

## Die Kristall- und Molekülstruktur von N-(1,2-Di-*tert*-butyldiaziridin-3-yliden)-2,4,6-trimethylanilin, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>

Karl Peters und Hans Georg von Schnering\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 22. August 1975

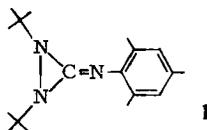
Die Titelverbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 4$ . Besondere Merkmale sind im Diaziridinring der große N–N-Abstand (1.582 Å) und die kurzen C–N-Abstände (1.381 Å). Die Ebenen des 3-Rings und des Trimethylanilinsystems sind gegeneinander um  $58.6^\circ$  gedreht. Die *tert*-Butyl-Substituenten am 3-Ring sind *trans*-ständig (1396 *hkl*,  $R = 0.075$ , Diffraktometerdaten, MULTAN-Lösung).

### Crystal and Molecular Structure of

#### N-(1,2-Di-*tert*-butyldiaziridin-3-ylidene)-2,4,6-trimethylaniline, C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>

Crystals of the title compound are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , with  $Z = 4$  formula units. Special characteristics of the diaziridine part are the large N–N-distance (1.582 Å) and the short C–N-distances (1.381 Å). The plane of this 3-membered ring is rotated out of the trimethylaniline ring-plane by an angle of  $58.6^\circ$ . The *tert*-butyl groups are in *trans*-connection with the 3-membered ring (1396 *hkl*,  $R = 0.075$ , data by diffractometer, determination by MULTAN).

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Quast<sup>1)</sup> über die reversible Valenzisomerisierung von Diaziridiniminen haben wir die Kristallstruktur der Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub> (1) bestimmt. Dabei wurde die von den Autoren<sup>1)</sup> aufgestellte Strukturformel überprüft und die räumliche Konfiguration des Moleküls festgelegt.



### Experimentelles

Farblose, stäbchenförmige Kristalle wurden in Glaskapillaren mit wenig Kanadabalsam fixiert. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ließen bei allen untersuchten Kristallen eine schlechte Reflexqualität im inneren Bereich des reziproken Gitters erkennen. Bei längerer Belichtung sehr kleiner Kristalle machte sich die schwache Röntgenlichtempfindlichkeit dieser Substanz deutlich bemerkbar. Ein Kristall mit den Abmessungen  $0.5 \times 0.2 \times 0.15$  mm wurde auf einem Syntex P1-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Orientierungsmatrix und die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 1396 Reflexen *hkl*

<sup>1)</sup> H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970).

wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator) mit einem Scansbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 24.0 Grad·min<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von 2.5° ≤ 2 $\Theta$  ≤ 55.0° wurden 1123 Reflexe *hkl* mit  $I \geq 3\sigma(I)$  erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem XTL-System (Syntex; Nova 1200) am Anorganisch-chemischen Institut und mit der Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster. Mit Hilfe des Programms MULTAN<sup>5)</sup> ließen sich die Vorzeichen von 230 Strukturparametern und damit das C<sub>1</sub>N-Gerüst des Moleküls ohne Schwierigkeiten festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich  $R = 0.075$ . Die Fixierung der Wasserstoffatome scheiterte an den hohen Temperaturfaktoren aller Gerüstatome, was zweifellos mit dem niedrigen Zersetzungspunkt der Verbindung (80°C) zusammenhängt.

## Ergebnis

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub> (1) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) mit  $a = 12.033(3)$  Å,  $b = 23.347(7)$  Å und  $c = 6.428(3)$  Å. Die Elementarzelle enthält  $Z = 4$  Formeleinheiten ( $d_{Rb} = 1.06$  g·cm<sup>-3</sup>). Alle Atome besetzen die allgemeine Lage 4(a) mit den in Tab. 1 angegebenen Parametern. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden. Mit den angegebenen Parametern ist  $R = 0.075$  für 1123 Reflexe *hkl* ( $R' = 0.084$  für alle 1396 gemessenen *hkl*). Auf die Wiedergabe der Strukturparametern haben wir verzichtet; sie werden auf Wunsch zugesandt.

Tab. 1. Ortsparameter, B-Werte der isotropen und B<sub>ii</sub> der anisotropen Temperaturfaktoren  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2 + a^*2 \dots)]$  in Å<sup>2</sup>; (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
C(1)	0.3254(6)	0.5727(3)	0.5308(15)	3.70(22)	3.03(34)	4.40(40)	4.98(50)	0.67(32)	-0.14(36)	-0.05(40)
C(2)	0.1788(6)	0.3959(3)	0.2129(15)	3.55(20)	3.26(36)	3.55(35)	5.13(50)	0.06(29)	0.63(36)	-0.16(38)
C(3)	0.7235(6)	0.8854(3)	0.1785(12)	3.88(21)	4.00(39)	3.35(33)	3.43(42)	-0.28(30)	0.31(34)	0.66(33)
C(4)	0.3758(6)	0.4080(3)	0.2397(15)	3.17(19)	2.12(32)	3.61(34)	4.85(46)	0.33(27)	-0.07(34)	-0.83(37)
C(5)	0.1242(6)	0.5600(3)	0.5572(14)	3.41(21)	3.37(35)	3.32(34)	4.74(47)	0.25(28)	-0.30(36)	0.01(36)
C(6)	0.2268(7)	0.5500(3)	0.4590(14)	4.08(23)	5.32(45)	4.03(36)	4.28(45)	0.21(33)	0.07(41)	0.38(36)
C(7)	0.5653(7)	0.0629(4)	0.0822(18)	6.06(28)	4.13(40)	7.52(54)	6.70(61)	-0.57(38)	0.78(46)	2.26(51)
C(8)	0.2746(6)	0.3506(4)	0.5171(14)	5.17(26)	3.05(33)	7.55(50)	4.76(48)	0.34(35)	0.61(35)	2.61(43)
C(9)	0.0210(6)	0.5362(3)	0.4583(17)	4.99(26)	3.77(35)	4.58(41)	7.43(62)	0.04(32)	-1.20(42)	-1.25(45)
C(10)	0.5553(6)	0.3718(3)	0.2961(13)	2.81(18)	3.70(37)	3.18(30)	3.11(39)	-0.74(30)	0.47(35)	0.15(32)
C(11)	0.5759(6)	0.2840(3)	0.0683(14)	3.70(21)	4.26(37)	3.50(35)	4.38(45)	-0.10(31)	-0.05(36)	-1.21(35)
C(12)	0.0064(8)	0.2068(4)	0.1212(16)	5.72(28)	6.87(50)	6.08(49)	5.06(52)	1.58(40)	1.49(48)	-1.48(45)
C(13)	0.5154(8)	0.2521(3)	0.2368(18)	5.14(26)	7.31(52)	2.54(32)	8.73(65)	-1.64(34)	2.32(52)	0.08(44)
C(14)	0.6846(7)	0.2535(4)	0.0183(18)	6.02(27)	6.14(46)	4.45(39)	7.30(62)	-0.04(35)	0.71(48)	-2.38(43)
C(15)	0.2472(6)	0.8858(3)	0.1059(14)	3.52(20)	2.85(33)	5.04(39)	4.76(46)	0.58(31)	0.00(36)	0.00(39)
C(16)	0.2515(9)	0.0999(5)	0.3839(16)	6.78(29)	7.19(56)	12.18(82)	4.07(50)	4.40(62)	-0.13(49)	2.91(54)
C(17)	0.2453(9)	0.9384(4)	0.2375(17)	5.91(27)	7.73(59)	7.66(54)	5.76(55)	3.81(48)	-2.53(56)	-2.62(50)
C(18)	0.1471(7)	0.8491(4)	0.1464(23)	6.27(29)	3.09(37)	6.22(51)	13.44(101)	-0.64(33)	-1.05(26)	2.79(65)
N(1)	0.6092(5)	0.3443(2)	0.1348(11)	3.01(15)	3.47(26)	3.37(29)	3.60(31)	-0.17(23)	-0.06(28)	-0.15(27)
N(2)	0.3459(4)	0.8485(2)	0.1345(11)	3.32(16)	2.71(27)	3.73(29)	3.76(33)	-0.11(23)	-0.26(25)	-0.33(27)
N(3)	0.5271(5)	0.8993(2)	0.1387(11)	3.48(16)	3.28(27)	3.60(29)	4.10(35)	-0.06(23)	0.59(28)	0.50(29)

C 386/75, Tab. 1

## Beschreibung der Struktur und Diskussion

Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül mit den Bindungsabständen und der Benennung der Atome. Ein Stereopaar der Elementarzelle ist in Abb. 2 dargestellt.

Der strukturell interessante Teil des Moleküls ist das Diaziridinimin-System. Die vier Atome dieses Teils liegen wie zu erwarten im Rahmen der Fehlerbreite in einer

Ebene. Der aus den Atomen N(1), N(2) und C(10) gebildete 3-Ring ist stark verzerrt. Die Bindungslänge N–N = 1.582 Å ist verglichen mit der Summe der Kovalenzradien (1.50 Å) oder dem Abstand im Hydrazin (1.449 Å)<sup>2)</sup> sehr groß. Dagegen sind die C–N-Abstände auf 1.381 Å verkürzt, was nur wenig mehr ist als z. B. in Heterocyclen mit CN-Doppelbindungen. Sie entsprechen den C–N-Bindungsabständen im Harnstoff bzw. im Acetamid. Der Abstand C(10)–N(3) entspricht mit 1.254 Å dem für eine Imin-Bindung zu erwartenden; er kann z. B. mit der CN-Bindung im Diacetyldioxim (1.27 Å) verglichen werden.

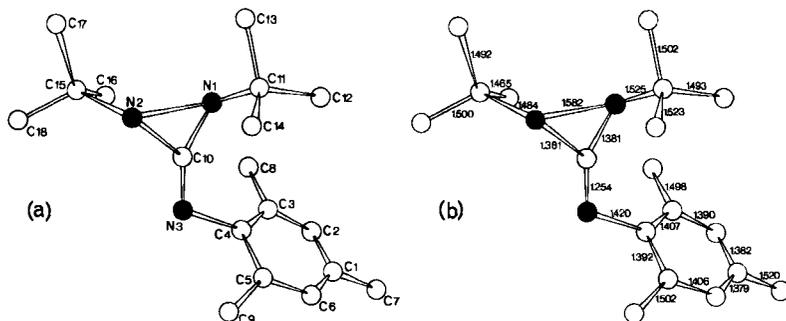
Tab. 2. Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel (Standardabweichungen)

Bindungsabstände			Bindungsabstände			Bindungsabstände		
Atome	Abstand		Atome	Abstand		Atome	Abstand	
C(1) - C(2)	1.382(13)		C(5) - C(6)	1.406(12)		C(11) - C(14)	1.532(12)	
C(1) - C(6)	1.379(12)		C(5) - C(9)	1.502(11)		C(11) - N(1)	1.525(9)	
C(1) - C(7)	1.520(12)		C(10) - N(1)	1.381(10)		C(15) - C(16)	1.465(14)	
C(2) - C(3)	1.390(11)		C(10) - N(2)	1.381(9)		C(15) - C(17)	1.492(13)	
C(3) - C(4)	1.407(11)		C(10) - N(3)	1.254(10)		C(15) - C(18)	1.500(11)	
C(3) - C(8)	1.498(12)		C(11) - C(12)	1.493(13)		C(15) - N(2)	1.484(9)	
C(4) - C(5)	1.392(12)		C(11) - C(13)	1.502(13)		N(1) - N(2)	1.582(9)	
C(4) - N(3)	1.420(10)							

Bindungswinkel (± 0.6 - 0.7°)					
C(7) - C(1) - C(2)	121.1	C(6) - C(5) - C(9)	118.4	N(2) - C(15) - C(17)	115.1
C(7) - C(1) - C(6)	121.8	C(1) - C(6) - C(5)	122.8	N(2) - C(15) - C(18)	106.7
C(2) - C(1) - C(6)	117.1	N(3) - C(10) - N(1)	149.4	C(16) - C(15) - C(17)	111.4
C(1) - C(2) - C(3)	123.4	N(3) - C(10) - N(2)	140.7	C(16) - C(15) - C(18)	107.9
C(2) - C(3) - C(4)	117.7	N(1) - C(10) - N(2)	69.9	C(17) - C(15) - C(18)	111.1
C(2) - C(3) - C(8)	120.3	N(1) - C(11) - C(12)	104.0	C(10) - N(1) - C(11)	121.1
C(4) - C(3) - C(8)	122.1	N(1) - C(11) - C(13)	112.4	C(10) - N(1) - N(2)	55.7
C(3) - C(4) - C(5)	121.1	N(1) - C(11) - C(14)	105.4	C(11) - N(1) - N(2)	114.2
C(3) - C(4) - N(3)	116.1	C(12) - C(11) - C(13)	112.9	C(10) - N(2) - N(1)	55.6
C(5) - C(4) - N(3)	122.7	C(12) - C(11) - C(14)	112.1	C(10) - N(2) - C(15)	119.9
C(4) - C(5) - C(6)	117.9	C(13) - C(11) - C(14)	109.7	N(1) - N(2) - C(15)	115.2
C(4) - C(5) - C(9)	123.8	N(2) - C(15) - C(16)	104.2	C(4) - N(3) - C(10)	122.7

C 386/75, Tab. 2



C 386/75, 1

Abb. 1. Molekül mit der Benennung der Atome (a) und den Bindungsabständen (b)

Einen wertvollen Überblick über die Bindungsordnungen gewinnt man aus dem nach Pauling<sup>3)</sup> berechneten Bindungsgrad  $n$  (vgl. Tab. 3). Es ergeben sich hier gewisse Schwierigkeiten wegen der polaren Anteile. Deshalb wurden verschiedene Ansätze verwendet. Die

<sup>2)</sup> Y. Morino, T. Iijima und Y. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan 1960, 33, 46.

<sup>3)</sup> L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

Bindungsgrade  $n_i$  sind unter Verwendung der gefundenen Abstände berechnet worden. Bei den Werten  $n_i^*$  sind alle heteronuclearen Abstände nach Schomaker und Stevenson<sup>4)</sup> korrigiert, wobei die durch die Elektronegativitätsdifferenz bedingte Abstandsverkürzung von 0.04 Å zu allen C–N-Abständen addiert wurde. Man kann nun nicht erwarten, daß bei diesen einfachen Verfahren die Werte für  $n_i$  bzw.  $n_i^*$  noch zusätzlich alle Randbedingungen erfüllen, wie z. B. die 4-Bindigkeit des C-Atoms. Deshalb haben wir sowohl die  $n_i$  als auch die  $n_i^*$  normiert auf die 4-Bindigkeit des Atoms C(10), auf die 3-Bindigkeit des Atoms N(3) und auf die drei Bindungen im Dreiring. Die normierten Größen weichen nur wenig voneinander ab, wenn auch zwischen den  $n_i$  und  $n_i^*$  größere Differenzen bestehen. Die normierten Größen wurden gemittelt. Die Mittelwerte  $\bar{n}_i^0$  sind in Tab. 3 aufgeführt. Wie glauben, daß diese  $\bar{n}_i^0$  einen brauchbaren Ansatz zur Verteilung der Bindungselektronen liefern.

Tab. 3. Bindungsordnungen  $n_i$  im Diaziridinimin-Fragment (vgl. Text)

Bindung	$n_i$	$n_i^*$	$\bar{n}_i^0$
N(1)–N(2)	0.81	0.81	0.70
N(1)–C(10)	1.43	1.27	1.15
N(2)–C(10)	1.43	1.27	1.15
N(3)–C(10)	2.31	1.94	1.80
N(3)–C(4)	1.27	1.14	1.05

Die übrigen Bindungsabstände und auch die Bindungswinkel besitzen im Rahmen der Fehlerbreite die erwarteten Beträge. So ist der mittlere Abstand der C-Atome im Benzolring 1.393(12) Å, der mittlere Abstand zu den Methylgruppen des Mesitylrestes 1.507(12) Å und der mittlere C–C-Abstand in den *tert*-Butylgruppen 1.498(16) Å.

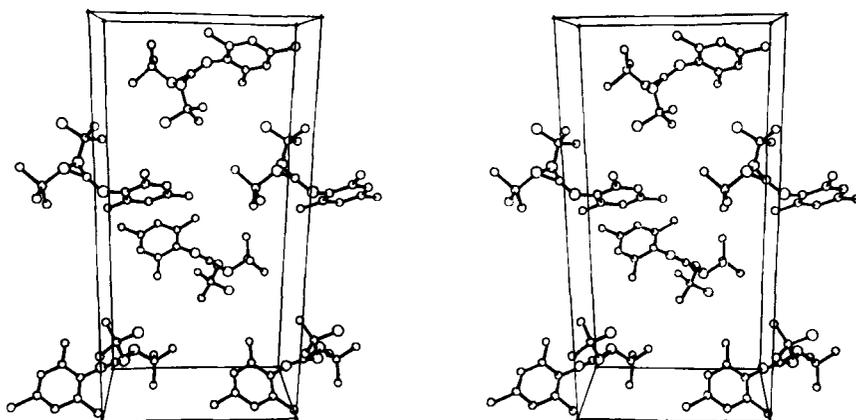


Abb. 2. Stereopaar einer Elementarzelle (ORTEP)

<sup>4)</sup> V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941).

<sup>5)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

Die *tert*-Butylgruppen sind als Substituenten am 3-Ring zueinander *trans*-ständig angeordnet. Die Bindungsvektoren N(1)–C(11) bzw. N(2)–C(15) dieser Substituenten bilden mit der Ebene des 3-Rings einen Winkel von  $126.8^\circ$ . Die Ebenen des 3-Rings und des 6-Rings sind gegeneinander um  $58.6^\circ$  gedreht. Diese Einzelheiten wie auch Informationen über die molekulare Packung können der Abb. 2 entnommen werden.

Wir danken Herrn Prof. *Quast* für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die Überlassung der Kristalle. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ihre Unterstützung.

[386/75]

---