

Bildung und Struktur von Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitramin, $[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{NNO}_2$

Formation and Structure of Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitramine, $[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{NNO}_2$

Lutz Heuer und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Dietmar Schomburg⁺

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **44b**, 911–916 (1989); eingegangen am 12. Dezember 1988/14. Februar 1989

Aryllithium Compounds, Nitryl Chloride, Nitramines, X-Ray Structure

Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitramine (**1**) was found to be one of the products of the reaction of nitryl chloride, NO_2Cl with 2,6-dimethoxyphenyl lithium. **1** was characterized through its NO_2 vibrations in the IR spectrum, $\nu_{\text{as}} = 1540 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{s}} = 1290 \text{ cm}^{-1}$, and its identity was confirmed by its elemental analysis, ^1H and ^{13}C NMR data, and its mass spectrum. According to a single crystal X-ray structure determination, **1** is nearly planar about the central N–N bond; the N–N bond length is 136.3 pm. In addition, two further products of the reaction were also characterized, 1-chloro-2,6-dimethoxybenzene (**2**) and 2,4-dichloro-1,5-dimethoxybenzene (**3**).

In Anlehnung an das von uns beschriebene Prinzip der Darstellung von Aryldifluorosphinen durch Umsetzung von Aryllithiumverbindungen mit Chlor-difluorophosphin [1] wurde die Darstellung von Nitroaromaten durch die Umsetzung von Aryllithiumverbindungen mit Nitrylchlorid in Betracht gezogen. Als Beispiel wurde die Reaktion von 2,6-Dimethoxyphenyllithium mit NO_2Cl gewählt. Die erwartete Nitroverbindung, ArNO_2 ($\text{Ar} = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$) wurde nicht beobachtet. Eines der bei dieser Umsetzung in geringer Menge entstehenden Produkte war das Nitramin, Ar_2NNO_2 (**1**).

Nitramine können auf Grund der wenig stabilen N–N-Bindung brisante Sprengstoffe sein, z. B. 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan (RDX) oder 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (HMX, II) [2]. Trotzdem ist über diese interessante Verbindungsklasse relativ wenig bekannt, und nur von einigen aliphatischen Vertretern existieren Röntgenstrukturdaten. Wir haben daher die von uns unerwartet erhaltene Verbindung **1** vollständig charakterisiert.

Experimentelles

Allgemeines: Die Manipulation der Verbindungen erfolgte nach Standard-Hochvakuum-Methoden [3]. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet [4]. Die NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) wurden auf den Geräten AC 200, AM 300 und WM 400 der Firma BRUKER aufgenommen. TMS (^1H) und CDCl_3 (^{13}C ; $\delta\text{C} = \text{TMS} + 77,05$) dienten als interne Referenzsubstanzen. Chemische Verschiebungen zu, bezogen auf die Referenzsubstanz, erhöhten Frequenzen sind mit positivem Vorzeichen angegeben. Die Multiplizitätsangaben für die ^{13}C -NMR-Daten beziehen sich auf die Zahl der an den Kohlenstoff gebundenen Protonen, z. B. q(CH_3), t(CH_2), d(CH), s(C). Diese Daten sind aus DEPT-Spektren [5] erhalten worden. Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan-MAT 8430-Instrument bei 70 eV aufgenommen. Alle Peaks, von typischer isotopischer Verteilung, sind auf ^{12}C , ^{14}N und ^{35}Cl bezogen. Die Infrarotspektren wurden im Bereich von $4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ auf dem Gerät Nr. 4260 der Firma Beckman aufgenommen. Die jeweiligen Intensitätsangaben sind w (weak), m (medium), s (strong) und vs (very strong). Die Schmelzpunkte wurden auf dem Gerät Nr. 530 der Firma Büchi unter Verwendung von 0,1 mm Schmelzpunktkapillaren bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes 1,3-Dimethoxybenzol.

Ausgangsmaterialien: Kommerzielles 1,3-Dimethoxybenzol (Resorcindimethylether) und *n*-Butyllithium (1,6 M, ca. 15% in Hexan) wurden ohne wei-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.

⁺ Kristallstrukturanalyse.

tere Reinigung eingesetzt. Nitrylchlorid wurde nach einer Literaturvorschrift [6] dargestellt.

Vorsicht: Alle Arbeiten mit Nitrylchlorid sollten hinter einer Schutzscheibe in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden.

Umsetzung von 2,4-Dimethoxyphenyllithium mit Nitrylchlorid

Eine Mischung von 15,0 g (0,109 mol) Resorcindimethylether in 50 ml Ether und 40 g (0,094 mol) einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan wurde in einem mit einem Teflon®-Hahn versehenen dickwandigen Glasrohr von 380 ml Inhalt über 3 d bei R.T. gerührt. Nach Abkühlung auf -196°C wurden (bei $ca. 10^{-2}$ mm) 8,6 g (0,106 mol) Nitrylchlorid einkondensiert. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und die Temperatur innerhalb von 10 min auf -95°C erhöht, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun färbte. Nach 2 h Stehen zwischen -90°C und -70°C wurde das Reaktionsgemisch magnetisch gerührt und seine Temperatur innerhalb 1,5 h auf R.T. gebracht. Der nach Zusatz von 40 ml gesättigter Kochsalzlösung gebildete Feststoff wurde abfiltriert, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert, und die organischen Phasen sowie der Feststoff vereinigt. Nach Zusatz von 100 ml Toluol wurden die flüchtigen Produkte im Rotationsverdampfer abgezogen. Der dabei verbleibende schwarze Rückstand wurde in *ca.* 100 ml Dichlormethan aufgenommen, durch 100 g basisches Aluminiumoxid (Woelm) filtriert und mit 200 ml Dichlormethan nachgewaschen. Beim erneuten Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein braunes Öl, das in *ca.* 30 ml einer Mischung von Dichlormethan und Methanol (2:1) aufgenommen wurde. Nach 1 d bei -25°C und Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch wurden 0,44 g (2,4%) nadelförmige Kristalle von **1** isoliert; Fp. $163\text{--}164^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Die zunächst farblosen Kristalle nahmen bei der Aufbewahrung bei R.T. innerhalb einiger Stunden eine gelbe Farbe an. Die Löslichkeit von **1** in Dichlormethan war etwa 50–70 mg/ml. Die Verbindung zersetzte sich in Lösung innerhalb einiger Stunden.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (334,33)

Gef. C 57,48 H 5,53 N 8,35,

Ber. C 57,48 H 5,44 N 8,37.

Massenspektrum (bei 100°C): M^{+} 334 (64%); $\text{M}-\text{NO}_2+\text{H}^{+}$ 289 (92%); $\text{M}-\text{NO}_2^{+}$ 288 (Basispeak); $\text{M}-\text{NO}_2-\text{CH}_3^{+}$ 243 (82%); $(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^{+}$ 151 (68%). Die relativen Intensitäten aller anderen Peaks betrugen weniger als 20%.

^1H -NMR-Spektrum (bei 300,13 MHz in CDCl_3): $\delta\text{H}_{(4)}$ 7,26, $^3J(\text{HH})$ 8,5 (t, 2H); $\delta\text{H}_{(3,5)}$ 6,57, $^3J(\text{HH})$ 8,5 (d, 4H); $\delta(\text{CH}_3\text{O})$ 3,76 (s, 12H).

^{13}C -NMR-Spektrum (bei 75,47 MHz in CDCl_3): $\delta\text{C}_{(2,6)}$ 156,5 (s); $\delta\text{C}_{(3,5)}$ 104,9 (d); $\delta\text{C}_{(4)}$ 129,8 (d); $\delta(\text{CH}_3\text{O})$ 56,3 (q). Die ^{13}C -Resonanz des an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatoms konnte nicht beobachtet werden.

IR-Spektrum (in KBr): 3010 (w), 2970 (w), 2940 (w), 2910 (w), 2840 (w), 1600 (vs), 1540 (vs), 1485 (vs), 1460 (m), 1440 (s), 1315 (vs), 1300 (s), 1290 (vs), 1285 (vs), 1265 (vs), 1200 (m), 1180 (s), 1120 (vs), 1033 (m), 960 (m), 815 (s), 780 (s), 750 (m), 740 (w), 720 (w), 635 (m), 540 (w).

Nach der vorstehend beschriebenen Isolierung von **1** wurde, nach dem Abziehen von etwa der Hälfte des Lösungsmittels, ein weiteres farbloses, kristallines Produkt vom Fp. $71\text{--}72^{\circ}\text{C}$ erhalten und als 1-Chlor-2,6-dimethoxybenzol (**2**) identifiziert (1,05 g; 5,6%).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_2$ (172,62)

Gef. C 55,51 H 5,22 Cl 20,68,

Ber. C 55,66 H 5,27 Cl 20,54.

Massenspektrum (bei R.T.): M^{+} 172 (Basispeak); $\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}^{+}$ 129 (45%). Die Intensität der weiteren Peaks war geringer als 20%.

^1H -NMR-Spektrum (bei 300,13 MHz in CDCl_3): $\delta\text{H}_{(4)}$ 7,16, $^3J(\text{HH})$ 8,5 (t, 1H); $\delta\text{H}_{(3,5)}$ 6,59, $^3J(\text{HH})$ 8,5 (d, 2H); $\delta\text{CH}_3\text{O}$ 3,89 (s, 6H).

^{13}C -NMR-Spektrum (bei 75,47 MHz in CDCl_3): $\delta\text{C}_{(2,6)}$ 156,4 (s); $\delta\text{C}_{(3,5)}$ 105,0 (d); $\delta\text{C}_{(4)}$ 127,1 (d); $\delta\text{CH}_3\text{O}$ 56,4 (q). Die ^{13}C -Resonanz des mit Cl verknüpften Kohlenstoffatoms wurde nicht beobachtet.

Der nach der Isolierung von **2** verbleibende Rückstand wurde schließlich einer fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei gingen zunächst 5,1 g (33,9%) Resorcindimethylether über (Identifizierung durch das ^1H -NMR-Spektrum). Die darauffolgende Fraktion (Kp. $98\text{--}101^{\circ}\text{C}/0,3$ mm) wurde als gelber Feststoff (2,8 g) erhalten. Bei der Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol resultierten daraus 1,10 g (4,9%) 2,4-Dichlor-1,5-dimethoxybenzol (**3**) vom Fp. $117\text{--}118^{\circ}\text{C}$ (Lit. [7] $118\text{--}119^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$ (207,07)

Gef. C 46,37 H 3,92 Cl 32,10,

Ber. C 46,40 H 3,90 Cl 34,24.

Massenspektrum (bei R.T.): M^{+} 206 (Basispeak); $\text{M}-\text{CH}_3^{+}$ 191 (20%); $\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}^{+}$ 163 (72%). Die relativen Intensitäten der restlichen Peaks betrugen weniger als 20%.

^1H -NMR-Spektrum (bei 400,13 MHz in CDCl_3): $\delta\text{H}_{(3)}$ 7,29 (s, 1H); $\delta\text{H}_{(6)}$ 6,49 (s, 1H); $\delta\text{CH}_3\text{O}$ 3,89 (s, 6H).

^{13}C -NMR-Spektrum (bei 100,61 MHz in CDCl_3): $\delta\text{C}_{(1,5)}$ 154,5 (s); $\delta\text{C}_{(2,4)}$ 113,8 (s); $\delta\text{C}_{(3)}$ 130,3 (d); $\delta\text{C}_{(6)}$ 97,7 (d); $\delta\text{CH}_3\text{O}$ 56,3 (q).

In einem zweiten Ansatz wurde eine Mischung von 32,0 g (0,232 mol) Resorcindimethylether in 100 ml Ether und 100 g (0,234 mol) einer 15-proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan in einem wie oben beschriebenen dickwandigen Glasrohr von 720 ml Inhalt 3 d bei R.T. magnetisch gerührt. Nach der Abkühlung auf -196°C wurden 18,9 g (0,232 mol) Nitrylchlorid einkondensiert. Das Rohr wurde verschlossen und die Temperatur des Reaktionsgemisches stufenweise auf R.T. gebracht, zunächst auf -100°C (10 min), auf -50°C (innerhalb 3 h) und schließlich auf R.T. (0,5 h). Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende dunkelbraune Öl wurde in 1,5 l Dichlormethan über ca. 50 g Aluminiumoxid (basisch, Woelm) filtriert. Danach wurde die halbe Menge des Lösungsmittels abgezogen und ca. 200 ml Methanol zugesetzt. Nach 16 h bei -25°C kristallisierte **1** in Form gelber Nadeln. Umkristallisation aus Methanol/Dichlormethan (ca. 200 ml; Verhältnis ca. 1:1) ergab 3,05 g (7,9%) reines **1**.

Röntgenstrukturanalyse: **1** kristallisierte aus Dichlormethan in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit den aus 15 Reflexen diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 772,69(9)$, $b = 1381,34(15)$, $c = 1877,95(19)$ pm, $\beta = 98,265(9)^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1,404$ g/cm 3 . Die Beugungsintensitäten wurden bei 293 K auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ P2_1) unter Verwendung von monochromatischer Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154,18$ pm) im $\theta-2\theta$ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 135^\circ$) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2,93 und 29,30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptions-Korrektur ($\mu = 5,587$ mm $^{-1}$) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1847 $\{F \geq 4,0 \sigma(F)\}$ der gemessenen 3550 Reflexe verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden aus den Koordinaten der benachbarten Atome ermittelt und gemeinsam mit denen der direkt gebundenen Kohlenstoffatome isotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0,081$ ($R_w = 0,070$). Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1,0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronenmaxima Werte von $0,31 \cdot 10^6$ e/pm. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76 [8] verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren [9] benutzt.

Tab. I. Lageparameter der Atome in **1**.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Ueq
N(1)	0,4103(5)	0,6516(3)	0,3371(2)	0,037(1)
N(2)	0,3093(7)	0,6905(3)	0,2786(2)	0,043(1)
O(1)	0,3657(6)	0,6837(3)	0,2207(2)	0,060(1)
O(2)	0,1733(6)	0,7308(3)	0,2872(2)	0,058(1)
C(11)	0,5561(8)	0,5935(4)	0,3260(3)	0,042(1)
C(12)	0,5320(9)	0,5044(4)	0,2922(3)	0,050(2)
O(12)	0,3642(6)	0,4811(3)	0,2664(2)	0,059(1)
C(121)	0,3241(11)	0,3813(5)	0,2537(4)	0,082(2)
C(13)	0,6760(10)	0,4477(4)	0,2842(3)	0,058(2)
C(14)	0,8405(10)	0,4805(5)	0,3110(3)	0,062(2)
C(15)	0,8680(8)	0,5686(4)	0,3450(3)	0,056(2)
C(16)	0,7250(8)	0,6266(4)	0,3520(3)	0,043(1)
O(16)	0,7331(5)	0,7143(3)	0,3844(2)	0,052(1)
C(161)	0,8992(8)	0,7506(5)	0,4153(3)	0,065(2)
C(21)	0,3658(7)	0,6720(4)	0,4072(3)	0,041(1)
C(22)	0,3188(7)	0,5965(4)	0,4487(3)	0,044(1)
O(22)	0,3034(5)	0,5091(3)	0,4166(2)	0,055(1)
C(221)	0,2403(9)	0,4291(5)	0,4554(4)	0,069(2)
C(23)	0,2932(8)	0,6142(5)	0,5194(3)	0,060(2)
C(24)	0,3107(8)	0,7075(6)	0,5455(3)	0,066(2)
C(25)	0,3528(8)	0,7833(5)	0,5045(3)	0,060(2)
C(26)	0,3816(7)	0,7650(4)	0,4336(3)	0,046(1)
O(26)	0,4236(5)	0,8349(3)	0,3887(2)	0,057(1)
C(261)	0,4694(12)	0,9282(5)	0,4154(4)	0,087(2)
Cl(1)	0,1937(50)	0,1764(15)	0,3918(17)	0,212(7)
Cl(2)	-0,0174(26)	0,0454(13)	0,4228(8)	0,130(4)
C(1)	0,0354(14)	0,1100(9)	0,3489(5)	0,133(4)
Cl(3)'	-0,0122(20)	0,0191(17)	0,3968(16)	0,217(5)
Cl(4)'	0,2416(14)	0,1611(8)	0,3695(10)	0,150(3)

1 kristallisierte zusammen mit einem Molekül CH_2Cl_2 . Dieses Molekül liegt im Kristall fehlgeordnet in mindestens zwei verschiedenen Anordnungen vor. Auf diese Fehlordnung sowie auf die geringe Größe des Kristalls ist wahrscheinlich der vergleichsweise hohe *R*-Wert zurückzuführen. Die Atomkoordinaten sind in Tab. I angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von 2,6-Dimethoxyphenyllithium mit Nitrylchlorid wurde die Bildung der erwarteten Nitroverbindung ArNO_2 ($\text{Ar} = 2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) nicht beobachtet. Stattdessen wurden drei andere Produkte, Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitramin (**1**), 1-Chlor-2,6-dimethoxybenzol (**2**) und 2,4-Dichlor-1,5-dimethoxybenzol (**3**) isoliert und charakterisiert. Die Verbindungen **2** und **3** sind literaturbekannt; vgl. z. B. Lit. [7, 10].

Zum Mechanismus der Bildung von **1** sind kaum Aussagen möglich. Da die Bildung von aromatischen Nitroverbindungen nicht beobachtet wurde, spielen Nitroniumionen im Reaktionsgeschehen vermutlich

keine wesentliche Rolle. Nitrylchlorid liegt in Lösung in zwei tautomeren Formen vor, als O_2NCl und als $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{Cl}$ [11–14]. In Abwesenheit von Lewis-Säuren kann NO_2Cl daher sowohl chlorierend als auch nitrierend wirken [11,12]. Durch die chlorierenden Eigenschaften ist das Auftreten von **2** und **3** zu erklären. So wurde ArLi mit anderen chlorierenden Agenzien (z. B.: Cl_2 , CCl_4 , C_2Cl_6 , N-Chlorsuccinimid) zu **2** umgesetzt. Die Reduktion des Nitro-Stickstoffs zum Amin-Stickstoffatom erfolgt vermutlich schrittweise. Dabei könnte zunächst ArNO_2 gebildet worden sein, das dann mit weiterem ArLi reagiert [15].



Die weitere Reaktion bis zum Nitramin ist ungeklärt.

Nitramine stellen eine schwierig darstellbare Substanzklasse dar [16]. Dies trifft insbesondere für aromatische Nitramine zu, da die dabei eingesetzten Reagenzien in der Regel auch nitroaromatische Amine bilden [17]. So wurden z. B. Diphenylnitramin, Bis(4-methylphenyl)nitramin und 9-Nitrocarbazol durch Umsetzung der lithiierten Amine mit Isoamylnitrat erhalten [17]. Die Ausbeuten betrugen hier zwischen 4 und 11% (für Ph_2NNO_2 und 9-Nitrocarbazol) und 57% für Bis(4-methylphenyl)nitramin. Die von uns erhaltene Ausbeute an **1** von 7,9% ist in diesem Zusammenhang als annehmbar anzusehen, zumal die Verbindung im Eintopfverfahren aus einem durch Methoxygruppen stark aktivierten Aromaten erhalten wird. Insgesamt wurden je rund 50% des eingesetzten Resorcindimethylethers unverändert bzw. in Form der Produkte **1** bis **3** wiedergefunden.

Die IR-Daten von **1** im Bereich der NO_2 -Valenzschwingungen (Tab. II) sind charakteristisch.

Auch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (hohe Symmetrie) von **1**, in Verbindung mit dem Massenspek-

trum und der Elementaranalyse, sprechen für das Vorliegen einer NNO_2 -Gruppierung. Ein ^{15}N -NMR-Spektrum von **1** (gesättigte Lösung in DMSO; Bruker AM 500, 50,7 MHz) wurde von Professor L. Stefaniak (Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau, Polen) durch Vermittlung von Dr. G. A. Webb (Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford GU2 5XH, England) aufgenommen. Nach 9001 Pulsen wurden zwei schwache Resonanzen bei $-34,02$ ppm (NO_2) und $-208,76$ ppm (Ar_2N) (ref. CH_3NO_2) beobachtet [18].

Die Fragmentierung von **1** im Massenspektrum ist vergleichbar mit der anderer Nitramine [17]. Das bei niedriger Einlaßtemperatur (25°C) beobachtete Massenspektrum stimmt mit dem angegebenen bis auf die Intensitäten überein. Bei höherer Temperatur wird ein stärkerer Molpeak beobachtet, was auf eine Umlagerung von **1** in ein isomeres nitroaromatisches Amin hindeutet. Thermisch induzierte Umlagerungsaktionen dieser Art sind in Lit. [17] beschrieben. Die Stabilität von **1** ist aber auch in Lösung begrenzt, z. B. färbt sich die anfangs klare Lösung in Dichlormethan in wenigen Stunden dunkelbraun.

Zum endgültigen Beweis der Identität von **1** wurde eine Röntgenstrukturanalyse unternommen.

Die Molekülstruktur von **1** weist einen im wesentlichen planaren zentralen Nitramin-Teil und fast senkrecht dazu stehende Aryl-Liganden auf. Die beiden Stickstoff-Atome sind praktisch planar konfigu-

Tab. II. Symmetrische und asymmetrische NO_2 -Valenzschwingungen aromatischer Nitramine.

Verbindung	ν_{as}	ν_{s}	$\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$
Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitramin (1)	1540	1290 ^a	250
Diphenylnitramin	1535	1290	245
Bis(4-methylphenyl)nitramin	1522	1272	250
9-Nitrocarbazol	1540	1276	264

^a Die Zuordnung von ν_{s} ist nicht gesichert.

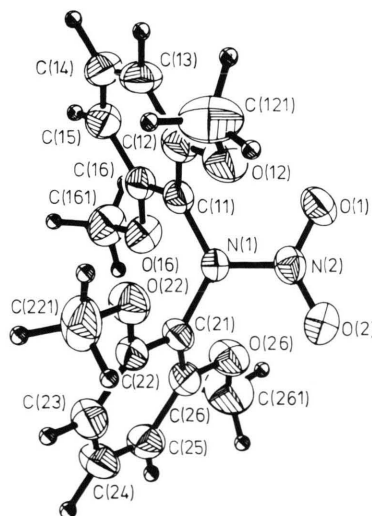


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung **1**.

riert (Winkelsumme am Amin-Stickstoff 359,9°, am Nitro-Stickstoff 360,0°). Die Bindungsebenen der Stickstoffatome schließen einen Diederwinkel von nur *ca.* 10° (Torsionswinkel C–N–N–O –9,1 bis –9,8°) ein, obwohl aus dieser Anordnung starke Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Nitro-Gruppe und den Kohlenstoffatomen am Amino Stickstoff resultieren (O1...C11 261 pm und O2...C21 264 pm). Diese Tatsache sowie die sehr kurze beobachtete N–N-Bindungslänge von 136,3 pm deuten auf eine Erhöhung des Bindungsgrades in der zentralen N–N-Gruppierung durch $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkungen hin. In einer kürzlich publizierten theoretischen Arbeit, die sich mit dem Bindungszustand in Nitraminen befaßt (*Ab initio* MO-Studien [2]), wurde für die N–N-Gruppierung in diesen Verbindungen ein Bindungsgrad von *ca.* 1,6 berechnet. Die Bindungsparameter der Nitramin-gruppierung in **1** stimmen gut mit denen verwandter

Nitramine überein (vgl. Lit. [2] und dort zitierte Literatur).

Die aromatischen Gruppen sind – vermutlich aus sterischen Gründen – stark aus der zentralen Ebene herausgedreht (C–C–N–N-Torsionswinkel *ca.* –65°). Alle Bindungslängen und -winkel für **1** entsprechend dem in Abb. 1 zugrunde gelegten Nummerierungsschema sind in Tab. III aufgeführt.

L. H. dankt dem Land Niedersachsen für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Diese Arbeit wurde durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, BAYER AG, CHEMETALL GmbH und HOECHST AG unterstützt. Unser Dank gilt schließlich den Herren Dr. H.-M. Schiebel (Institut für Organische Chemie) und Prof. Dr. L. Ernst (Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig) für die Aufnahme von Massen- bzw. NMR-Spektren.

N(2)–N(1)	136,3(5)	C(11)–N(1)	142,3(6)
C(21)–N(1)	143,6(6)	O(1)–N(2)	123,2(5)
O(2)–N(2)	122,0(5)	C(12)–C(11)	138,4(7)
C(16)–C(11)	140,3(7)	O(12)–C(12)	135,6(7)
C(13)–C(12)	138,6(8)	C(121)–O(12)	142,7(7)
C(14)–C(13)	137,5(9)	C(15)–C(14)	137,6(8)
C(16)–C(15)	138,6(7)	O(16)–C(16)	135,3(6)
C(161)–O(16)	142,2(6)	C(22)–C(21)	138,1(7)
C(26)–C(21)	137,6(7)	O(22)–C(22)	134,8(6)
C(23)–C(22)	139,3(7)	C(221)–O(22)	144,6(6)
C(24)–C(23)	137,8(9)	C(25)–C(24)	136,6(9)
C(26)–C(25)	140,4(7)	O(26)–C(26)	135,1(6)
C(261)–O(26)	141,0(7)		
C(11)–N(1)–N(2)	118,6(4)	C(21)–N(1)–N(2)	118,4(4)
C(21)–N(1)–C(11)	123,0(4)	O(1)–N(2)–N(1)	116,5(5)
O(2)–N(2)–N(1)	118,5(4)	O(2)–N(2)–O(1)	124,9(4)
C(12)–C(11)–N(1)	120,8(5)	C(16)–C(11)–N(1)	118,8(5)
C(16)–C(11)–C(12)	120,4(5)	O(12)–C(12)–C(11)	115,6(5)
C(13)–C(12)–C(11)	119,7(6)	C(13)–C(12)–O(12)	124,6(5)
C(121)–O(12)–C(12)	117,6(5)	C(14)–C(13)–C(12)	119,2(5)
C(15)–C(14)–C(13)	122,3(6)	C(16)–C(15)–C(14)	118,9(6)
C(15)–C(16)–C(11)	119,5(5)	O(16)–C(16)–C(11)	115,4(5)
O(16)–C(16)–C(15)	125,1(5)	C(161)–O(16)–C(16)	118,6(5)
C(22)–C(21)–N(1)	119,1(5)	C(26)–C(21)–N(1)	119,6(5)
C(26)–C(21)–C(22)	121,3(5)	O(22)–C(22)–C(21)	116,0(4)
C(23)–C(22)–C(21)	119,4(6)	C(23)–C(22)–O(22)	124,7(5)
C(221)–O(22)–C(22)	118,3(5)	C(24)–C(23)–C(22)	118,9(6)
C(25)–C(24)–C(23)	122,4(6)	C(26)–C(25)–C(24)	118,7(6)
C(25)–C(26)–C(21)	119,4(6)	O(26)–C(26)–C(21)	117,3(5)
O(26)–C(26)–C(25)	123,3(5)	C(261)–O(26)–C(26)	120,1(5)

Tab. III. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **1**.*

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53845, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] L. Heuer und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **39**, 197 (1988).
- [2] P. Politzer, N. Sukumar, K. Jayasuriya und S. Ranganathan, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3425 (1988).
- [3] D. F. Shriver, *Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, N. Y. (1969).
- [4] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, „Purification of Laboratory Chemicals“, Pergamon Press, Oxford (1966).
- [5] D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48**, 323 (1982).
- [6] a) G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Bd. 1, S. 476, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1975);
b) W. Seidenfaden und D. Pawellek, in Houben/Weyl: „Methoden der Organischen Chemie“, Bd. 10/1, S. 477 und S. 764, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1971).
- [7] Siehe z.B.: L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli und M. Montanucci, *Tetrahedron* **39**, 193 (1983).
- [8] G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- [9] D. T. Cromer und J. T. Waber, in „International Tables for Crystallography“, Vol. IV, S. 99ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [10] G. M. Shutske, T. B. K. Lee und G. M. Jobin, *Eur. Pat. Appl.*, EP 67,342 (Hoechst-Roussel Pharmaceuticals Inc.); *C.A.* **98**, P178927 u (1983).
- [11] Ref. [6b], S. 463.
- [12] Gmelins *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Bd.: Chlor, Teil B, Lieferung 2 {Cl Erg. [B]}, S. 521–532, Verlag Chemie, Weinheim (1969).
- [13] A. Boughriet, A. Coumare, J. C. Ficher, M. Warkel und G. Lehmann, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **209**, 323 (1986).
- [14] R. Vance und A. G. Turner, *Inorg. Chim. Acta.* **149**, 95 (1988).
- [15] *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1979), S. 206, 310, 328, 336 und 354.
- [16] S. C. Suri und R. D. Chapman, *Synthesis* **1988**, 143.
- [17] P. Welzel, *Chem. Ber.* **104**, 808 (1971).
- [18] Vgl. z.B. M. Witanowski, L. Stefaniak und G. A. Webb, *Ann. Repts. NMR-Spectr.* **18**, 159 (1986); Academic Press, London (1986) und dort zitierte Literatur.