

Kristallstruktur von Trimethylisocyanursäure, $(\text{CH}_3\text{NCO})_3$, und von Trichlorisocyanursäure-1/2-Ethylenchlorid, $(\text{ClNCO})_3 \cdot 1/2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Ferdinand Belaj^{a, b, *} und Edgar Nachbaur^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

^b Derzeitige Adresse: Institut für Mineralogie und Kristallographie,
Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 5. September 1986. Angenommen 30. September 1986)

Crystal Structure of Trimethyl Isocyanuric Acid $(\text{CH}_3\text{NCO})_3$, and of Trichloro Isocyanuric Acid-1/2-Ethylenechloride $(\text{ClNCO})_3 \cdot 1/2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

X-ray crystal structure analyses of $(\text{CH}_3\text{NCO})_3$ (**M**) and $(\text{ClNCO})_3 \cdot 1/2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**C**) were carried out at room temperature (MoK α , graphite monochromator, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$): 1. $M = 171.16$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 14.848(1) \text{ \AA}$, $b = 13.400(2) \text{ \AA}$, $c = 8.149(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100.87(1)^\circ$, $V = 1592.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 720$, $d_x = 1.428 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu = 76 \text{ m}^{-1}$, $R = 6.51\%$, $R_w = 7.01\%$ (964 reflections, 218 parameters). 2. $M = 281.89$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.416(3) \text{ \AA}$, $b = 5.728(1) \text{ \AA}$, $c = 18.199(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.64(2)^\circ$, $V = 970.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 556$, $d_x = 1.929 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu = 1.11 \text{ mm}^{-1}$, $R = 3.96\%$, $R_w = 3.44\%$ (605 reflections, 132 parameters). The ring systems together with the C atoms of the methyl groups in (**M**) and with the Cl atoms in (**C**) are planar and have D_{3h} -symmetry. Bond lengths and bond angles are discussed with regard to $^{14}\text{N-NQR}$, $^{35}\text{Cl-NQR}$ and vibrational spectroscopic data.

(Keywords: Crystal structure; Trimethyl isocyanuric acid; Trichloro isocyanuric acid-1/2 Ethylenechloride; 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-perhydrotriazine-2,4,6-trione; 1,3,5-Trichloro-1,3,5-perhydrotriazine-2,4,6-trione · 1/2 1,2-Dichloroethane)

Einleitung

Bisherige in der Literatur aufscheinende Moleküldaten für N-Trichlorisocyanursäure zeigen im Vergleich mit solchen verwandter Moleküle wie Cyanursäure, Succinimid und N-Chlorsuccinimid charakteristische und zum Teil unerwartete Unterschiede (siehe Tabelle 1).

Der normalerweise starke Anstieg der $^{35}\text{Cl-NQR}$ -Frequenz des an Stickstoff gebundenen Cl-Kernes in Nachbarschaft zweier Carbonylgruppen (N-Chlorsuccinimid: 54.09 MHz, N-Chlorphthalimid: 55.42 MHz,

1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin: 55.96 MHz [1]) wird nicht beobachtet. Der unerwartet niedrige Wert von 46.43 MHz für N-Trichlorisocyanursäure läßt zwar das Vorliegen einer besonders hohen negativen Partialladung an den Chloratomen erkennen, widerspricht aber der Aussage von *Hart* und *Whitehead* [1], wonach der Hybridisierungszustand des Stickstoffs den $^{35}\text{Cl-NQR}$ -Frequenzbereich festlegt (51—57 MHz für $tr^1 tr^1 tr^1 \pi^2$, 45—47 MHz für $tr^1 tr^1 tr^2 \pi^1$, < 44 MHz für $te^1 te^1 te^1 te^2$), d. h. für N-Trichlorisocyanursäure wäre ein Wert um die 55 MHz gefordert. Auch die ^{14}N -Quadrupolkopplungskonstante und der Asymmetrieparameter (η) unterscheiden sich signifikant von jenen Werten für Cyanursäure, was wiederum bedeutet, daß die N-Atome der N-Trichlorisocyanursäure eine weit geringere negative Partialladung tragen als jene im Cyanursäuremolekül. Insgesamt verweisen diese Befunde auf einen erhöhten ionischen Bindungsanteil in den N—Cl-Bindungen von N-Trichlorisocyanursäure. Auch im Schwingungsspektrum letzterer Verbindung sind vergleichsweise deutliche Bandenverschiebungen ($\nu_{\text{N-Cl}}$ und $\nu_{\text{C-N}}$) zu beobachten, wobei vor allem die sehr niedrige Frequenzlage der $\nu_{\text{C-N}}$ -Bande bei 1113 cm^{-1} für eine Schwächung der C—N-Bindung spricht.

Zwecks besserem Verständnis all dieser Befunde und zur Absicherung des aus schwingungsspektroskopischen Daten gewonnenen vorläufigen Strukturvorschlages, der im Gegensatz zur Struktur von N-Chlorsuccinimid ein planares System ausweist, haben wir die Kristallstruktur von N-Trichlorisocyanursäure (**C**), wie auch von N-Trimethylisocyanursäure (**M**) bestimmt und anhand bereits bekannter Strukturen anderer Isocyanursäurederivate vergleichend diskutiert.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von Trimethylisocyanursäure (**M**) erfolgte nach [12], jene von Trichlorisocyanursäure (**C**) nach [13].

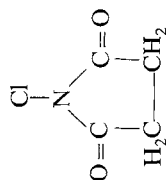
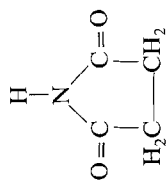
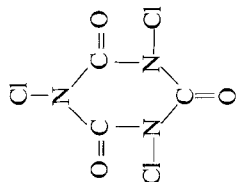
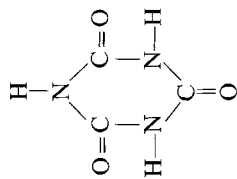
Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung wurden durch Umkristallisation von (**M**) aus Ethanol bzw. von (**C**) aus Ethylenchlorid erhalten. Kristalle von (**M**) konnten auf Glasfäden geklebt werden, die Kristalle von (**C**) zersetzten sich an der Luft unter Austritt des eingebauten Ethylenchlorids, eingeschlossen in ein Glasröhrchen (Innendurchmesser 0.3 mm, Wandstärke 0.01 mm) zusammen mit dem Lösungsmittel waren sie ungefähr 20 h lang stabil. Die Strukturen wurden bei Raumtemperatur wie folgt bestimmt [Daten für (**C**) in geschweiften Klammern]: Modifiziertes Stoe 4-Kreis-Diffraktometer; Zellkonstanten durch „least-squares“-Anpassung an die Diffraktometerwinkel von $34\{29\}$ Reflexen; Datensammlung für alle Reflexe eines Quadranten mit $2\theta \leq 50^\circ$ ($\sin\theta/\lambda \leq 0.595\text{ \AA}^{-1}$; $-17 \leq h \leq 17$, $0 \leq k \leq 15$, $0 \leq l \leq 9$ $\{0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 6$, $-21 \leq l \leq 21\}$); „background-integrated peak-background“-Methode, ω - θ -Scan, Scanbreite 1.5° ; Raumgruppe $P2_1/c$ aus systematischen Extinktionen; $3265\{2095\}$ beobachtete, $982\{612\}$ signifikante Reflexe mit $|F_0| > 5\sigma(F_0)$; LP-Korrektur; keine Absorptionskorrektur; Lösung der Struktur mit direkten Methoden und Differenz-

Tabelle 1. Struktur, ^{35}Cl -NQR- und ^{14}N -NQR-Daten und Ramanfrequenzen von Cyanursäure, N-Trichlorisocyanursäure, Succinimid und N-Chlorsuccinimid

Struktur	planar [2]	„planar“ ^a [3]	planar [4]	nicht planar [5, 6]
^{35}Cl -NQR-Frequenz (MHz)	—	46.43 [7]	—	54.09 [1]
^{14}N -Quadrupolkopplungskonstante (kHzs ⁻¹)	3 399.73 ^b	5 526.13 ^b	—	—
Asymmetrieparameter η (%)	28.3 ^b	48.6 ^b	—	—
Raman-Daten (cm ⁻¹)				
$\nu_{\text{N-Cl}}$	—	673	—	527
$\nu_{\text{C-O}}$	1 730	1 781	1 768	1 776
$\nu_{\text{C-N}}$	~1 460 [8]	1 113 [3]	1 376 [9]	1 325 [10]

^a Annahme in Übereinstimmung mit schwingungsspekt. Daten

^b Berechnet aus Experimentaldaten in [11]



Fouriersynthesen; Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome zuerst isotrop, dann anisotrop; in (M) wurden keine Wasserstoffpositionen lokalisiert, in (C) wurden sie berechnet und für sie ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert; Ausschluß von 18 {7} Reflexen wegen vermutetem Extinktionseinfluß; empirische isotrope Extinktionskorrektur [14] $F' = F(1 - a \cdot 10^{-7} F^2 \sin \theta)$ mit $a = 18.5$ {0.63}; Gewichtssystem $w = 1/[\sigma^2(F) + 1.33 \cdot 10^{-3} F^2]$ { $w = 1/\sigma^2(F)$ }; R-Faktoren $R = 6.51\%$ {3.96%}, $R_w = 7.01\%$ {3.44%} bei 964 {605} Observablen und 218 {132} Parametern; verwendete Computerprogramme in Lit. [14, 15].

Ergebnisse und Diskussion

Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der beiden Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt, Abb. 1 zeigt stereoskopische Packungsbilder, Abb. 2 eine schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in den beiden Strukturen.

In (M) liegen zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit, in den Bindungsabständen und -winkeln der beiden Moleküle A und B (Atome mit X1n bzw. X2n bezeichnet) sind keine signifikanten Unter-

Tabelle 2. *Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Librationstensor-komponenten ($\times 10^4$, U-Werte in Å^2) für die Kristallstruktur von (M). Die U-Werte wurden berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$*

	x/a	y/b	z/c	U
N11	4084 (4)	976 (5)	4404 (8)	440 (44)
N12	3950 (4)	9563 (6)	2679 (8)	482 (46)
N13	3401 (4)	9536 (5)	5166 (8)	438 (45)
C11	3629 (5)	501 (7)	5502 (10)	446 (57)
C12	4240 (6)	542 (7)	2924 (11)	472 (59)
C13	3514 (5)	9034 (7)	3732 (11)	464 (57)
O11	3449 (4)	931 (5)	6716 (8)	768 (49)
O12	4621 (4)	989 (5)	1983 (8)	771 (50)
O13	3248 (4)	8195 (5)	3451 (8)	727 (47)
C14	4322 (7)	2060 (6)	4682 (12)	717 (72)
C15	4084 (8)	9074 (9)	1080 (12)	924 (85)
C16	2955 (7)	8986 (7)	6430 (12)	747 (70)
N21	1194 (5)	1346 (5)	9876 (9)	528 (51)
N22	9651 (4)	1378 (5)	9959 (10)	538 (50)
N23	701 (5)	928 (5)	2329 (8)	524 (47)
C21	1425 (7)	1065 (7)	1530 (11)	530 (63)
C22	326 (7)	1533 (6)	9042 (13)	560 (64)
C23	9792 (7)	1065 (7)	1584 (13)	577 (68)
O21	2215 (5)	928 (6)	2240 (8)	805 (50)
O22	165 (5)	1808 (6)	7602 (9)	862 (55)
O23	9167 (5)	929 (5)	2339 (9)	880 (55)
C24	1975 (7)	1462 (9)	8922 (14)	933 (88)
C25	8670 (6)	1622 (8)	9146 (16)	1011 (90)
C26	919 (7)	640 (10)	4144 (11)	918 (86)

Tabelle 3. *Relative Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Librationstensor-komponenten* ($\times 10^4$, U -Werte in \AA^2) für die Kristallstruktur von (C). Die U -Werte der Nichtwasserstoffatome wurden berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors, die Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert; der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$

	x/a	y/b	z/c	U
C11	1473 (2)	906 (4)	585 (1)	554 (14)
C12	3519 (3)	7008 (5)	2603 (1)	751 (18)
C13	8153 (2)	7568 (4)	1316 (1)	669 (17)
N1	1218 (7)	3280 (10)	1100 (3)	412 (45)
N2	2136 (7)	5960 (13)	1991 (3)	448 (47)
N3	9798 (7)	6330 (11)	1389 (4)	422 (47)
C1	9878 (9)	4348 (17)	955 (5)	435 (60)
C2	2407 (10)	3918 (17)	1622 (5)	460 (63)
C3	853 (10)	7208 (17)	1934 (5)	447 (59)
O1	8928 (6)	3637 (10)	500 (3)	581 (44)
O2	3510 (6)	2914 (11)	1716 (3)	628 (43)
O3	671 (7)	8912 (11)	2296 (3)	712 (46)
C14	5345 (2)	2258 (5)	9243 (1)	765 (19)
C4	5166 (13)	3854 (20)	122 (6)	903 (90)
H1	4055 (13)	3394 (20)	128 (6)	1503 (319)
H2	5747 (13)	3766 (20)	680 (6)	1503 (319)

schiede festzustellen. Die Moleküle **A** liegen zwischen $x/a = 0.25$ und 0.75 , die Moleküle **B** zwischen $x/a = -0.25$ und 0.25 , so daß sich Schichten parallel zur (100)-Ebene von kristallographisch äquivalenten Molekülen ergeben. Liegen jedoch die Ringebenen der Moleküle **A** ungefähr parallel zur (100)-Ebene, so liegen die der Moleküle **B** ungefähr parallel zur (010)-Ebene. Ähnlich wie in der Struktur von $(\text{HNCO})_3$ [2] sind jeweils zwei Ringe (**AA** oder **BB**) parallel, aber etwas versetzt, mit „least-squares“-Ebenenabständen von 3.428 \AA bzw. 3.473 \AA übereinandergepackt (siehe Abb. 3).

In (C) sind jeweils zwei koplanare Ringe [die beiden $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Kontaktabstände betragen $3.254(6) \text{ \AA}$] mit interplanaren Abständen von 3.140 \AA versetzt übereinandergelagert (siehe Abb. 1 und 3). Die 1,2-Dichlorethan-Lösungsmittelmoleküle besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie und füllen Lücken, die sich zwischen den $(\text{CINCO})_3$ -Ringen ergeben.

In beiden Verbindungen liegen sämtliche Atome auf allgemeinen Lagen. Die Ringgerüste gemeinsam mit den C-Atomen der Methylgruppen in (M), bzw. mit den Cl-Atomen in (C) sind innerhalb der Meßgenauigkeit planar und besitzen D_{3h} -Symmetrie, die auch in den übrigen bekannten Strukturen von $(\text{RNCO})_3$ -Molekülen (siehe Tabelle 4) kristallographisch festgestellt worden ist. Für $(\text{CINCO})_3$ wird dies auch durch die

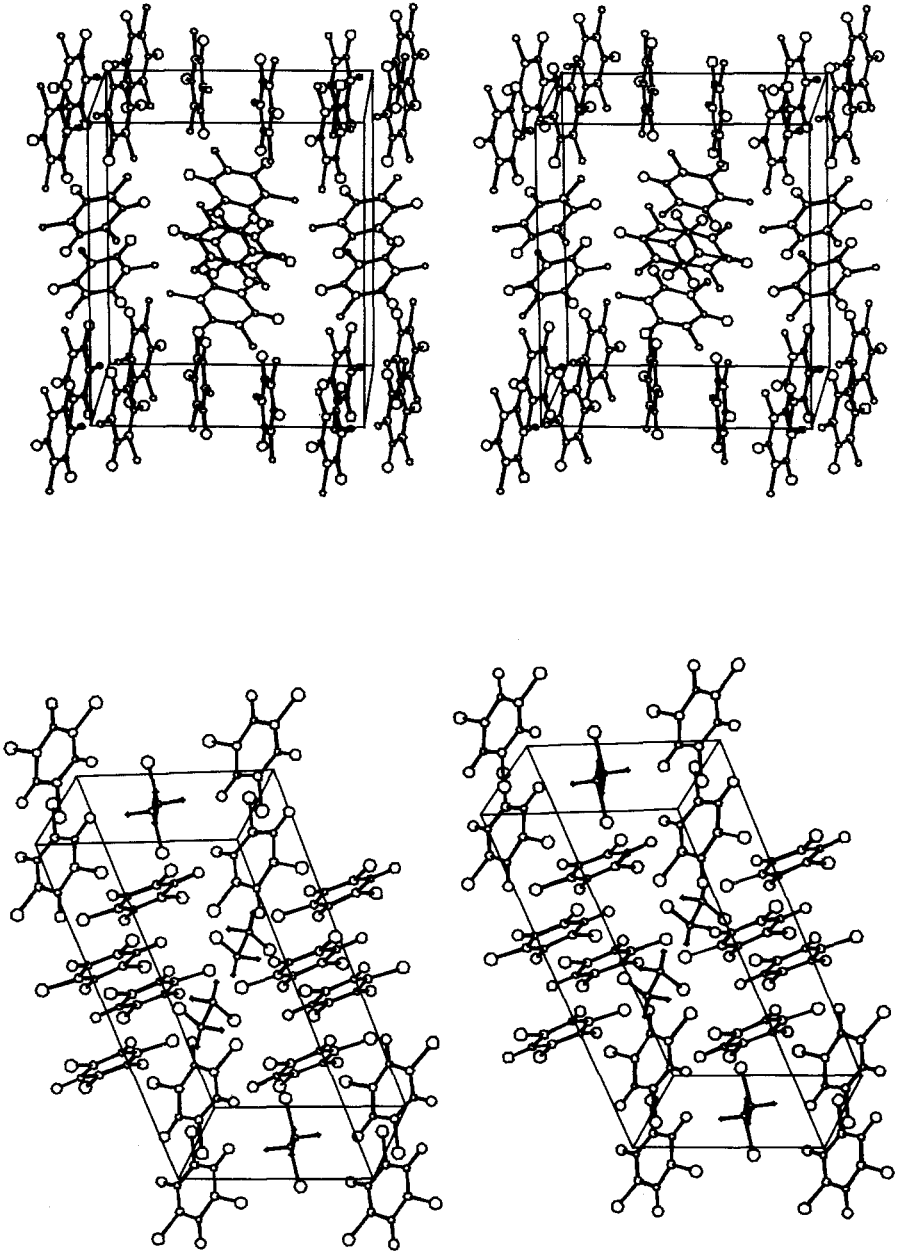


Abb. 1. Stereoskopische Packungsbilder der Kristallstrukturen von (M) (oben; a nach unten, b nach links) und von (C) (unten; a nach rechts, c nach oben). Die Atome sind mit willkürlichen Radien ($H < C < N < O < Cl$) dargestellt

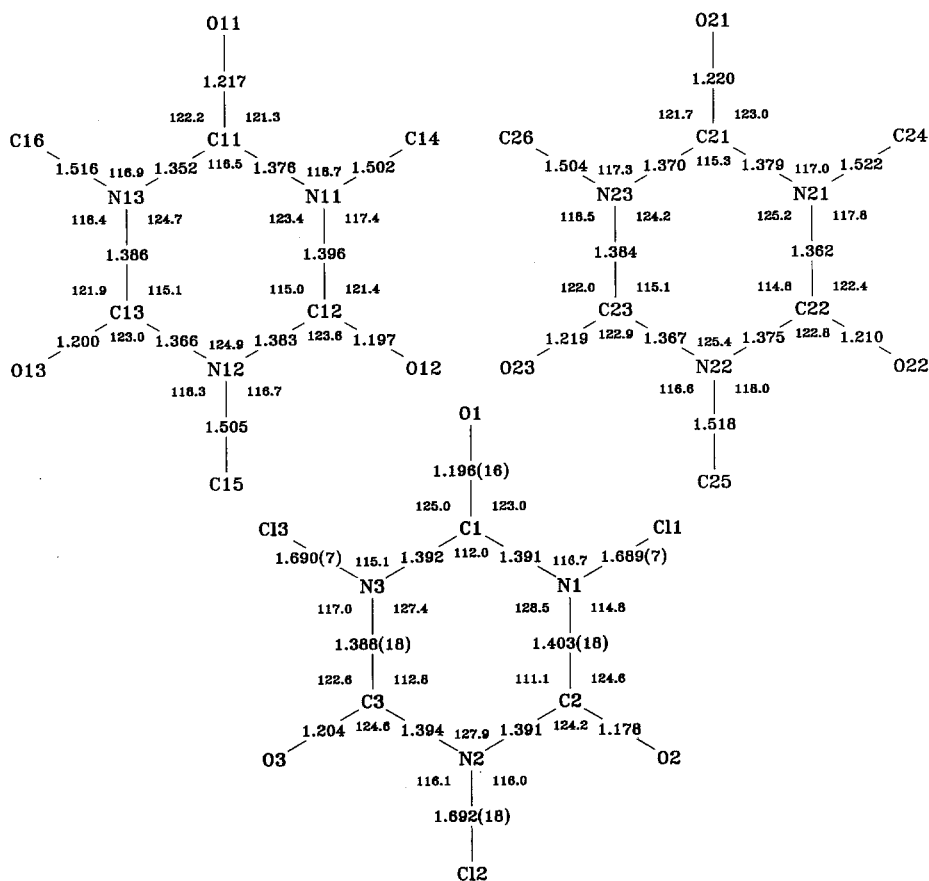


Abb. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel in (M) (oben) und in (C) (unten). Die Standardabweichungen betragen 0.012 Å bzw. 0.8°, falls nicht anders angegeben

IR- und Ramanspektren bestätigt [3]. Die Bindungsabstände und -winkel des Ringerüstes von (M) sind gleich denen von (HNC₃O)₃, auch die Bindungsabstände in (C) können als „normal“ bezeichnet werden, sieht man von einer geringfügigen Verlängerung der C—N- und einer ebensolchen Verkürzung der C=O-Abstände ab. Im Vergleich der Bindungswinkel jedoch zeigt (C) die kleinsten N—C—N- bzw. die größten C—N—C-Winkel im Ringerüst aller bisher untersuchten (RNCO)₃-Moleküle. Diese für (C) ermittelten geometrischen Parameter des Ringerüstes, die sich doch signifikant von jenen für (M) und (HNC₃O)₃ unterscheiden, sind nicht Ausdruck spezieller Packungskräfte im Kristall, sondern der

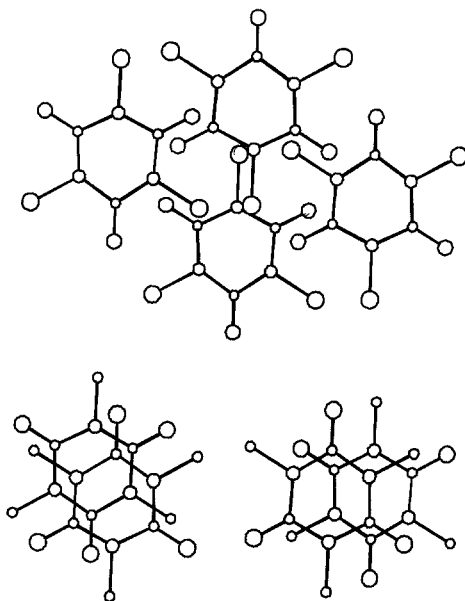


Abb. 3. Projektionen senkrecht auf die „least-squares“-Ebenen der Moleküle **A** und **B** von (**M**) (links oben bzw. unten) bzw. der Moleküle von (**C**) (rechts)

Tabelle 4. Geometrien der $(RNCN)_3$ -Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur. Bei D_{3h} -Symmetrie und Mittelung der äquivalenten Winkel ergeben sich die Beziehungen $\bar{\alpha}_{CNC} = 240^\circ - \bar{\alpha}_{NCN}$, $\bar{\alpha}_{RNC} = 60^\circ + \bar{\alpha}_{NCN}/2$ und $\bar{\alpha}_{OCN} = 180^\circ - \bar{\alpha}_{NCN}/2$

R	C-N	C=O	N-R	N-C-N	C-N-C	Lit.
H	1.370	1.216	1.031	115.4	124.6	2
CH ₃	1.375	1.211	1.511	115.3	124.6	
C ₆ H ₅	1.391	1.220	1.453	114.7	124.8	16
N(CH ₃) ₂	1.400	1.207	1.417	114.5	125.2	17
Cl	1.393	1.193	1.690	112.0	127.9	

geänderten elektronischen Situation, hervorgerufen durch den negativen *I*-Effekt der an den Stickstoff gebundenen Cl-Atome, wobei in Übereinstimmung mit den NQR-Daten eine nennenswerte d_π — p_π -Wechselwirkung zwischen Chlor und Stickstoff auszuschließen ist. Die zu beobachtenden Veränderungen in den Moleküldaten (geometrische Parameter, NQR-Daten, IR/Raman-Spektren) beim Ankoppeln von Chlor an die Ringstickstoffatome müssen daher auf die veränderten ionischen und kovalenten Anteile im σ -Bindungssystem von (**C**) zurückgeführt werden, wobei die größte Auswirkung im C—N-Bereich feststellbar ist.

Dank

Die Autoren danken Herrn Mag. R. Tripolt für die Zurverfügungstellung der für die vorliegende Untersuchung benötigten Trimethylisocyanursäure.

Literatur

- [1] Hart RM, Whitehead MA (1971) *Trans Faraday Soc* 67: 1569
- [2] Coppens P, Vos A (1971) *Acta Cryst B* 27: 146
- [3] Dehnicke K, Leimeister H (1971) *Z Naturforsch* 26 B: 1101
- [4] Mason R (1956) *Acta Cryst* 9: 405
- [5] Brown RN (1961) *Acta Cryst* 14: 711
- [6] Gerson StH, Worley SD, Bodor N, Kaminski JJ, Flechtner TW (1978) *J Electron Spectr Rel Phenom* 13: 421
- [7] Fitzky HG, Wendisch D, Holm R (1972) *Angew Chem* 84: 1037
- [8] Sucharda-Sobczyk A (1976) *Rocz Chem* 50: 647
- [9] Woldbaek T, Klæboe P, Christensen DH (1976) *Acta Chem Scand A* 30: 531
- [10] Woldbaek T, Klæboe P, Christensen DH (1976) *Acta Chem Scand A* 30: 547
- [11] Stutz C, Early D (1983) *J Mol Struct* 111: 31
- [12] Hofmann AW (1886) *Chem Ber* 19: 2061
- [13] Nachbaur E, Gottardi W (1966) *Monatsh Chem* 97: 115
- [14] Sheldrick GM (1976) SHELX 76, a computer program for crystal structure determination. Univ of Cambridge, England
- [15] a) Germain G, Main P, Woolfson MM (1970) *Acta Cryst B* 26: 274; b) Motherwell S (1976) PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures. Cambridge Crystallographic Data Centre, England
- [16] Usanmaz A (1979) *Acta Cryst B* 35: 1117
- [17] Zürn V, Schwarz W, Rozdzinski W, Schmidt A (1982) *Z Naturforsch* 37 B: 81