

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 1,2-BIS(METHOXYCARBONYLAMINO)-3,5-DIMETHYLPYRAZOLIUM-BROMID

A. Gieren und F. Pertlik

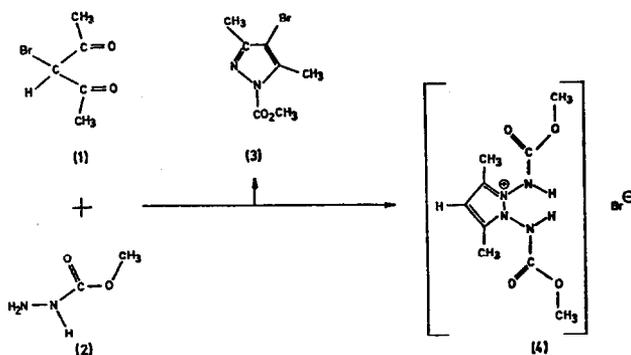
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I, München, BRD

S. Sommer

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, BRD

(Received in Germany 26 March 1974; received in UK for publication 29 April 1974)

Die Umsetzung¹ von 3-Brom-2,4-pentandion (1) mit Methoxycarbonylhydrazin (2) liefert, wie die röntgenographische Konstitutionsanalyse zeigt, neben 1-Methoxycarbonyl-3,5-dimethyl-4-brompyrazol (3) 1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazoliumbromid ($[C_9H_{15}N_4O_4]^+ Br^-$) (4).



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete monokline Einkristalle wurden aus äthanolischer Lösung erhalten. Raumgruppe $P2_1/a$; $a=14.36_5$, $b=12.56_3$, $c=8.25_3$ Å, $\beta=108.3_2^\circ$; $d_{exp}=1.52_9$ g·cm⁻³; $Z=4$ (1 Formeleinheit/asymm. Einheit); $d_{ber}=1.52_1$ g·cm⁻³. Auf einem Siemens-On-line-Diffraktometer wurden mit $CuK\alpha$ -Strahlung 2665 unabhängige Reflexe (303 nicht beobachtet, $I \leq 2\sigma_I$; $\chi^2 \leq 70^\circ$, $\chi^2/2\chi^2$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) gemessen. Die Kristalle sind im Röntgenstrahl instabil, weshalb die Messungen an 7 verschiedenen Kristallen etwa gleicher Größe (ca. $0.4 \times 0.5 \times 0.5$ mm³) durchgeführt werden mußten.

In einer mit der Bromlage (aus Patterson-Synthese) phasierten Fourier-Synthese konnten alle Atome (außer H) aufgefunden werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix), zuerst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren, wurde zunächst bis zu einem R-Wert von 6.6 % durchgeführt. Eine in diesem Stadium berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte bis auf drei H-Atome von Methylgruppen (H42, H82, H93 Abb. 1) alle H-Lagen. Im Laufe der folgenden Verfeinerung unter Einschluß der H-Atome (isotrop) konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese die noch fehlenden H-Atome lokalisiert werden, deren Lageparameter sich jedoch nicht verfeinern ließen. Die Struktur konvergierte bei einem R-Wert von 4.7 %.

Die Geometrie des Kations ist in Abb. 1 dargestellt. Die zueinander symmetrischen C-C- und C-N-Bindungen im ebenen Fünfring weisen einen deutlichen Doppelbindungscharakter auf (C-C-Mittelwert: 1.384 Å, C-N-Mittelwert: 1.336 Å). Der N-N-Abstand im Pyrazoliumring beträgt 1.392 Å. Er liegt zwischen demjenigen, der im Pyrazol (1.341 - 1.365 Å)² einerseits und im N₂H₆SO₄ (1.426, 1.418 Å)³ andererseits gefunden wurde. Die positiven Ladungen an den beiden N-Atomen weiten den N-N-Abstand auf, wodurch die π -Wechselwirkung über die N-N-Bindung und damit auch der aromatische Charakter gegenüber Pyrazol vermindert wird.

Die exocyclischen N-N-Bindungen (1.364 Å) sind um 0.03 Å signifikant kürzer als die endocyclische N-N-Bindung. Hierfür kann jedoch keine π -Resonanz zwischen dem freien Elektronenpaar an den Amidstickstoffen N3 und N4 und den π -Elektronen des 5-Ringes in Frage kommen, da die entsprechenden p-Orbitale fast senkrecht aufeinander stehen - Winkel zwischen bester Ebene durch den Pyrazoliumring und N2-N3-C7: 86° bzw. N1-N4-C6: 76°. Die positiv geladenen endocyclischen Stickstoffatome ziehen induktiv Elektronen von den exocyclischen N-Atomen ab, was sowohl den kurzen exocyclischen N-N-Abstand als auch die vergleichsweise starke Acidität der N-H Protonen¹ erklären kann.

Die partiellen Konformationen an den exocyclischen N-N-Bindungen sind dergestalt, daß die beiden Methoxycarbonylgruppierungen auf verschiedenen Seiten der Fünfringebene stehen. Die beiden Urethangruppierungen liegen in unterschiedlichen rotameren Formen vor, zum einen N2 und O4 bezüglich der Stickstoff-Carbonylbindung cis, zum anderen die analogen N1 und O2 trans.

Die Bindungslängen der chemisch äquivalenten Amidbindungen C7-N3: 1.365 Å und C6-N4: 1.427 Å sind überraschenderweise deutlich unterschiedlich. Die letztere Bindung hat einen geringeren Doppelbindungscharakter, welcher parallel geht mit einer Erhöhung des-

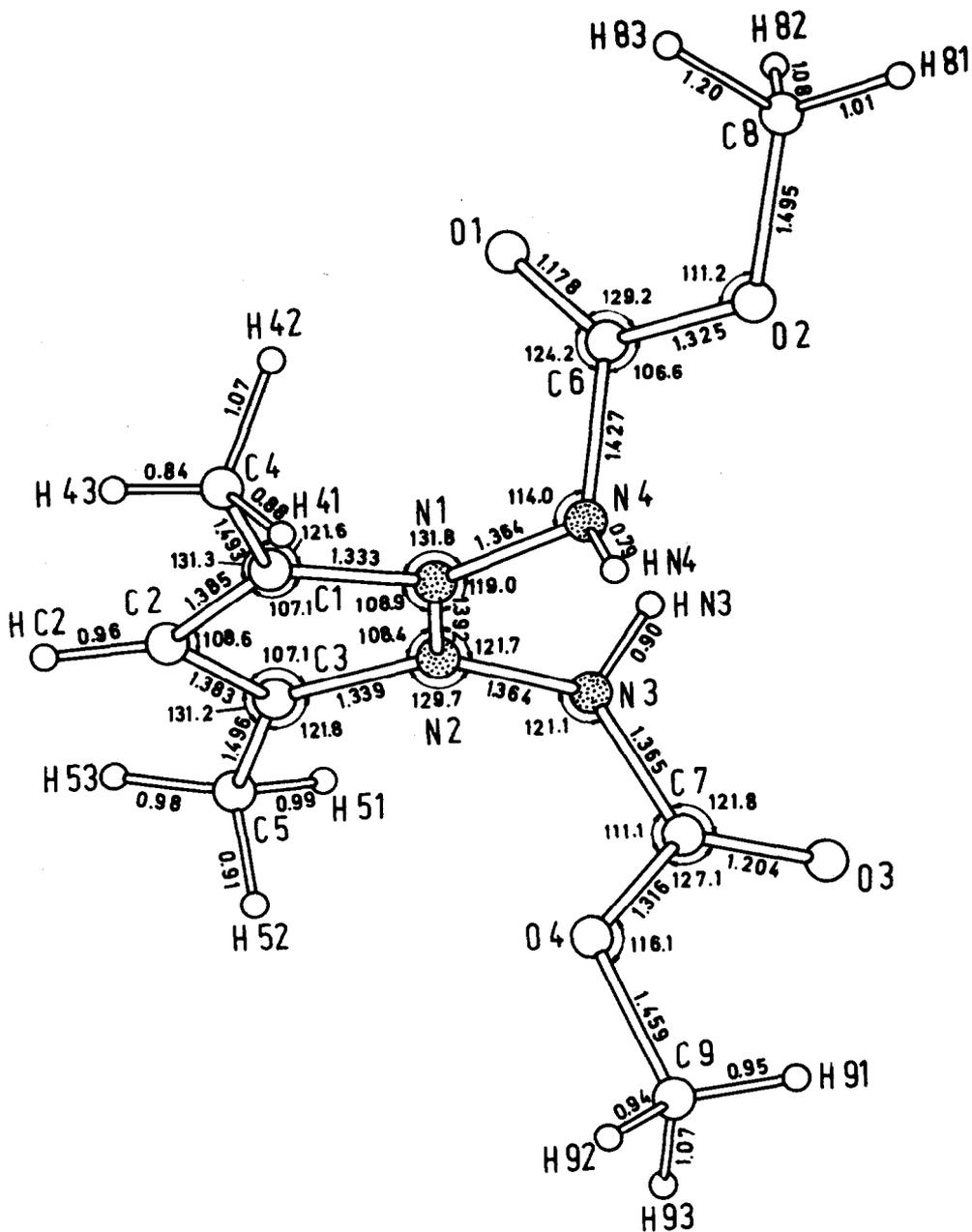


Abb. 1.: Struktur des Kations von 1,2-Bis(methoxycarbonylamino)-3,5-dimethylpyrazolium-bromid. Die Standardabweichungen für die angegebenen Bindungsabstände und Winkel sind: $> 0.004 < 0.008 \text{ \AA}$ (außer C(N)-H: $> 0.04 < 0.14 \text{ \AA}$) bzw. $> 0.3 < 0.5^\circ$.

selben bei der zugehörigen C=O-Doppelbindung C6-O1: 1.178 Å gegenüber C7-O3: 1.204 Å. In beiden Säureamidgruppen besteht unterschiedliche π -Resonanz zwischen formaler C=O-Doppel- und C-N-Einfachbindung. Primäre Ursache hierfür sind höchstwahrscheinlich intermolekulare H-Brücken. Zwischen beiden Amidgruppen und Br⁻ besteht eine H-Brücke (N3(4') ... Br: 3.25 Å). Beide N-H-Bindungen stellen sich in Richtung auf den N ... Br-Vektor ein, wobei aus Packungsgründen N4 wesentlich stärker als N3 von sp² nach sp³ umhybridisiert. Mit dieser Umhybridisierung an N4 korreliert die Verkleinerung des N-N-C-Winkels an N4 (114.0°) um ca. 7° gegenüber dem gleichen Winkel an N3 (121.1°).

Einer der Autoren (F. Pertlik) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Literaturverzeichnis:

1. S. Sommer u. A. Gieren, *ibid.* , vorangehende Arbeit
2. T. La Cour u. S.E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 27, 1845 (1973)
3. P.-G. Jönsson u. W.C. Hamilton, Acta Cryst. B26, 536 (1970)