaktlängen zwischen den tert.-Butylgruppen und Ring A. Es ist nicht klar, inwieweit auch andere Einflüsse, so z. B. der Induktionseffekt oder Hyperkonjugation, diese Bindung verändert haben.

Der Overcrowding-Effekt erzwingt ebenfalls die ungewöhnliche nahezu senkrechte Konformation der Amidgruppierung gegenüber Ring A und verhindert eine konjugative Wechselwirkung zwischen diesen zwei  $\pi$ -Systemen, wie sie in anderen ungesättigten Systemen nachgewiesen wurde<sup>19)</sup>. Der C 12—C 13-Abstand von 1.510 Å entspricht daher genau dem zweifachen Radius von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Die Ursache der Abweichung von C 13 aus der Ebene seiner drei Substituenten ist nicht klar. Beim Stickstoff, der sich mit 0.12 Å wesentlich deutlicher über seine Substituentenebene erhebt, begründen wir diese Abweichung mit dem „freien“ (mit O 14 in Mesomerie stehenden) Elektronenpaar, das den Hybridorbitalen vom Stickstoff tetraedrischen Charakter verleiht.

Die annähernd symmetrische Konformation der tert.-Butyl-Atome ist durch die Neigung der Protonen gekennzeichnet, die größtmögliche Anzahl kurzer Kontakte miteinander zu realisieren; wir vermuten, daß dieser Effekt auf anziehende van der Waals-Kräfte zwischen den Protonen zurückführbar ist.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. *H. A. Staab* für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse. Einer von uns (A.E.J.) bedankt sich bei der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium zur Durchführung dieser Arbeit am Weizmann Institute of Science in Rehovot, Israel. Herrn Dr. *D. Lauer* danken wir für die Überlassung von **1a** und **1b**.

<sup>19)</sup> *A. E. Jungk* und *G. M. J. Schmidt*, *J. chem. Soc. [London]* **B 1970**, 1427.