

Kristallstruktur des *N*-Nitrosodimethylamins

Bernt Krebs* und Jürgen Mandt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60*)

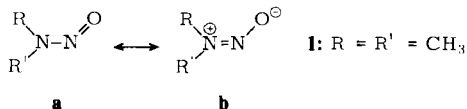
Eingegangen am 27. September 1974

Die Struktur des festen *N*-Nitrosodimethylamins bei -130°C wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das Molekül ist im Kristall exakt planar. Die Bindungslängen bei -130°C sind: N–N 1.320(6), N–O 1.260(6), C–N 1.461(7) und 1.465(7) Å. Senkrecht zu den Molekülebenen verlaufende intermolekulare π -Wechselwirkungen stabilisieren einen höheren Anteil der polaren Struktur $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{O}$ am Bindungszustand gegenüber dem freien Molekül der Gasphase.

Crystal Structure of *N*-Nitrosodimethylamine

The crystal structure of the title compound has been determined from single crystal low temperature X-ray counter data collected at -130°C . Bond lengths in the exactly planar molecule were found to be N–N 1.320 (6), N–O 1.260 (6), C–N 1.461 (7) and 1.465 (7) Å. The bonding in the molecule is significantly closer to the polar structure $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{O}$ compared to the free molecule in the gas phase, this being stabilised by intermolecular π interactions perpendicular to the planes of the molecules.

Die Bindungsverhältnisse in Nitrosaminen sind von besonderem Interesse, da in dieser Verbindungsklasse die (substituierte) Aminogruppe als starker Elektronendonator in unmittelbarer Nachbarschaft zur stark elektronenziehenden Nitrosogruppe steht. Die dadurch mögliche intramolekulare Ladungsverschiebung ist bestimmend für ihr chemisches



Verhalten und, soweit bisher Daten vorliegen, für die Details ihres strukturellen Aufbaus. Am Beispiel des *N*-Nitrosodimethylamins (1), dessen Schwingungsspektrum von Rademacher und Lüttke¹⁾ vollständig analysiert worden ist, konnte eine starke Abhängigkeit der im NNO-System lokalisierten Valenzschwingungen vom Aggregat- und Lösungszustand beobachtet werden. Für die kristalline Substanz wurde im Gegensatz zur gas-

*) Gegenwärtige Anschrift: Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, D-4800 Bielefeld, Postfach 8640.

¹⁾ P. Rademacher und W. Lüttke, Spectrochim. Acta 27A, 715 (1971).

förmigen eine besonders stark polare Struktur postuliert. Während die Struktur von **I** in der Gasphase durch Elektronenbeugung bestimmt worden ist^{2,3,3a)}, ist nichts über die Struktur einfacher Nitrosamine im festen Zustand und die Art ihrer intermolekularen Wechselwirkungen bekannt. In der ersten einer Reihe von Strukturuntersuchungen an Donator-Acceptor-Molekülen im kristallinen Zustand haben wir deshalb die Kristallstruktur des *N*-Nitrosodimethylamins (**I**) bestimmt, über die im folgenden berichtet wird.

Experimentelles, Gitterkonstanten, Raumgruppe

N-Nitrosodimethylamin (**I**) wurde durch Reaktion von Dimethylamin mit salpetriger Säure dargestellt⁴⁾ und durch Kolonnendestillation bei Normaldruck (Sdp. 149–150°C) gereinigt^{*)}. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Substanz (–28°C) mußten alle Messungen unter Kühlung vorgenommen werden. Als Meßtemperatur wurde –130°C gewählt.

Die Einkristalle wurden direkt in der jeweiligen Röntgenkamera gezüchtet. In einem etwa 0.8 mm hoch mit Substanz gefüllten, auf dem Goniometerkopf zentrierten, leicht spitz ausgezogenen Markröhrchen von 0.3 mm Durchmesser konnten durch vorsichtiges Zonenschmelzen aus Keimen in der Spitze des Röhrchens geeignete Einkristalle erzeugt werden. Die Qualität der Einkristalle hing dabei außerordentlich stark von der vollkommenen Reinheit der Substanz ab, so daß sie im Laufe der Untersuchungen mehrfach neu fraktioniert werden mußte. Zum Aufschmelzen der Substanz diente ein Strahl warmer Luft (Ø 0.2 mm), zu dessen Führung eine Vorrichtung in der Halterung des Röntgen-Primärstrahlkollimators diente. Die Kühlung erfolgte mit einer Anlage der Firma Nonius. Wie Vorversuche zeigten, konnte damit am Ort des Kristalls eine Konstanz von ±2°C bei einer Solltemperatur von –130°C erreicht werden.

Precession- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergaben für **I** eine orthorhombische Elementarzelle mit den später durch Diffraktometermessungen verfeinerten Gitterkonstanten (bei –130°C):

$$\begin{aligned} a &= 5.959 \pm 0.006 \text{ \AA} \\ b &= 6.630 \pm 0.010 \text{ \AA} \\ c &= 10.311 \pm 0.008 \text{ \AA} \\ V &= 407.4 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Mit $Z = 4$ Molekülen/Elementarzelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von $1.208 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, die beim Vergleich mit der Dichte der flüssigen Substanz bei Raumtemperatur ($1.0059 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 20°C⁵⁾) eine besonders starke strukturbedingte Dichteerhöhung (vgl. unten) beim Phasenübergang flüssig-fest anzeigt. Die wegen ausgeprägter Überstruktureffekte zunächst schwierig zu erkennenden systematischen Auslöschungen ($0kl$ mit $k + l \neq 2n$, $hk0$ mit $h \neq 2n$) ließen als mögliche Raumgruppe $Pn2_1a - C_{2v}^9$ oder $Pnma - D_{2h}^{16}$ zu. Durch einen Statistiktest und durch das Ergebnis der Strukturbestimmung, die auch Verfeinerungsversuche in $Pn2_1a$ einschloß, erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe ($Pnma$) als richtig.

*) Eine Probe der Substanz wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. *P. Rademacher*, Münster, zur Verfügung gestellt.

²⁾ *P. Rademacher, R. Stølevik und W. Lüttke*, *Angew. Chem.* **80**, 842 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 806 (1968).

³⁾ *P. Rademacher und R. Stølevik*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 660 (1969). – ^{3a)} Eine vollständige Strukturbestimmung aus Mikrowellenspektren befindet sich bei *A. Guarnieri* und Mitarbb. in Arbeit; vgl. *F. Scappini, A. Guarnieri und H. Dreizler*, *Z. Naturforsch.* **27A**, 1329 (1972); *A. Guarnieri*, III. European Microwave Spectroscopy Conference, Venedig, Juli 1974.

⁴⁾ *Org. Syn., Coll. Vol. II*, 211 (1961).

⁵⁾ *W. E. S. Turner und E. W. Merry*, *J. Chem. Soc.* **97**, 2069 (1910).

Zur Strukturbestimmung wurden auf einem lochstreifengesteuerten Zweikreisdiffraktometer mit equi-inclination-Weissenberg-Geometrie (STADI 2 der Firma Stoe) 370 symmetrieunabhängige Reflexe mit Mo-K α -Strahlung (Kristallmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) im Bereich $\sin \Theta / \lambda < 0.60 \text{ \AA}^{-1}$ an einem zylindrischen ($\varnothing 0.30 \text{ mm}$) ca. 0.6 mm langen Einkristall gemessen. Als Drehachse ergab sich stets die als Wachstumsrichtung der Einkristalle parallel zur Markröhrchen-Achse liegende kristallographische *b*-Achse. Erfasst wurden die Daten der 0. bis 6. Schichtlinie. Die Daten wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen und durch eine Wilson-Statistik zu Struktur Faktoren reduziert. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden.

Strukturbestimmung

Die Struktur konnte auf der Basis der dreidimensionalen Patterson-Synthese gelöst werden⁶⁾, wobei sich wegen der in Projektion parallel *b* ausgeprägten hexagonalen Pseudosymmetrie (vgl. Abb. 1) zunächst Schwierigkeiten ergaben. Die Metrik der Zelle (die halbe Flächendiagonale der *ac*-Ebene entspricht mit 5.955 \AA sehr genau der Gitterkonstante *b*) führt z. B. zu einer fast perfekten hexagonalen Anordnung der in ihrer Intensität weit herausragenden Reflexe 002, 00 $\bar{2}$, 101, $\bar{1}01$, 10 $\bar{1}$ und $\bar{1}0\bar{1}$.

Die Verfeinerung, zunächst mit isotropen, später mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, O und N, konvergierte zu folgenden abschließenden *R*-Faktoren für alle Reflexe, einschließlich der unbeobachteten: $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.088$, $R_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.083$. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Daten mit $I < 2\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt ($w = 0$). Die atomaren Streufaktoren wurden den International Tables⁷⁾ (für C, O und N) bzw. der Arbeit von Stewart et al.⁸⁾ (für H) entnommen. Die Positionen der Wasserstoffatome H(3) und H(4) konnten eindeutig der Differenz-Fourier-Synthese nach Abschluß der isotropen Verfeinerung entnommen werden; für H(1) und H(2) wurden nur stark verbreiterte und diffuse Differenzmaxima beobachtet, die in Übereinstimmung mit Abstandsüberlegungen (vgl. Diskussion) auf eine Fehlordnung der C(1)-Methylgruppe über zwei stabile, symmetrisch zur Spiegelebene liegende Anordnungen hindeuten. Da die Qualität der Daten für eine saubere Verfeinerung ihrer Parameter nicht ausreichte, wurden die H-Atome in den abschließenden Zyklen mit festen idealisierten Koordinaten (C-H-Abstand auf 0.96 \AA fixiert⁹⁾, für H(1) und H(2) Mittelwert der beiden fehlgeordneten Lagen) und konstanten *B*-Werten berücksichtigt.

In Tab. 1 und 2 sind die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter zusammengefaßt. Die vollständige Liste der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren kann von den Autoren angefordert werden.

⁶⁾ Alle Rechnungen wurden auf der PDP 10-Anlage der Universität Kiel ausgeführt, wobei u. a. modifizierte Versionen der Programme ORFLS von W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, FORDAP von A. Zalkin und ORTEP von C. K. Johnson verwendet wurden.

⁷⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1968.

⁸⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3275 (1965).

⁹⁾ M. R. Churchill, Inorg. Chem. **12**, 1213 (1973).

Tab. 1. Atomkoordinaten und *B*-Werte der isotropen Temperaturfaktoren^{a)}

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]	Punktlage
C(1)	0.2175(9)	0.25	0.3773(4)	1.28(15)	4c
C(2)	0.2879(10)	0.25	0.6198(5)	1.80(16)	4c
O	-0.2103(6)	0.25	0.4385(4)	2.44(14)	4c
N(1)	0.1317(6)	0.25	0.5101(3)	0.91(13)	4c
N(2)	-0.0849(7)	0.25	0.5369(4)	1.81(14)	4c
H(1)	0.378	0.25	0.379	(2.0)	4c
H(2)	0.165	0.132	0.332	(2.0)	8d
H(3)	0.205	0.25	0.699	(4.0)	4c
H(4)	0.380	0.132	0.616	(4.0)	8d

^{a)} Ziffern in Klammern hier und in den folgenden Tabellen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle. *B*-Werte vor Beginn der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die H-Parameter wurden nicht verfeinert (vgl. Text).

Tab. 2. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren^{a)}

	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₃
C(1)	0.0274(30)	0.0233(36)	0.0081(20)	0.0066(21)
C(2)	0.0333(32)	0.0194(36)	0.0163(22)	-0.0116(21)
O	0.0136(19)	0.0313(28)	0.0423(21)	-0.0038(17)
N(1)	0.0117(18)	0.0131(27)	0.0094(17)	0.0025(16)
N(2)	0.0197(24)	0.0156(30)	0.0278(23)	0.0086(19)

^{a)} Hier verwendete Definition der anisotropen Temperaturfaktoren (*U* in Å²):
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2} + U_{22}b^{*2} + 2U_{12}a^*b^* + 2U_{13}a^*c^* + 2U_{23}b^*c^*)]$. Aus Symmetriegründen ist hier $U_{12} = U_{23} = 0$.

Tab. 3. Interatomare Abstände und Valenzwinkel von 1

<i>intramolekular</i>			
C(1)–N(1)	1.461(7) Å	C(1)–N(1)–C(2)	120.0(4)°
C(2)–N(1)	1.465(7)	C(1)–N(1)–N(2)	122.6(4)
N(1)–N(2)	1.320(6)	C(2)–N(1)–N(2)	117.4(4)
N(2)–O	1.260(6)	N(1)–N(2)–O	114.3(3)
	C(1)⋯C(2)	2.535(7) Å	
	C(1)⋯N(2)	2.440(7)	
	C(1)⋯O	2.626(7)	
	C(2)⋯N(2)	2.380(7)	
	N(1)⋯O	2.167(6)	
<i>intermolekular</i> ^{a)}			
	N(1)⋯N(2 ^I)	3.362(2) Å	
	N(1)⋯N(2 ^{II})	3.362(2)	
	N(1)⋯O ^I	3.390(2)	
	N(1)⋯O ^{II}	3.390(2)	

^{a)} Die römischen Zahlen bezeichnen folgende Transformationen der Parameter aus Tab. 1:
 I: $-x, y + \frac{1}{2}, 1 - z$; II: $-x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$.

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Kristallstruktur des *N*-Nitrosodimethylamins als Projektion parallel zur *b*-Achse. Das Molekülgerüst ist exakt planar; alle C-, O- und N-Atome liegen auf den Spiegelebenen bei $y = 0.25$ und 0.75 . Die Methylgruppen sind in Abb. 1 willkürlich geringfügig aus der zur Spiegelebene symmetrischen Lage gedreht, um alle H-Atome sichtbar zu machen. In Tab. 3 sind die Bindungsparameter des Moleküls zusammen mit einigen wichtigen intermolekularen Atomabständen angegeben. Während der beiden C–N-Bindungslängen praktisch exakt den Erfahrungswerten für ideale C(sp³)–N-Einfachbindungen entsprechen^{10, 11}, zeigt sowohl die N–N- als auch die N–O-Bindung entsprechend der Beteiligung beider Grenzstrukturen **1a** und **1b** eine deutliche Verkürzung gegenüber den Einfachbindungswerten (zu erwartende Bindungslängen ohne π -Anteile: ca. 1.45 Å für N–N, ca. 1.39–1.41 Å für N–O; Erwartungswerte für Doppelbindungen: ca. 1.22–1.24 Å für N=N, ca. 1.16–1.20 Å für N=O, vgl. z. B.^{10, 11}). Die leichte, aber signifikante Abweichung der Bindungswinkel um N(1) von der idealen sp²-Geometrie ist wahrscheinlich überwiegend durch intramolekulare Abstoßung zwischen C(1)-Methylgruppe und O zurückzuführen.

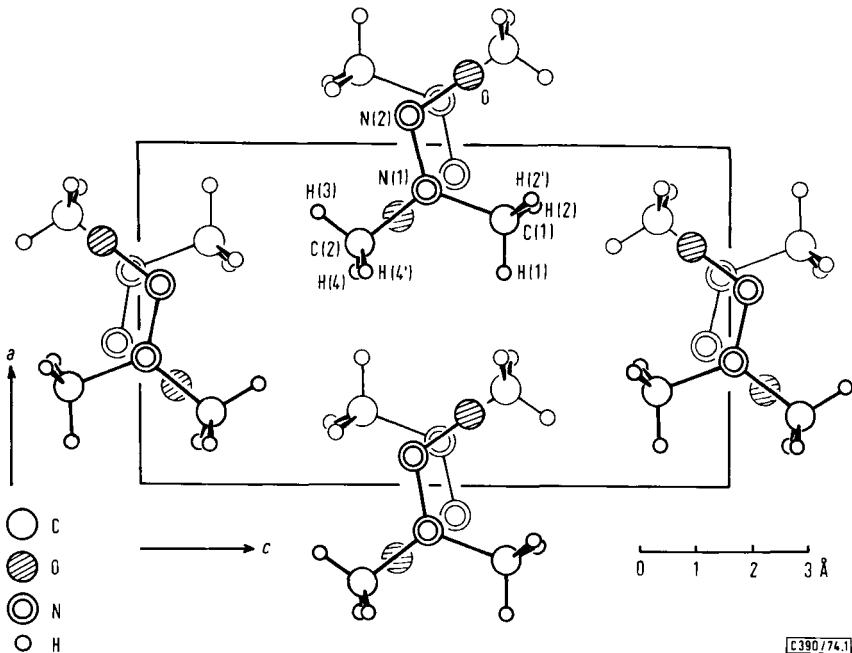


Abb. 1. Kristallstruktur des *N*-Nitrosodimethylamins (1): Projektion der Elementarzelle parallel zur *b*-Achse

¹⁰⁾ Vgl. z. B. die Zusammenfassung von Literaturwerten bei L. E. Sutton (Ed.), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958; Suppl. 1965.

¹¹⁾ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

Abb. 2 zeigt den Vergleich der Bindungslängen und -winkel mit den von *Rademacher, Stølevik* und *Lüttke*^{2, 3)} durch Elektronenbeugung am freien Molekül der Gasphase ermittelten Werten. Mit den Vorbehalten, unter denen Kristallstrukturdaten und Elektronenbeugungsdaten im Detail direkt verglichen werden können, lassen sich folgende

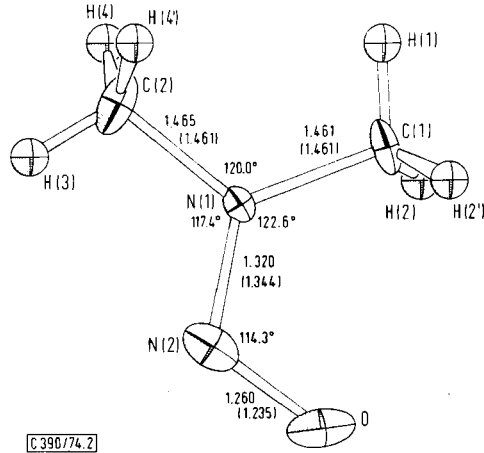


Abb. 2. *N*-Nitrosodimethylamin-Molekül mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit), Bindungslängen und -winkeln. In Klammern zum Vergleich: Aus Elektronenbeugungsmessungen ermittelte Werte für das freie Molekül in der Gasphase^{2, 3)}

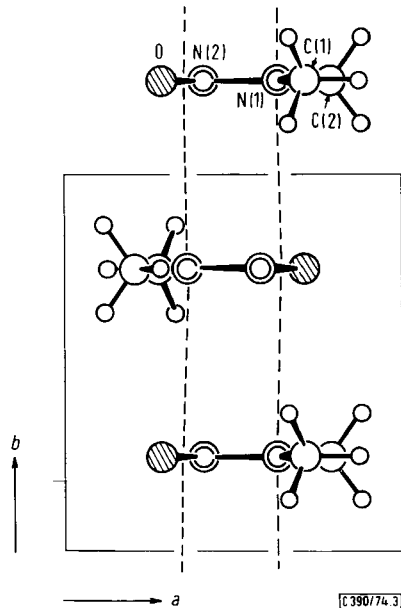


Abb. 3. Stapelung der planaren Moleküle in Richtung der *b*-Achse: Projektion parallel *c*; die Molekülebenen liegen senkrecht zur Papirebene

aufschlußreichen Unterschiede feststellen: Während die Molekülgeometrie im ganzen (Planarität, Konformation der Methylgruppen) im festen Zustand bemerkenswert ungestört bleibt, ist eine signifikante Erhöhung des Bindungsgrades der N–N-Bindung und eine entsprechende Erniedrigung des N–O-Bindungsgrades gegenüber dem Zustand in der Gasphase zu beobachten. Diese Änderung entspricht einer deutlichen Erhöhung des Anteils der polaren Grenzstruktur **1b** am Bindungszustand des Moleküls, also eine Erhöhung des Ladungsflusses zur elektronenanziehenden Nitrosogruppe¹²⁾. Wie die Packung der Moleküle in der Kristallstruktur zeigt (Abb. 1), liegt in den bei $x = 0, z = 0.5$ und $x = 0.5, z = 0$ zentrierten Molekülstapeln jedes der (formal positiven) Amino-Stickstoffatome N(1) in *b*-Richtung exakt unter bzw. über den (formal negativen) Nitrosogruppen der beiden benachbarten Moleküle. Das legt den Schluß nahe, daß eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen polaren Bereichen der NNO- π -Elektronensysteme benachbarter Moleküle bestimmend ist für die Stabilisierung der relativ polaren Struktur. In Abb. 3, die die Projektion der Hälfte einer Elementarzelle exakt parallel zu den Molekülebenen zeigt, ist diese in unendlichen Ketten senkrecht zu den Molekülebenen durch den Kristall verlaufende Wechselwirkung gestrichelt angedeutet.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse erklärt damit im Vergleich mit der Struktur des Moleküls in der Gasphase^{2,3)} (Abb. 2) sehr gut die schwingungsspektroskopischen Befunde von Rademacher und Lüttke¹¹⁾: Die starke Frequenzerniedrigung der im wesentlichen als NO-Valenzschwingung zu beschreibenden Schwingung ω_1 beim Übergang von der Gasphase in den Festkörper (von 1487 nach 1433 cm^{-1}) und eine entsprechende Frequenzerhöhung von ω_4 , die überwiegend den Charakter einer NN-Valenzschwingung hat (von 1015 auf 1066 cm^{-1})¹⁾, läßt sich durch die beschriebene Wechselwirkung und die damit verknüpfte Erhöhung des Anteils der polaren Grenzstruktur **1b** deuten. Obwohl bisher nur sehr wenig Vergleichsmaterial vorliegt, ist dieser hier an einem speziellen Beispiel nachgewiesene Effekt der Maximierung der intramolekularen Ladungstrennung im festen Zustand gegenüber dem freien Molekül der Gasphase¹³⁾ sicherlich eine allgemeine Erscheinung in der Verbindungsklasse der Nitrosamine; die Stabilisierung geschieht durch intermolekulare π -Wechselwirkungen, die im Grenzfall als (dimere, oligomere oder polymere) Charge-Transfer-Komplexe zu beschreiben sind. Der Abstand der Molekülebenen in der *N*-Nitrosodimethylamin-Struktur (3.315 Å) entspricht dabei gut dem in Charge-Transfer-Komplexen aromatischer Moleküle beobachteten, gegenüber dem van der Waals-Abstand (3.4–3.6 Å) etwas verkürzten Wert von ca. 3.3 Å (vgl. z. B. l. c.¹⁴⁾). Die bevorzugte Wachstumsrichtung der Einkristalle von **1** und die starke Dichteerhöhung beim Übergang flüssig-fest lassen sich durch die Assoziation der Moleküle plausibel erklären.

Die wenigen bisher bekannten Kristallstrukturen nitrosamin-verwandter Verbindungen zeigen nur wenig Hinweise auf ähnliche intermolekulare Wechselwirkungen. Im *cis*-Azomethandioxid („*cis*-Di-nitrosomethan“) $(\text{CH}_3\text{NO})_2$ ¹⁵⁾ stehen etwa parallel liegende

¹²⁾ Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine kürzlich erschienene ¹⁵N-NQR-Untersuchung: E. G. Sauer und T. Oja, J. Chem. Phys. **58**, 2710 (1973).

¹³⁾ Wie die Schwingungsspektren zeigen¹⁾, deutet sich dieser Effekt im Fall des *N*-Nitrosodimethylamins auch schon in der flüssigen Phase und in polaren Lösungsmitteln an.

¹⁴⁾ O. Tillberg und R. Norrestam, Acta Crystallogr. **B28**, 890 (1972).

¹⁵⁾ G. Germain, P. Piret und M. van Meerssche, Acta Crystallogr. **16**, 109 (1963).

planare Moleküle mit N–O-Abständen von 3.21 und 3.28 Å in Zweierpaaren über die π -Systeme ihrer ONNO-Gruppierungen in Kontakt.

Der Vergleich der Bindungsabstände im NNO-System von **1** mit ähnlichen Verbindungen zeigt: Die ohnehin schon stärkere Acceptorwirkung der Nitrosogruppe des gasförmigen **1** (N–N-Abstand 1.344 Å) im Vergleich zu den Nitrogruppen im Nitramid¹⁶⁾ (1.427 Å) und zum *N*-Nitrodimethylamin¹⁷⁾ (1.382 Å) wird im vorliegenden Fall noch verstärkt (1.320 Å). Im (*N*-Nitrosodimethylamin)kupfer(II)-chlorid (CH₃)₂NNO·CuCl₂¹⁸⁾, in dem **1** im wesentlichen über das Sauerstoffatom an Cu koordiniert ist, scheint durch die Komplexbildung eine leichte Verfestigung sowohl der NO-Bindung (1.22 Å) als auch der NN-Bindung (1.29 Å) ohne (innerhalb der Fehlergrenzen) signifikante Verschiebung des Ladungsgleichgewichts gegenüber dem kristallinen reinen **1** vorzuliegen. Innerhalb relativ enger Grenzen variieren die Bindungsabstände in anderen chemisch verschiedenartigen NNO-Systemen, die z. T. interessante Beziehungen zu **1** zeigen: 1.306 Å (N–O) und 1.246 Å (N–N) im Kalium-*syn*-methyldiazotat K⁺CH₃NNO⁻¹⁹⁾, 1.31 (N–O) und 1.31 Å (N–N) im *cis*-Azomethandioxid („*cis*-Di-nitrosomethan“) (CH₃NO)₂¹⁵⁾, 1.323, 1.266 (N–O) und 1.297 Å (N–N) im Kaliumsalz des Methylenebis(nitrosohydroxylamins), 2K⁺CH₂(N₂O₂)²⁻²⁰⁾, sowie 1.30 (N–O) und 1.27 Å (N–N) im 2,2'-Dimethyl-*trans*-azopropandioxid [(CH₃)₂CHCH₂NO]₂²¹⁾.

Die Molekülpackung bei **1** wird in den Stapeln parallel zur *b*-Achse durch die beschriebene π -Wechselwirkung bestimmt; daneben werden (mit einer Ausnahme) nur intermolekulare Kontaktabstände gefunden, die mindestens den van der Waals-Radiensummen entsprechen (kleinste beobachtete Werte: 3.284, 3.401, 3.467 Å für C···O, 3.971, 4.081 Å für C···C, 2.40, 2.71, 2.97 Å für O···H²²⁾, 2.84 Å für N···H²²⁾, 2.68, 2.70, 2.74, 2.77 Å für H···H²²⁾). Der ungewöhnlich kurze Abstand von 2.40 Å zwischen O und dem H(1) des in *a*-Richtung benachbarten Moleküls gibt einen Hinweis auf die Art der Fehlordnung in der C(1)-Methylgruppe (s. o.). Durch eine Drehung der Gruppe z. B. um 20° um die C(1)–N(1)-Bindung kann dieser Abstand auf ca. 2.50 Å vergrößert werden, unter entsprechender Verkürzung der intramolekularen O···H(2)-Abstände von 2.64 Å auf ca. 2.60 Å. Eine statistische Fehlordnung über die beiden durch die Spiegelebene gegebenen Rotationsisomeren ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Differenz-Fourier-Synthese.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Lüttke (Göttingen), der die vorliegende Untersuchung angeregt hat, herzlich für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. P. Rademacher (Münster) gilt unser besonderer Dank für die Übersendung einer Substanzprobe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

¹⁶⁾ L. V. Vilkov, P. A. Akishin und V. M. Presnyakova, Zh. Strukt. Khim. 3, 5 (1962) [C. A. 58, 7455e (1963)].

¹⁷⁾ R. Stølevik und P. Rademacher, Acta Chem. Scand. 23, 672 (1969).

¹⁸⁾ U. Klement, Acta Crystallogr. B25, 2460 (1969); A. Schmidpeter, Chem. Ber. 96, 3275 (1963).

¹⁹⁾ R. Huber, R. Langer und W. Hoppe, Acta Crystallogr. 18, 467 (1965).

²⁰⁾ J. H. Bryden, Acta Crystallogr. 12, 581 (1959).

²¹⁾ H. Dietrich und D. C. Hodgkin, J. Chem. Soc. 1961, 3686.

²²⁾ Zur Berechnung dieser Werte wurden idealisierte C–H-Kernabstände innerhalb der CH₃-Gruppen von 1.09 Å angenommen (Konformation der C(1)-Methylgruppe wie in Abb. 1–3).