

Ernst Oeser und Leonore Schiele

Molekülstruktur von 4.5.6-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazin

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Fachbereich Physikalische Chemie und Chemische Technologie

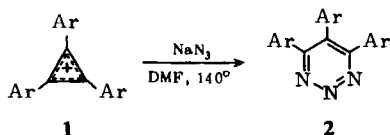
(Eingegangen am 16. Juni 1972)

Der Moleküleinbau von 4.5.6-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazin, $C_{24}H_{21}N_3O_3$, wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt ($R = 7.8\%$). An den N-Atomen des Triazinringes betragen die Bindungswinkel 120° bzw. 123° .

Molecular Structure of 4.5.6-Tris(*p*-methoxyphenyl)-1.2.3-triazine

The molecular shape of 4.5.6-Tris(*p*-methoxyphenyl)-1.2.3-triazine, $C_{24}H_{21}N_3O_3$, has been determined by X-ray crystal structure analysis ($R = 7.8\%$). It shows bond angles of 120° and 123° at the nitrogen atoms of the triazine-system.

Durch Umsetzung von Triarylcyclopropenylsalzen (1) mit Natriumazid in Dimethylformamid lassen sich die bislang nicht zugänglichen trisubstituierten vicinalen Triazine (2) darstellen¹⁾.



Die UV-Spektren der farblosen bis blaßgelben Reaktionsprodukte 2 zeigen eine langwellige Absorption bei etwa $320\text{ m}\mu$. Dies steht im Widerspruch zu quantenchemischen Rechnungen²⁾, die für vic. Triazine einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei wesentlich längeren Wellen, etwa $430\text{ m}\mu$, voraussagten und die somit erwarten ließen, daß die Verbindungen 2 stark farbig sein sollten.

Die ungewöhnliche Darstellungsmethode und das nicht erwartete UV-Spektrum ließen Zweifel an der richtigen strukturellen Zuordnung von 2 aufkommen. Da die Reaktionsprodukte 2 gut kristallisierte Verbindungen sind, haben wir die Molekülstruktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Gleichzeitig sollte durch eine solche Analyse ein Einblick in die Bindungsverhältnisse von vic. Triazinen gewonnen werden, über die bereits zahlreiche π -Elektronen-Näherungsrechnungen vorliegen³⁾.

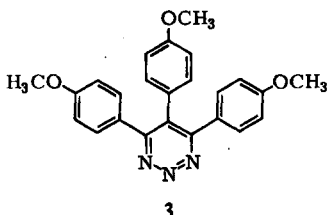
¹⁾ Siehe vorstehende Arbeit: H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter und H. Ohl, Chem. Ber. 105, 3695 (1972).

²⁾ A. Macoll, J. chem. Soc. [London] 1946, 670.

³⁾ G. W. Pukanic, D. R. Forshey, Br. J. D. Wegener und J. B. Greenshields, Theoret. chim. Acta [Berlin] 10, 940 (1968), dort weitere Literatur.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

4.5.6-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazin (3), $C_{24}H_{21}N_3O_3$, kristallisiert aus Äthanol mit 4 Molekülen pro Elementarzelle in der Raumgruppe $P2_1/c$; die Gitterkonstanten sind $a = 9.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 10.58 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 20.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $\beta = 90.1 \pm 0.1^\circ$.



Die Intensitäten von 3355 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten $h0l$ bis $h9l$ wurden auf einem lochstreifengesteuerten Weissenberg-Diffraktometer mit Zählrohraufsatz vermessen. Die verwendete Strahlung war $Cu_{K\alpha}$ (LiF-Kristallmonochromator); der maximale Zählerwinkel betrug 128° . Die Berechnung der Strukturamplituden aus den Rohdaten wurde ohne Berücksichtigung von Absorptionseinflüssen durchgeführt. Es ergaben sich 2537 Reflexe mit signifikant von Null verschiedener Intensität ($F \geq 2 \cdot \sigma_F$).

Die Bestimmung der Vorzeichen der 274 größten normalisierten Strukturaktoren ($E \geq 1.66$) führten wir mit dem Rechenprogramm MULTAN⁴⁾ durch. Wir ließen das Programm zusätzlich zu den 3 den Nullpunkt fixierenden Vorzeichen weitere 4 für den Startsatz auswählen und erhielten auf diese Weise 16 mögliche Vorzeichensätze, von denen derjenige mit der größten internen Konsistenz sich als der richtige erwies. (Ein Vorzeichen dieses Satzes war falsch bestimmt worden, wie ein Vergleich mit dem Endresultat ergab). In der mit diesem Vorzeichensatz berechneten E -Fouriersynthese konnten 26 der 30 gesuchten Atome lokalisiert werden. Die 4 übrigen wurden durch weitere Fouriersynthesen aufgefunden. Die Verfeinerung des Strukturmodelles unter Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) und Einbeziehung der Wasserstoffatome führten wir mit einer eigenen, speziell auf organische Strukturen mit vielen H-Atomen abgestimmten, rechenzeitsparenden Version des Programmes ORFLS⁵⁾ durch⁶⁾. Die Rechnungen ergaben einen R -Faktor von 7.8%. Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Resultate

Der räumliche Bau des Moleküls geht aus der Abbild. 1 hervor. Er ist charakterisiert durch 4 Ebenen, die aus je 6 Atomen gebildet werden. Die 3 Phenylringe sind um 37° (Ring 1: C4 \rightarrow C9), 68° (Ring 2: C11 \rightarrow C16) und 37° (Ring 3: C18 \rightarrow C23) gegenüber der Ebene des Triazinringes verdreht.

Die Atome der 3 isocyclischen Ringe zeigen nur geringe, innerhalb der Meßfehler liegende Abweichungen von den „besten“ Ebenen, die durch die jeweiligen 6 Atome

⁴⁾ P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, Acta crystallogr. [Copenhagen] A 27, 368 (1971).

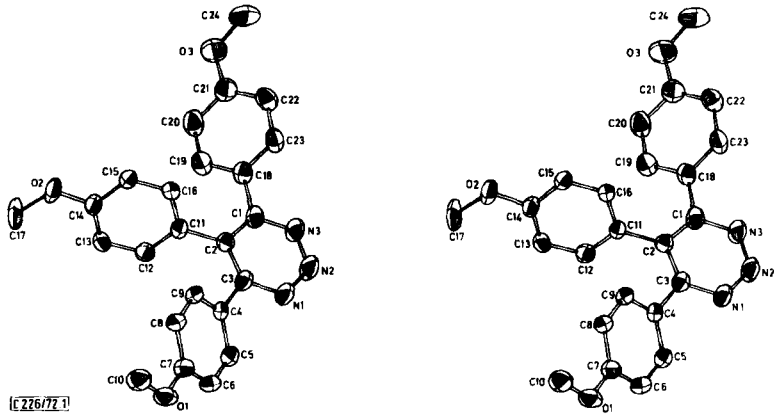
⁵⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a FORTRAN Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, National Laboratory, Oak Ridge 1962.

⁶⁾ E. Oeser, Chem. Ber. 105, 2351 (1972).

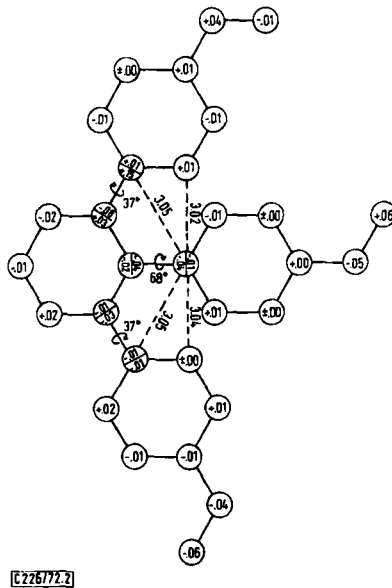
Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter für 3. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	X	Y	Z	Beta ₁₁	Beta ₂₂	Beta ₃₃	Beta ₁₂	Beta ₁₃	Beta ₂₃
C1	5054(4)	3302(3)	4417(2)	160(6)	104(4)	25(1)	8(4)	3(2)	12(2)
C2	4243(4)	3999(3)	3991(2)	122(6)	100(4)	22(1)	7(4)	1(2)	8(2)
C3	3005(4)	4537(3)	4240(2)	136(6)	105(3)	22(1)	13(4)	10(2)	4(2)
C4	2045(5)	5402(4)	3894(2)	124(7)	129(4)	17(1)	-2(5)	2(2)	1(2)
C5	597(5)	5387(4)	4014(2)	134(7)	159(5)	23(1)	-26(5)	8(3)	7(2)
C6	-280(5)	6229(5)	3717(2)	92(7)	167(6)	34(2)	-16(5)	4(3)	3(3)
C7	234(5)	7143(4)	3297(2)	113(7)	136(5)	29(1)	4(5)	0(3)	-5(2)
C8	1686(5)	7184(4)	3187(2)	104(6)	117(4)	26(1)	-3(4)	6(2)	1(2)
C9	2569(4)	6312(4)	3478(2)	102(6)	108(4)	24(1)	-3(4)	6(2)	0(2)
C10	-163(6)	8893(5)	2603(3)	161(9)	161(6)	44(2)	36(6)	-3(3)	13(3)
C11	4669(4)	4196(3)	3312(2)	117(5)	90(3)	18(1)	2(3)	4(2)	2(1)
C12	3900(4)	3641(3)	2825(2)	123(6)	98(3)	26(1)	-13(4)	0(2)	2(2)
O13	4251(5)	3838(4)	2184(2)	137(7)	129(5)	22(1)	-3(5)	-10(2)	-11(2)
O14	5399(5)	4582(4)	2044(2)	135(7)	120(5)	21(1)	9(5)	8(2)	-1(2)
O15	6208(4)	5147(3)	2330(2)	117(5)	113(4)	23(1)	-2(4)	7(2)	-2(2)
C16	5834(4)	4925(3)	3161(2)	103(5)	110(4)	20(1)	0(4)	0(2)	0(2)
C17	5117(7)	4250(5)	918(2)	338(13)	225(7)	15(1)	-30(8)	4(3)	-16(3)
C18	6416(5)	2683(4)	4269(2)	160(7)	92(4)	26(1)	11(5)	1(3)	8(2)
O19	6715(6)	2113(4)	3682(2)	191(9)	109(5)	31(2)	30(5)	10(3)	-7(2)
C20	7989(7)	1564(5)	3578(3)	241(11)	169(6)	30(2)	64(7)	8(4)	12(3)
O21	9045(6)	1579(5)	4044(3)	181(10)	144(6)	39(2)	46(6)	2(4)	2(3)
C22	8772(6)	2131(4)	4631(3)	182(9)	131(5)	34(2)	24(6)	-18(3)	3(2)
C23	7456(6)	2655(4)	4743(2)	192(9)	136(5)	24(1)	27(6)	-10(3)	0(2)
O24	11393(7)	1029(7)	4329(4)	148(10)	320(11)	73(3)	72(9)	3(5)	4(5)
N1	2595(4)	4294(4)	4853(2)	166(7)	170(5)	25(1)	9(5)	13(2)	18(2)
N2	3422(5)	3627(4)	5229(2)	205(8)	189(5)	28(1)	35(7)	17(3)	25(2)
N3	4631(5)	3150(4)	5035(2)	191(8)	178(5)	26(1)	32(5)	10(3)	29(2)
O1	-705(3)	7926(3)	3019(2)	116(5)	182(4)	42(1)	27(4)	-4(2)	15(2)
O2	5832(4)	4879(3)	1438(1)	213(6)	197(4)	19(1)	-12(4)	16(2)	-6(2)
O3	10299(5)	1047(4)	3885(2)	1957(7)	277(6)	51(2)	93(6)	1(3)	-12(3)

definiert sind (siehe Abbild. 2). Die Planarität des Triazinringes ist jedoch wegen der sterischen Wechselwirkungen mit den 3 raumerfüllenden, nachbarständigen Substituenten weit mehr gestört. In der Abbild. 2 sind einige intramolekulare Kontaktabstände eingezeichnet, die auf die Spannungen im Molekül hinweisen.



Abbild. 1. Stereoskopische Darstellung des Moleküls und seiner thermischen Schwingungen im Kristall. (Die Skalierung der Schwingungsellipsoide entspricht 30%)

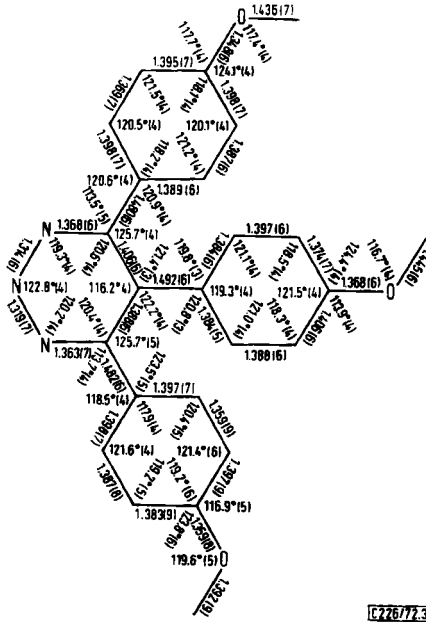


Abbild. 2. Abweichungen der Atome von den „besten“ Ebenen und einige intramolekulare Kontaktabstände in Å

Auch einige Bindungswinkel (siehe Abbild. 3) bestätigen diese Aussage: die Winkel am C1 bzw. C3 außerhalb des Triazinringes sind beträchtlich von 120° verschieden und tragen so zur Spannungsminderung bei.

Von besonderer Bedeutung sind die Abmessungen des Triazinringes: Aus der Abbild. 3 entnimmt man, daß er innerhalb der 2σ -Grenze die erwartete C_{2v} -Symmetrie besitzt.

Während die Bindungslängen etwa die gleichen Werte haben, wie sie für andere benzoide N-Heterocyclen gefunden wurden⁷⁾, zeigen die Bindungswinkel charakteristische Abweichungen. Die bisher gefundenen Winkel an den Stickstoffatomen sind alle deutlich kleiner als 120°. Wir finden dagegen im vic. Triazin Winkel von 120° bzw. 123° (siehe Abbild. 3).



Abbild. 3. Bindungslängen und -winkel für 3. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Unser Dank gilt vor allem Herrn Professor *Neunhoeffer*, Darmstadt, für die Anregung zu dieser Arbeit, die Substanzproben und für sein Interesse am weiteren Fortgang.

⁷⁾ *P. Coppens*, *Science* [Washington] **158**, 1577 (1967); *F. Bertinotti*, *G. Giacomello* und *A. M. Liquori*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **9**, 510 (1956); *P. J. Wheatley*, ebenda **10**, 182 (1957); **13**, 80 (1960).