

Die Kristall- und Molekülstruktur von N-(1,2-Di-*tert*-butyldiaziridin-3-yliden)-2,4,6-trimethylanilin, C₁₈H₂₉N₃

Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

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

Eingegangen am 22. August 1975

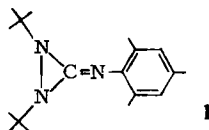
Die Titelverbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$. Besondere Merkmale sind im Diaziridinring der große N–N-Abstand (1.582 Å) und die kurzen C–N-Abstände (1.381 Å). Die Ebenen des 3-Rings und des Trimethylanilinsystems sind gegeneinander um 58.6° gedreht. Die *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, C₁₈H₂₉N₃

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°. 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 Quast¹⁾ über die reversible Valenzisomerisierung von Diaziridiniminen haben wir die Kristallstruktur der Verbindung C₁₈H₂₉N₃ (1) bestimmt. Dabei wurde die von den Autoren¹⁾ 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 × 0.2 × 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*

¹⁾ H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970).

wurden nach dem ω -Verfahren (Mo-K α , Graphitmonochromator) mit einem Scansbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 24.0 Grad·min⁻¹ in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von 2.5° ≤ 2 Θ ≤ 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 MULTAN⁵⁾ ließen sich die Vorzeichen von 230 Strukturparametern und damit das C₁N-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

C₁₈H₂₉N₃ (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⁻³). 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_{ii} der anisotropen Temperaturfaktoren $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2 + a^*2 \dots)]$ in Å²; (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
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

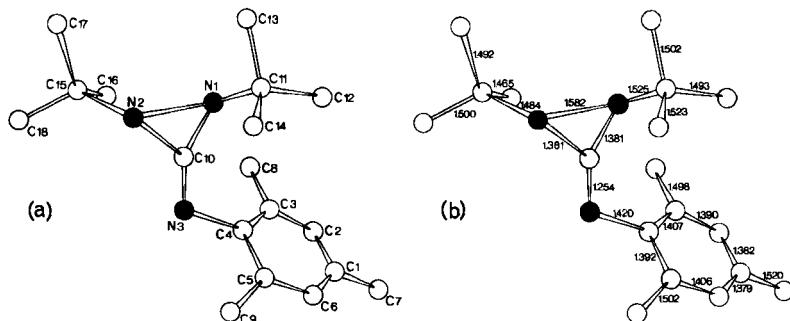
Ebene. Der aus den Atomen N(1), N(2) und C(10) gebildete 3-Ring ist stark verzerrt. Die Bindungslänge N–N = 1.582 Å ist verglichen mit der Summe der Kovalenzradien (1.50 Å) oder dem Abstand im Hydrazin (1.449 Å)²⁾ sehr groß. Dagegen sind die C–N-Abstände auf 1.381 Å verkürzt, was nur wenig mehr ist als 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					
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 Pauling³⁾ berechneten Bindungsgrad n (vgl. Tab. 3). Es ergeben sich hier gewisse Schwierigkeiten wegen der polaren Anteile. Deshalb wurden verschiedene Ansätze verwendet. Die

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

³⁾ 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 Stevenson⁴⁾ 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.

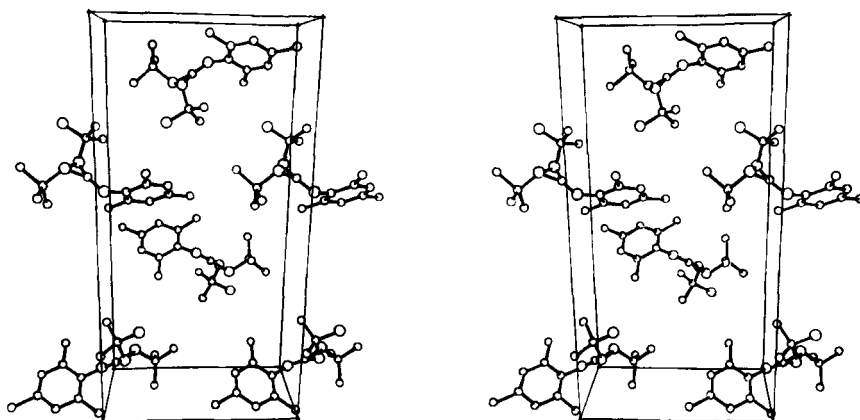


Abb. 2. Stereopaar einer Elementarzelle (ORTEP)

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

⁵⁾ 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° . Die Ebenen des 3-Rings und des 6-Rings sind gegeneinander um 58.6° 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]
