

Röntgenographische Kristallstrukturbestimmung von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allyl-perchlorat

Ernst Oeser

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Fachgebiet Strukturforschung, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 26. Oktober 1973

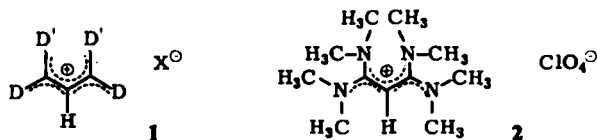
Die Struktur des Tetrakis(dimethylamino)allyl-Kations wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse seines ClO_4^- -Salzes bestimmt. Die sterischen und π -Elektronenwechselwirkungen innerhalb des Ions führen zu einer Aufweitung von Bindungswinkeln bis auf 125° und zu einer Verdrillung von 30° aus der ebenen Anordnung um sämtliche C–C- und C–N-Bindungen. Das Ion besitzt die Symmetrie C_2 .

Crystal Structure Determination of 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allyl Perchlorate by X-Ray Techniques

The structure of the tetrakis(dimethylamino)allyl cation has been determined by X-ray crystal structure analysis of its ClO_4^- -salt. Because of the steric and electronic interactions in the ion some bond angles show values up to 125° and all C–C- and C–N-bonds are twisted out of the plane by 30° . The ion shows C_2 symmetry.

Cyanine des Typs 1 zeigen in ihrer Reaktivität und ihrem spektroskopischen Verhalten einige bemerkenswerte Eigenschaften¹⁾. Zum besseren Verständnis der Reaktionsweise und der Elektronenstruktur²⁾ dieser Verbindungen haben wir die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse des Tetrakis(dimethylamino)allyl-perchlorates (2) durchgeführt.

2 kristallisiert aus Äthanol/Essigester monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind: $a = 14.09 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $b = 8.22 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 16.81 \pm 0.01 \text{ \AA}$ und $\beta = 121.5 \pm 0.1^\circ$.



Die Intensität von 2531 Reflexen ($h0l$ bis $h7l$) wurde mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer mit Zählrohraufsatz unter Anwendung der Äquiklinationsgeometrie vermessen. Die verwendete Strahlung war $\text{Cu}_{K\alpha}$ (ebener LiF -

¹⁾ H. G. Viehe und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **83**, 615 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 574 (1971); H. G. Viehe und Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* **85**, 581 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 566 (1973); R. Gompper und D. Lach, in Vorbereitung.

²⁾ H.-U. Wagner, *Chem. Ber.* **107**, 634 (1974), nachstehend.

Kristallmonochromator). Der maximale Zählerwinkel betrug 125° . Das Durchfahren der Reflexe geschah bei ruhendem Zähler (ω -Scan), wobei der Fahrbereich für die $h0l$ -Reflexe 2.5° betrug und für die höheren Schichten der Verbreiterung der Reflexe angepaßt wurde³⁾. Die Datenreduktion, bei der auch eine Absorptionskorrektur⁴⁾ durchgeführt wurde ($\mu = 22.2 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Cu}_{K\alpha}$), ergab 2061 Reflexe mit $F > 2\sigma_F$.

Die Vorzeichen der 201 größten normalisierten Strukturaktoren ($E > 1.76$) bestimmten wir mit Hilfe der Methode der gewichteten Tangensverfeinerung (FORTRAN-Programm MULTAN)⁵⁾.

Von 16 erzeugten Vorzeichensätzen erwies sich derjenige mit der besten internen Konsistenz als der richtige: Die zugehörige E -Fouriersynthese zeigte bis auf die 4 O-Atome des Perchlorat-Ions die Lagen aller Atome. Eine weitere Fouriersynthese, für deren Berechnung alle gemessenen Fourierkoeffizienten verwendet wurden, ergab ein vollständiges Strukturmodell.

Die Verfeinerung mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate kam bei einem R -Faktor von 0.156 zum Stillstand (isotrope Temperaturfaktoren für das Kation, anisotrope für das ClO_4 -Ion). Eine anschließend berechnete Differenz-Fouriersynthese sollte Aufschluß über die Lagen der Wasserstoffatome bringen. Leider ließen sich im Bereich aller Methylgruppen die H-Atome nicht eindeutig lokalisieren; nur das Wasserstoffatom am C10 war deutlich sichtbar. Die Verfeinerung wurde unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturschwingungen aller Nichtwasserstoffatome fortgesetzt, wobei vor jedem Zyklus die Lagen der H-Atome aus der Geometrie des C- und N-Gerüsts berechnet wurden. Die Rechnungen führten zu einem R -Faktor von 0.119. Der Versuch, die Ortsparameter der Wasserstoffatome ebenfalls zu verfeinern, ergab zwar einen besseren R -Wert von 0.104, führte aber nur für das H-Atom am C10 zu sinnvollen C-H-Bindungslängen und -winkeln.

Die etwas unbefriedigende Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturamplituden führen wir auf Kristallfehlordnungen und auf Rotationen im Bereich der Methylgruppen und des ClO_4 -Ions zurück (siehe die ungleichen Cl-O-Abstände und die sehr großen Temperaturfaktoren in den Tabellen 2 und 3. Ähnliche Ergebnisse finden sich auch in der Literatur⁶⁾).

Resultate

Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter aller Atome sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die aus diesen Werten berechneten Bindungswinkel und -längen lassen sich der Abb. 1 entnehmen. Diese enthält auch - in Klammern angegeben - die Torsionswinkel: z. B. sind für die Bindung N3-C9 zwei Werte eingetragen, die den Interplanarwinkeln entsprechen, welche durch die Atome C8, N3, C9, C10 bzw. C7, N3, C9, N4 definiert sind.

³⁾ H. C. Freeman, J. M. Guss, C. E. Nockolds, R. Page und A. Webster, Acta Crystallogr. A 26, 149 (1970).

⁴⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 10, 180 (1957).

⁵⁾ P. Main, M. M. Woolfson und D. Germain, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).

⁶⁾ Siehe z. B. J. Preuß, A. Gieren, K. Zechmeister, E. Daltrizzo, W. Hoppe und V. Zanker, Chem. Ber. 105, 203 (1972).

Tab. 1. Lageparameter für 2. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	X	Y	Z
C1	1156 (6)	1258 (11)	4405 (6)
C2	1009 (7)	3419 (12)	3322 (6)
C3	222 (7)	6013 (11)	4044 (6)
C4	1989 (8)	6954 (10)	5381 (7)
C5	4141 (7)	178 (12)	5807 (7)
C6	3873 (6)	2928 (13)	5114 (6)
C7	4740 (8)	1131 (11)	7704 (6)
C8	2898 (8)	1742 (11)	7458 (7)
C9	3292 (6)	2387 (9)	6219 (5)
C10	2492 (5)	3638 (9)	5917 (4)
C11	1710 (6)	4049 (9)	4976 (5)
N1	1275 (5)	2978 (8)	4276 (4)
N2	1332 (5)	5598 (7)	4773 (4)
N3	3614 (5)	1641 (7)	7051 (4)
N4	3789 (5)	1888 (8)	5761 (4)
O1	8410 (6)	2059 (10)	2657 (6)
O2	6659 (8)	2674 (15)	2181 (7)
O3	7038 (11)	2042 (13)	1101 (7)
O4	7617 (10)	4451 (11)	1862 (9)
Cl	7448 (2)	2868 (3)	1926 (2)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren für 2 gemäß der Formel $\exp[-(h^2 \cdot \beta_{11} + k^2 \cdot \beta_{22} + l^2 \cdot \beta_{33} + 2hk \cdot \beta_{12} + 2hl \cdot \beta_{13} + 2kl \cdot \beta_{23})]$ Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichungen angegeben

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C1	56 (7)	174 (18)	66 (6)	26 (8)	14 (5)	27 (8)
C2	52 (6)	305 (23)	37 (4)	1 (9)	12 (4)	6 (8)
C3	82 (8)	230 (20)	65 (6)	66 (10)	35 (6)	56 (9)
C4	142 (10)	85 (15)	84 (7)	0 (10)	60 (7)	8 (8)
C5	47 (6)	236 (21)	98 (7)	10 (9)	23 (6)	52 (10)
C6	47 (6)	382 (24)	49 (5)	8 (10)	30 (5)	4 (9)
C7	99 (9)	171 (18)	57 (6)	40 (10)	20 (6)	44 (8)
C8	113 (9)	235 (21)	71 (6)	30 (10)	62 (7)	64 (9)
C9	60 (6)	89 (13)	38 (4)	8 (7)	20 (4)	2 (5)
C10	39 (5)	126 (13)	28 (4)	9 (6)	13 (4)	9 (5)
C11	58 (6)	120 (15)	48 (4)	6 (7)	38 (4)	10 (6)
N1	55 (5)	143 (13)	37 (3)	10 (6)	16 (3)	4 (5)
N2	62 (5)	113 (12)	44 (4)	7 (6)	25 (4)	12 (5)
N3	65 (5)	149 (13)	46 (4)	28 (6)	25 (4)	29 (5)
N4	47 (5)	160 (13)	49 (4)	10 (6)	25 (4)	5 (5)
O1	101 (6)	370 (20)	123 (7)	27 (10)	22 (6)	45 (10)
O2	173 (10)	736 (35)	166 (9)	101 (17)	124 (9)	75 (16)
O3	413 (20)	457 (27)	103 (7)	116 (19)	110 (11)	23 (12)
O4	311 (17)	220 (20)	206 (12)	80 (14)	29 (12)	43 (12)
Cl	62 (2)	159 (4)	57 (1)	4 (2)	31 (1)	5 (2)

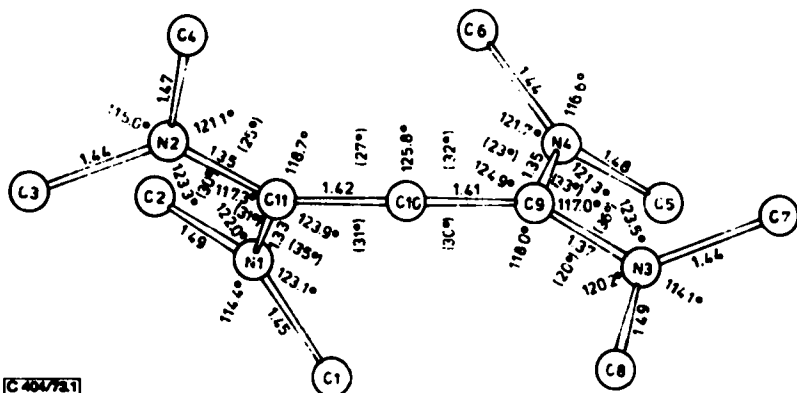


Abb. 1. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel des Kations. Die Standardabweichungen betragen etwa 0.01 Å bzw. 0.8°

Wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen den Dimethylaminogruppen kann das Kation nicht eine ebene Gestalt annehmen, die der besten Überlappung der p-Orbitale entspräche. Der räumliche Bau des Kations läßt sich aus Abb. 2

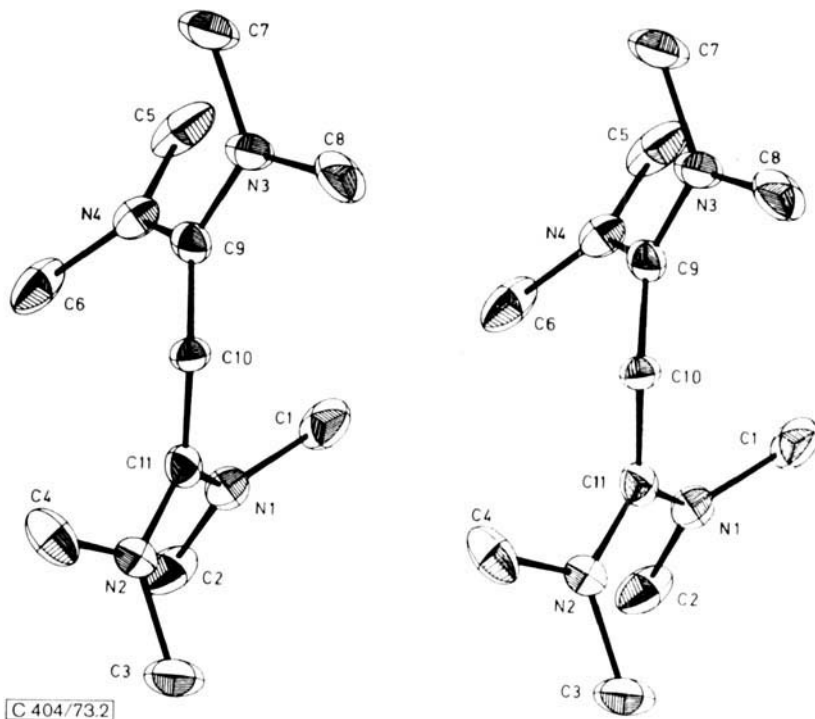


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung des Kations mit seinen anisotropen Schwingungszuständen. Die Skalierung der Schwingungsellipsoide entspricht 30% Wahrscheinlichkeit

erkennen, die eine Projektion entlang der C10–HC10-Bindung darstellt. Die Symmetrie des Ions ist angenähert C_2 , Abweichungen hiervon (siehe z. B. die Torsionswinkel in Abb. 1) sind wohl auf die Packung der Ionen im Kristall zurückzuführen. Die unterschiedlichen Umgebungen der Dimethylaminogruppen und die kürzesten Abstände (H-Atome wurden nicht berücksichtigt) zwischen benachbarten Ionen sind in Abb. 3 dargestellt (siehe auch Tab. 5b).

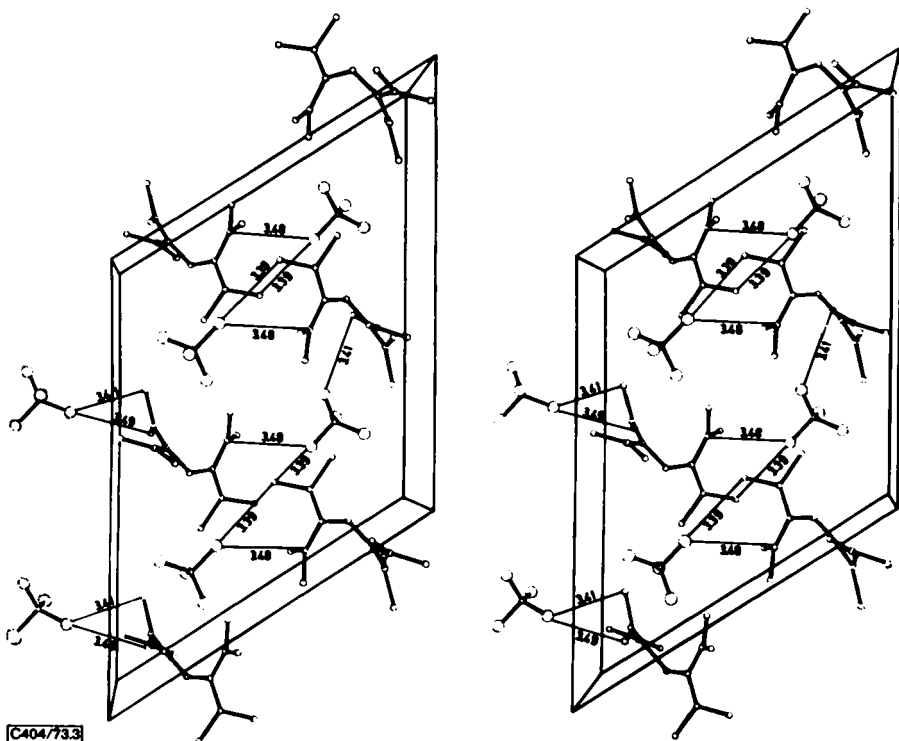


Abb. 3. Anordnung der Ionen im Kristallgitter und ihre Kontaktabstände $\leq 3.5 \text{ \AA}$

Ein Kompromiß zwischen möglichst großer p-Elektronenüberlappung und sterischer Wechselwirkung wird im Kation durch folgende Effekte realisiert:

- Verdrillung sämtlicher C–C- und C–N-Bindungen aus der ebenen Anordnung um nahezu den gleichen Betrag von 30° (siehe Tab. 4)
- Aufweitung der Bindungswinkel (N1, C11, C10), (C11, C10, C9) ∇ und (C10, C9, N4) auf etwa 125° .

Das Resultat ist eine Anordnung, in der jeweils zwei der vier Dimethylaminogruppen symmetrieäquivalent sind. Wir können unterscheiden zwischen „äußeren“ (N2, N3 „*cis*-ständig“ zum H-Atom am C10) und „inneren“ (N1, N4 „*trans*-ständig“ zu H an C10) Dimethylaminogruppen.

Die sterische Beeinflussung zwischen allen Dimethylaminogruppen erkennt man aus den intramolekularen Kontaktabständen der Tab. 5a. Hieraus und aus Abb. 2

wird deutlich, daß die freie Drehbarkeit um die C–N-Bindungen aus sterischen Gründen für die inneren Dimethylaminogruppen stärker behindert wird als für die äußeren. Das ist in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum der Lösung von **2** in CD₂Cl₂, das bei Raumtemperatur nur ein Signal für alle CH₃-Gruppen zeigt (freie Drehbarkeit um alle C–N-Bindungen), bei –55°C aber eine Aufspaltung im Verhältnis 2:1:1 aufweist (freie Drehbarkeit bleibt nur um die Bindungen C11–N2 und C9–N3 erhalten).

Die Äquivalenz der Aussagen über die sterischen Wechselwirkungen im Kation – auf der einen Seite aus NMR-Messungen der Lösung gewonnen, auf der anderen Seite aus der Molekülgeometrie der Röntgenstrukturanalyse berechnet – stützt die Behauptung, daß das Kation in Lösung eine ähnliche Struktur haben müsse, wie sie aus der Kristallstrukturbestimmung gefunden wurde.

Tab. 3. Geometrie des ClO₄⁻-Ions. Standardabweichungen 0.01 Å bzw. 0.9°

Bindungslängen		Bindungswinkel	
Cl – O1	1.43 Å	O1 – Cl – O2	103°
– O2	1.39	O1 – Cl – O3	110°
– O3	1.37	O1 – Cl – O4	113°
– O4	1.34	O2 – Cl – O3	106°
		O2 – Cl – O4	110°
		O3 – Cl – O4	113°

Tab. 4. Winkel zwischen einigen Ebenen im Kation

(C10, C11, N1, N2) – (C9, C10, C11)	29°	(C9, C10, N3, N4) – (C9, C10, C11)	31°
– (C1, C2, C11, N1)	33°	– (C5, C6, C9, N4)	28°
– (C3, C4, C11, N2)	28°	– (C7, C8, C9, N3)	28°

Tab. 5. Intramolekulare und intermolekulare Abstände

<i>a) intramolekulare Kontaktabstände</i>			
C1 ··· C9	3.10 Å	C6 ··· C11	3.07 Å
···· C10	2.97	···· C10	2.95
···· N4	3.22	···· N1	3.16
C2 ··· C3	2.94	C5 ··· C7	2.94
···· N2	2.86	···· N3	2.83
C3 ··· C2	2.94	C7 ··· C5	2.94
···· N1	2.82	···· N4	2.88
C4 ··· C10	2.84	C8 ··· C10	2.81
<i>b) intermolekulare Abstände ≤ 3.5 Å</i>			
O1 ··· C1	3.49 Å	O2 ··· C7	3.39 Å
···· C2	3.41	···· N4	3.48
O3 ··· C4	3.41		

Die Bindungslängen lassen die durch die Verdrillung von 30° nur leicht gestörte vollständige Konjugation des π -Elektronensystems erkennen. Analogien für die C—C-Abstände findet man bei *Wheatley*⁷⁾. Die Geometrie der Dimethylamino-gruppen stimmt mit den Werten überein, die *de Boer et al.*⁸⁾ für solche Gruppen in einem ähnlichen elektronischen Zustand gefunden haben. Die Abweichungen der N-Atome aus den Ebenen, die durch die jeweiligen 3 Nachbaratome gebildet werden, betragen für N1 0.05 Å, N2 0.06 Å, N3 0.12 Å und N4 0.06 Å; *de Boer et al.*⁸⁾ finden 0.095 Å.

⁷⁾ *P. J. Wheatley*, J. Chem. Soc. **1959**, 3245 und 4096.

⁸⁾ *J. L. de Boer, A. Vos und K. Huml*, Acta Crystallogr. **B 24**, 542 (1968).