

Strukturen ladungsgestörter Moleküle, 47 [1, 2]

Dinatrium- und Dikalium-Nitranilate:

Die Cyanin-Verzerrung der Kohlenstoff-Sechsringe

Structures of Charge-Perturbed Molecules 47 [1, 2]

Disodium and Dipotassium Nitranilates:

The Cyanine Distortion of the Six-Membered Carbon Ring

Hans Bock^{a,*}, Sabine Nick^a, Christian Näther^a, Jan W. Bats^a

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

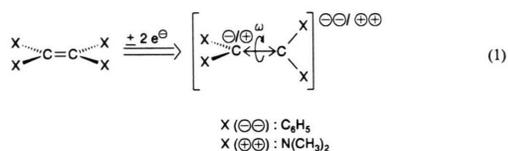
Professor Franz-Gustav Kollmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1021–1030 (1994); eingegangen am 17. März 1994

Cyanine Distortion of C₆-Rings, Single Crystal Structures, Semiempirical Calculations

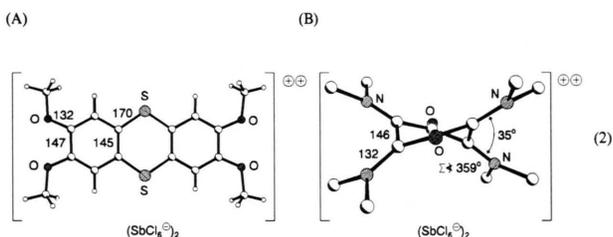
Crystals of lemon yellow dipotassium nitranilate and of yellow disodium nitranilate dihydrate have been grown and their structures determined at 290 and 200 K. The six-membered, O₂N-disubstituted rings show a pronounced cyanine distortion with all four CO bonds identical and the two (OCC(NO₂)CO)[⊖] chains connected by single CC bonds of each 156 pm length. In the anhydrous K[⊕] salt, the ring is planar, but in the Na[⊕] hydrate salt it exhibits a twist conformation. Quantum chemical calculations allow to reproduce the structure in every detail, demonstrate strong charge alternation along the cyanine chains with considerable delocalization into the O₂N acceptor substituents, and suggest that the rather long connecting CC bonds contain positively charged carbon centers on both ends. In addition, metal ion coordination effects as well as the rather high pK_a value of nitranilic acid are rationalized.

Cyanin-Störungen in Molekülonen, d.h. die Delokalisation einer geraden Anzahl von π -Elektronen über eine ungerade Anzahl von π -Zentren [3], bewirken zuweilen die stärksten bekannten Strukturänderungen [4]: So finden sich in geeignet substituierten Ethen-Dianionen [5] und Ethen-Dikationen [6] die nunmehr durch eine CC-Einfachbindung verknüpften Molekülhälften nahezu senkrecht zueinander verdrillt [4–6]:



Auch Kohlenstoff- π -Sechsringe können drastisch verzerrt werden: So gibt das 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Dikation trotz seines, nunmehr wie Anthracen 14 π -Elektronen enthaltenden Sechsring-Gerüsts den „aromatischen Geist“ auf und bildet zwei Cyanin-Ketten (OCCSCCCO)[⊖]

aus, welche durch 145–147 pm lange (!) CC-Querrippen verknüpft sind [7]:

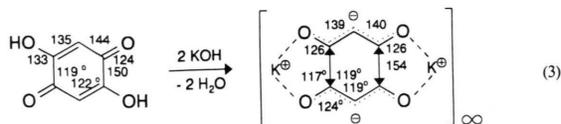


Mit dem Hochpotential-Oxidationssystem SbCl₅/H₂CCl₂ kann des weiteren Tetrakis(dimethylamino-*p*-benzochinon zu seinem Dikation oxidiert werden (2:B), dessen um 35° gegeneinander verdrillte Molekülhälften durch von 137 auf 146 pm verlängerte CC-Bindungen verbunden werden [8].

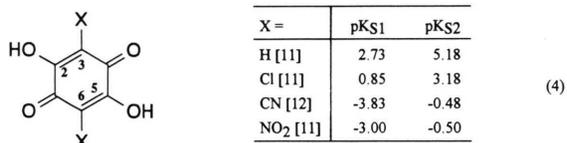
Cyanin-Verzerrungen von Sechsringen können in geeigneten Verbindungen bereits durch Säure/Base-Reaktionen bewirkt werden: So liefert Versetzen von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon mit Kaliumhydroxid ein Dikalium-Salz, dessen CO-Bindungen nunmehr alle 126 pm lang [9] und dessen CC-Bindungen von 135, 144 und 150 pm

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

Länge im Ausgangsmolekül [10] noch stärker auf 139, 140 und 154 pm (!) verzerrt sind [9]:

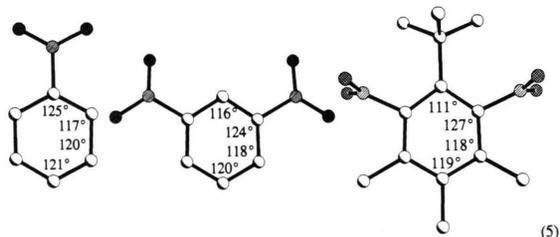


Die Säurestärke von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon-Derivaten werden durch Akzeptor-Substituenten in den 3,6-Positionen beträchtlich beeinflusst [11, 12]:



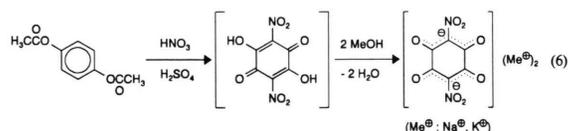
Schwach elektronenziehende Chlorsubstituenten senken die pK_S-Werte bereits um zwei Zehnerpotenzen, während starke Elektronenakzeptoren wie Cyano- oder Nitro-Gruppen zu anorganischen Säuren vergleichbaren Stärken führen. Die hierdurch veränderten Moleküleigenschaften seien an 2,5-Dinitro-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon, der Nitranilsäure, illustriert, deren hohe Acidität in ihrem Hexahydrat zu einer Struktur aus Dinitro-dihydroxy-*p*-benzochinon-Dianionen und Hydronium-Kationen führt [13, 14], welche Protonenleitfähigkeit aufweist [15].

Die beträchtlichen Störungen durch Nitro-Akzeptorgruppen zeigen sich auch in Strukturänderungen wie der Aufweitung der *ipso*-Winkel an Sechsring-Substitutionszentren [2], für die hier als Beispiele Nitrobenzol [16], *m*-Dinitrobenzol [17] oder 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol [2, 18] angeführt seien:



Ausgehend sowohl von der nachgewiesenen starken Nitrogruppen-Störung des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinons (4), als auch den ebenfalls literaturbekannten Sechsring-Verzerrungen (5) stellt

sich die Frage, welche Substitutionseffekte auf Cyanin-Ketten (2) ausgeübt werden. Hierzu bieten sich vor allem Strukturvergleiche zwischen analogen Salzen des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinons (3) und ihrer 3,6-Dinitro-Derivate (4) an. Von diesen sind die zahlreiche Wasserstoffbrücken enthaltenden Hydronium- und Ammonium-nitranilate [13] sowie die in Bandanordnung kristallisierenden Ca⁺⁺- und Sr⁺⁺- [19] sowie Zn⁺⁺- [20] Nitranilat-Salze bereits strukturell charakterisiert worden, allerdings ohne die Cyanin-Verzerrungen (3) zu diskutieren. Aus diesem Grunde berichten wir hier über Strukturbestimmungen der durch Nitrierung von 1,4-Diacetylbenzol zur zersetzlichen Nitranilsäure und deren weiterer Umsetzung mit Kalium- oder Natriumhydroxid erhaltenen [21] Alkali-Salze:



Umkristallisation aus Wasser liefert Einkristalle des zitronengelben, wasserfreien Dikalium-nitranilates und des gelben Dinatrium-nitranilat-Dihydrates (vgl. Exp. Teil).

Die Kristallstrukturen von Dikalium-nitranilat und Dinatrium-nitranilat-Dihydrat

Dikalium-nitranilat kristallisiert als bislang [13, 14, 19, 20] einziges hydratfreies Me⁺-Nitranilat-Salz in der monoklinen Raumgruppe C2/*m* mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die Dianionen bilden entlang der kristallographischen *c*-Achse Stapel und entlang der *b*-Achse Schichten aus (Abb. 1). Diese sind gegeneinander verschoben und zwischen ihnen sind die Kalium-Kationen eingelagert (Abb. 1). Der Schichtabstand beträgt 320 pm und bei Annahme eines π -System-Durchmessers von 340 pm [22] überlappen die π -Elektronenwolken benachbarter Anionen um etwa 6%.

Dinatrium-nitranilat-Dihydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Dianionen bilden wie im Kaliumsalz der Nitranilsäure (Abb. 1: A und C) entlang der kristallographischen *c*-Achse Schichten aus, welche gegeneinander

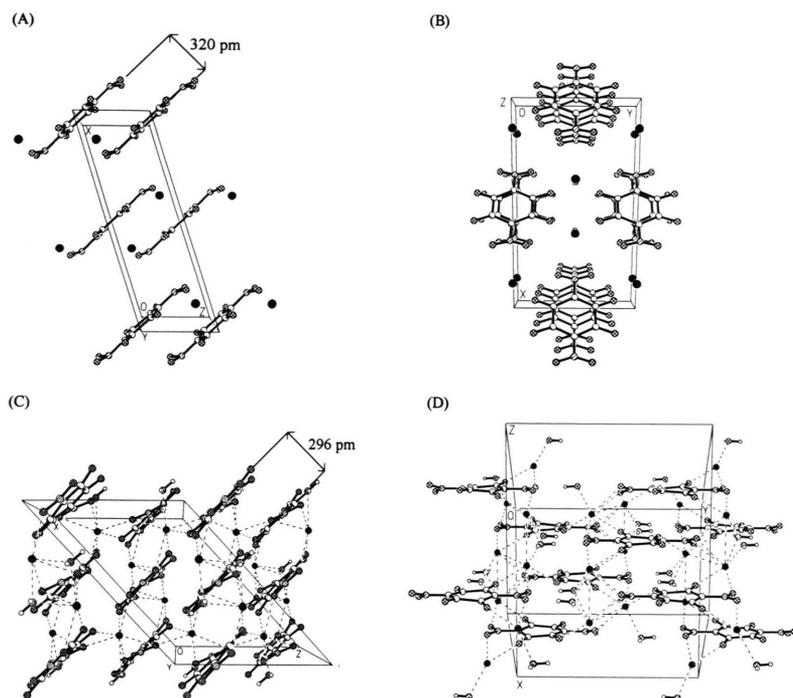


Abb. 1. Gitterpackungen von Dikalium-nitranilat (A, B: $C2/m$, $Z = 2$, $\otimes = O$; $\oslash = N$; $\bullet = K$) und von Dinatrium-nitranilat-Dihydrat (C, D: $C2/c$, $Z = 4$, $\otimes = O$; $\oslash = N$; $\bullet = Na$). Gitter-Darstellungen: A und C jeweils Einheitszelle entlang der b -Achse; B Einheitszelle entlang der c -Achse und D zusätzlich 5° um y gedreht.

der verschoben und zwischen die zweifach hydratisierte Natrium-Kationen eingelagert sind. Der Schichtabstand beträgt hier nur 296 pm, so daß im Vergleich zum Kalium-Salz eine wesentliche stärkere π -Überlappung von etwa 15% resultiert.

Die Kalium-Kationen sind insgesamt zehnfach an Sauerstoff-Zentren von fünf unterschiedlichen Dianionen koordiniert (Abb. 2: A); die Kontaktabstände $K^\oplus \cdots O$ betragen zwischen 278 und 319 pm. Details der Koordinationsphäre sind: Die Dianionen I und V besitzen $K^\oplus \cdots O$ -Kontakte zu einem ihrer Chinon-Sauerstoffzentren (I und V: $d_{K^\oplus \cdots OC} = 278$ pm) und zu einem Sauerstoffzentrum einer ihrer beiden Nitrogruppen ($d_{K^\oplus \cdots ON} = 319$ pm (I) oder 296 pm (V)). Zwei weitere Dianionen II und IV zeigen jeweils zweifache $K^\oplus \cdots O$ -Wechselwirkungen zu ihren Chinon-Sauerstoffzentren von 302 und 293 pm (II) oder 278 und 302 pm (IV) Länge. Nur das Dianion III bildet ausschließlich zwei $K^\oplus \cdots O$ -Kontakte zu einer seiner Nitrogruppen mit $d_{K^\oplus \cdots ON} = 289$ pm und 300 pm aus. Wie ersichtlich, werden die kürzeren Kontakte zu den Chinon-Sauerstoffzentren und längeren zu den Nitrogruppen ausgebildet. Bei Betrachtung des Gesamtgitters

(Abb. 1: A und B) besitzt jeder Chinonsauerstoff Kontakte zu drei Kalium-Kationen und jeder Nitrosauerstoff jeweils Kontakte zu zwei verschiedenen Kalium-Kationen.

Die Natriumkationen sind insgesamt achtfach an Sauerstoff-Zentren von drei Dianionen und zwei Wassermolekülen koordiniert; die Kontaktabstände $Na^\oplus \cdots O$ betragen zwischen 234 und 299 pm (Abb. 2: B). Die Wassermoleküle weisen $Na^\oplus \cdots O$ -Kontakte von 234 pm und 250 pm Länge auf. Die Dianionen II und III besitzen je einen $Na^\oplus \cdots O$ -Kontakt zu Chinon-Sauerstoffzentren und zu Nitrogruppen ($d_{Na^\oplus \cdots OC} = 240$ pm (I) und 243 pm (III); $d_{Na^\oplus \cdots ON} = 236$ pm (I) und 255 pm (III)). Die beiden längsten $Na^\oplus \cdots O$ -Kontaktabstände von 265 und 299 pm werden zu den beiden Sauerstoffzentren einer Nitrogruppe des Dianions II ausgebildet. Bei Betrachtung des Gesamtgitters (Abb. 1: C und D) besitzt jeder Chinon-Sauerstoff Kontakt zu einem und jeder Nitrosauerstoff zwischen eins und drei Kontakte zu Na^\oplus -Kationen; jedes der Wassermoleküle zwei Na^\oplus -Kontakte.

Strukturvergleiche zwischen den bekannten Metallsalzen der Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OH)_4$ sind

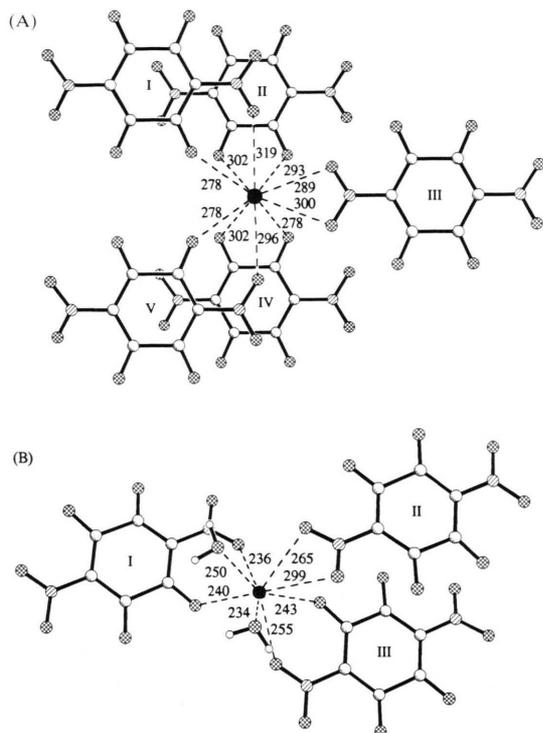


Abb. 2. Metallkation-Koordination in Alkali-nitranilat-Salzen: (A) K^{\oplus} -Koordination in Dikalium-nitranilat und (B) Na^{\oplus} -Koordination in Dinatrium-nitranilat-Dihydrat. (Kontaktabstände in pm: \otimes = O; \oslash = N; \bullet = K^{\oplus} , Na^{\oplus}).

nur mit Einschränkungen möglich: So kristallisiert das Kalium-Salz (Abb. 1: A und B) als einziges ohne Kristallwasser und die literaturbekannten [19, 20] Metall(II)-Nitranilate mit $Me^{\oplus\oplus} = Ca^{\oplus\oplus}$, $Sr^{\oplus\oplus}$ und $Zn^{\oplus\oplus}$ bilden Bandstrukturen mit größeren Schichtabständen als sie sich in den dichtgepackten Schichtstrukturen der hier beschriebenen Nitranilat-Salzen mit einwertigen Metall-Kationen finden (Tab. I).

Trotz der einschränkenden Vorbehalte fällt beim Strukturvergleich (Tab. I) auf: In den Erdalkali- und Zink-nitranilaten werden – vermutlich wegen der

Tab. I. Kontaktabstände $Me^{\oplus n} \cdots O$ [pm] in den bekannten Strukturen von Metall-Nitranilaten.

$Me^{\oplus n}$	Lit.	$d_{Me^{\oplus n} \cdots OH_2}$	$d_{Me^{\oplus n} \cdots O_2(N)}$	$d_{Me^{\oplus n} \cdots O^{\oplus}}$	$d_{Schicht}$
Na^{\oplus}		234–250	236–265 (299)	240–243	296
K^{\oplus}		–	289–300 (319)	293–302	320
$Ca^{\oplus\oplus}$	[19]	238–250	(430–494)	244–258	335
$Sr^{\oplus\oplus}$	[20]	257–263	(430–494)	244–258	335
$Zn^{\oplus\oplus}$	[20]	206	(399–411)	207–213	(590)

Bandstrukturen mit großen Zwischenräumen – keine Kontakte $Me^{\oplus\oplus} \cdots O$ zu den Nitrogruppen-Sauerstoffen ausgebildet. In den Alkali-Nitranilaten sind die Kontakte $Me^{\oplus} \cdots O$ zu den Chinon- und zu den Nitro-Sauerstoffen in etwa gleich lang. Die mit Ausnahme des wasserfreien Kalium-Salzes gefundenen Hydratwasser-Kontakte $Me^{\oplus n} \cdots O(H_2)$ weisen oft jeweils die kürzesten $Me^{\oplus n} \cdots O$ -Abstände auf.

Die Struktur der Nitranilat-Dianionen

Im Dikalium-Nitranilat besitzt das Dianion 2/m-Symmetrie mit einem Inversionszentrum in der Mitte des Sechsrings. Der Ring ist mit Abweichungen von -1 pm bis 1 pm planar (Abb. 3: A, B). Die Nitrogruppen sind durch sterische Wechselwirkungen um etwa 18° aus der Molekülebene verdrillt, so daß ihre Sauerstoffe auf jeweils zwei Kristallpositionen ungeordnet sind (Abb. 3: B). Das Dianion des Dinatrium-nitranilat-Dihydrates befindet sich lediglich auf einer zweizähligen Drehachse (Abb. 3: C, D), so daß hier die beiden Cyanin-Molekülhälften nicht identisch sind (Abb. 3: B und Tab. II). Des weiteren ist im Gegensatz zu allen anderen bekannten Nitranilat-Salzen der Sechsring nicht planar, sondern weist eine *twist*-Konformation mit Torsionswinkeln von 5° auf (Abb. 3: D).

Die Strukturen der Nitranilat-Dianionen in den Dikalium- und Dinatrium-(hydrat)-Salzen

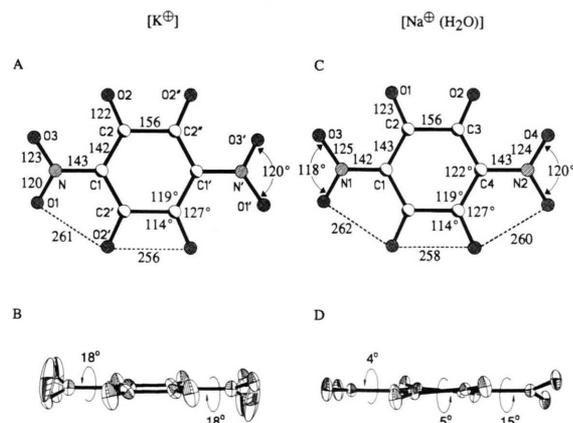


Abb. 3. Struktur des Nitranilat-Dianions im (A, B) Dikalium-nitranilat ($T = 293$ K) und im (C, D) Dinatrium-nitranilat-Dihydrat ($T = 200$ K): (A, C) Aufsichten mit Bindungslängen [pm] und Winkeln $[\circ]$ sowie symmetriegerechter Numerierung (‘ und ‘’: Drehoperationen) und (B, D) Seitenansichten mit 50% thermischen Ellipsoiden sowie mit den Torsionswinkeln der Nitrogruppen.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Dianionen im Dikalium-nitranilat und in Dinatrium-nitranilat-Dihydrat (bezüglich der symmetrieeingetragenen unterschiedlichen Numerierung des Kalium-nitranilates vgl. Abb. 3: A, C).

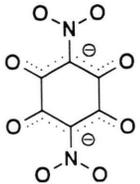
Bindung	K [⊕]	Na [⊕] (H ₂ O)	Winkel	K [⊕]	Na [⊕] (H ₂ O)
O(1)–C(2) O(2)–C(3)	121,9(3)	122,7(1) 122,9(1)	O(3)–N(1)–O(3B) O(4)–N(2)–O(4A)	120,3(4)	118,4(1) 120,3(1)
O(3)–N(1) O(4)–N(2)			N(1)–C(1)–C(2) C(2)–C(1)–C(2A)		
N(1)–C(1) N(2)–C(4)	142,5(4)	141,5(2) 142,6(2)	O(1)–C(2)–C(1) O(1)–C(2)–C(3)	127,0(2) 114,1(2)	126,6(1) 114,5(1)
C(1)–C(2) C(3)–C(4)			C(1)–C(2)–C(3) O(3) N(1)–C(1) C(2)		
C(2)–C(3)	156,1(3)	156,2(2)	O(4) N(2)–C(4) C(3)	18,2(3)	4,2(1)

stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein (Tab. II: ± 2 pm, $\pm 1^\circ$): lediglich die Diederwinkel $\omega(\text{ON}–\text{CC})$ zeigen größere Unterschiede. Im Kaliumsalz sind die kristallographisch identischen vier Bindungen $\text{C}=\text{O}^{\delta\ominus}$ 122 pm und die dazwischenliegenden $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen 142 pm lang. Die O_2N -substituierten Cyanin-Ketten ($\text{OCC}(\text{NO}_2)\text{CO}^{\ominus}$) werden im K^{\oplus} - wie im Na^{\oplus} -Salz jeweils durch zwei 156 pm lange CC-Einfachbindungen überbrückt. Alle Carbonyl-C-Zentren sind mit Winkelsummen von 360° (Abb. 3: A und C) planar. Dabei werden die $\text{C}=\text{O}^{\delta\ominus}$ -Gruppen mit Winkeln CCO von 114 und 127° auf nichtbindende $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände von 256 und 258 pm zusammengedrückt, welche damit in etwa den Abständen $\text{O}\cdots\text{O}$ zwischen Carbonyl- und Nitro-Sauerstoffzentren von 260 bis 262 pm Länge entsprechen. Mit einem van der Waals-Radius für Sauerstoff von 150 pm [22, 23] werden alle van der Waals-Abstandsummen $\text{O}\cdots\text{O}$ von 300 pm somit um 13 bis 15% unterschritten. Die beobachtete Winkelverzerrung $\Delta \ll \text{CCO} = 127^\circ - 114^\circ = 13^\circ$ führt jedoch nicht nur zu vergleichbaren intramolekularen Abständen $\text{O}\cdots\text{O}$, sondern ermöglicht darüber

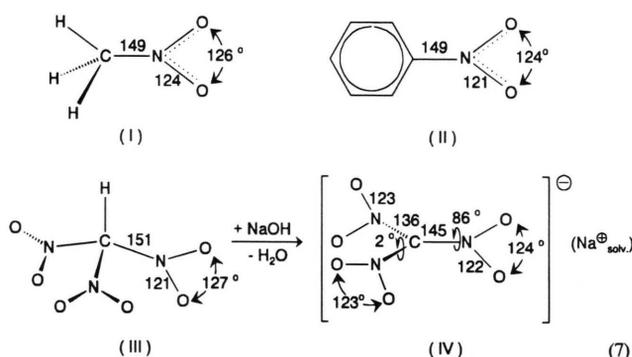
hinaus relativ kleine Verdrillungswinkel der Nitrogruppen, welche im K^{\oplus} -Salz mit 18° symmetrieeingetragenen identisch sind und im Na^{\oplus} -Dihydrat 4 und 15° betragen (Abb. 3: C und D, Tab. II). Die resultierenden geringen Störungen 2. Ordnung $\beta = \beta_o (\cos^2 a)$ von $(\cos^2 4^\circ) = 0,996$ bis $(\cos^2 19^\circ) = 0,894$ legen eine weitgehend ungehinderte Delokalisation der negativen Cyanin-Ladungen in die 3,6-Nitro-Substituenten (4) nahe. Im unsubstituierten 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon betragen die Winkel CCO 116 und 122° [10] und die geringere Verzerrung weitet den intramolekularen Abstand zwischen den Sauerstoffzentren auf 266 pm [10].

Alle bekannten Strukturen von Nitranilat-Salzen – einschließlich der von Hydronium- und Ammonium-Derivaten [13] – zeigen Cyanin-Verzerrungen [3, 4, 9]: Durch die Säure/Base-Reaktion (3) entstehen fünf Zentren/sechs Elektronen- π -Cyanineinheiten mit identischen Carbonyl-Gruppen, welche durch verlängerte CC-Einfachbindungen verknüpft sind. Nitro-Substitution an den 3,6-Ketten-C-Zentren verlängert die CC-Bindungen zwischen den Ketten um etwa 2 pm, ver-

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] in bekannten Strukturen von Nitranilat-Salzen.

	Me ^{⊕n}	Lit.	Refcode	d _{C–C}	d _{C≡C}	d _{C=O}	d _{C=N}	∠CCC	ω(CC–NO)
	Ca ^{⊕⊕}	[19]	FIBVAN	156	142	125	143	122	10°
	Sr ^{⊕⊕}	[19]	FIBVER	157	141	123	144	123	10°
	Zn ^{⊕⊕}	[20]	FATTEZ	154	140	124	144	123	42°
	(NH ₄ [⊕]) ₂	[13]	AMONAN 10	155	144	122	141	121	6°
	(H ₃ O [⊕]) ₂	[13]	NITRAN 01	155	143	124	144	123	22°

kürzt die CO-Bindungsängen um etwa 3 pm und vergrößert die *ipso*-Winkel an den Substitutionszentren von 119 auf 122° (vgl. (3) und Tab. II). Insbesondere diese CCC-Winkelaufweitung belegt die Elektronenakzeptorwirkung der Nitrogruppen [3], deren zusätzliche sterische Wechselwirkungen an der zunehmenden Verzerrung der CCO-Winkel von 116/122° auf 114/127° (vgl. (3) und Abb. 3: A und B) sowie an den relativ geringen Gruppenwinkeln $\angle \text{ONO} = 120^\circ$ (Tab. II) deutlich werden. Strukturvergleiche mit Prototyp-Nitroverbindungen wie Nitromethan [24], Nitrobenzol [16], Trinitromethan [25] oder seinem Trinitromethanid-Anion [26] zeigen:

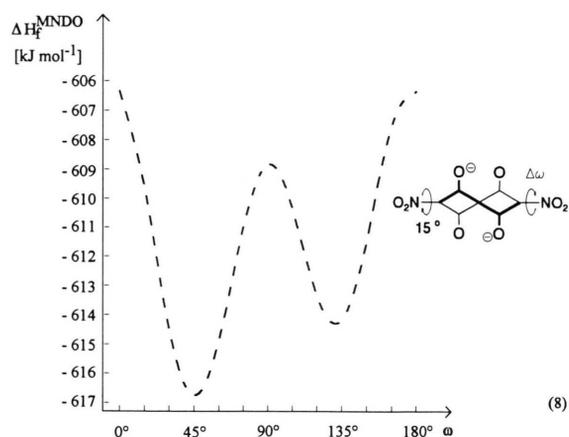


Mit dem Nitro-Substituenten als extremer Störung 2. Ordnung werden folgende Strukturänderungen (7) deutlich: π -Delokalisation in Neutralverbindungen (I) \rightarrow (II) verkürzt NO-Bindungsängen und ONO-Winkel geringfügig; bei Delokalisation negativer Ladungen (III) \rightarrow (IV), welche durch Verdrillungseffekte (IV) belegt wird, verringert sich der CN-Abstand drastisch von 151 auf 136 pm. In den Nitranilat-Dianionen der Alkali-Salze (Abb. 3: A und C) sind die Verdrillungswinkel der Nitrogruppen aus den Sechsringebenen gering und ihre NC-Bindungsängen von etwa 143 pm entsprechen nach (7:IV) einer erheblichen π -Delokalisation der Cyanin-Ladung an die O₂N-Sauerstoffzentren.

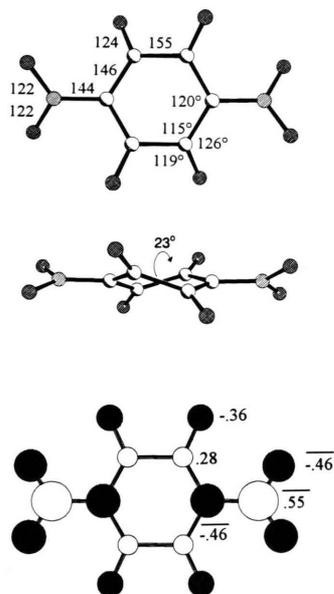
MNDO-Berechnungen an den Dialkali-Salzen der Nitranilat-Dianionen

Beide hier untersuchten Dianionen besitzen beträchtlich cyanin-verzerrte Gerüste; zusätzlich

weist das des wasserfrei kristallisierenden K⁺-Salzes einen planaren Sechsring auf, während der des Na⁺-Dihydrates in *twist*-Konformation mit Torsionswinkeln von 5° vorliegt (Abb. 3: B und D). MNDO-Berechnungen [27] ausgehend von den jeweiligen Kristallstrukturdaten liefern überraschend für den planaren C₆-Ring mit $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -593 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine um $\Delta \Delta H_f^{\text{MNDO}} = 14 \text{ kJ mol}^{-1}$ geringere (negative) Bildungsenthalpie als mit $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -607 \text{ kJ mol}^{-1}$ für dessen *twist*-Anordnung. Zur Klärung der Frage, ob dieses unerwartete Resultat auf die unterschiedlichen Torsionswinkel der Nitrogruppen (Abb. 3: B und D, Tab. II) zurückzuführen sein könnte, wird die Rotationsbarriere der um 4° verdrillten O₂N-Gruppe bei ansonsten konstanter Molekülgeometrie in 15°-Schritten abgeschätzt.



Vorausgesagt werden zwei Minima bei 45 und 134°, von denen das erstere relativ zum ΔH_f^{MNDO} -Maximum bei 0° um etwa -10 kJ mol^{-1} günstiger sein sollte. Für die experimentell bestimmten Verdrillungswinkel von 4 und 15° würden die ΔH_f^{MNDO} -Anteile näherungsweise zwischen 1–5 kJ mol⁻¹ betragen. Der Bildungsenthalpie-Unterschied zwischen den verschiedenartigen Sechsringen in den K⁺- und Na⁺-Salzen kann daher nur zum geringeren Teil auf den Nitrogruppen-Verdrillungen beruhen und muß überwiegend durch die im Dinatrium-Dihydrat bevorzugt kristallisierende *twist*-Konformation bedingt sein. Dies wird durch eine vollständige MNDO-Geometrieoptimierung des Nitranilat-Dianions gestützt, welche sowohl die Cyanin- als auch die *twist*-Verzerrung reproduziert:

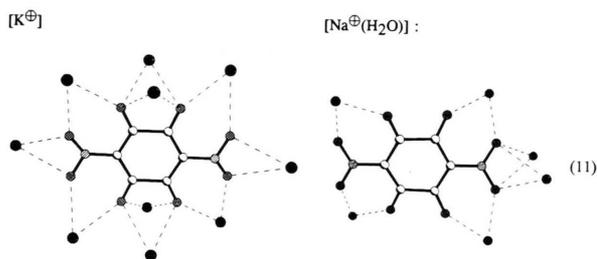


(10)

Der berechnete *twist*-Winkel liegt zwischen den experimentell bestimmten für das Na^\oplus -Salz (Abb. 3: D, $\varphi = 5^\circ$) und für Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon-Dikation (vgl. Abb. 2: B), $\varphi = 35^\circ$). In den 1,2,4,5-Tetrakis- und Hexakis(dimethylamino)-benzol-Dikationen [28, 29] werden sogar 49 und 50° erreicht. Die Ausbildung der Sechsring-*twist*-Konformation gehört somit zur Cyanin-Verzerrung und wird daher nur in Ausnahmefällen wie dem wasserfrei kristallisierenden K^\oplus -Salz (Abb. 1: A und B) durch eine besondere Gitteranordnung verhindert.

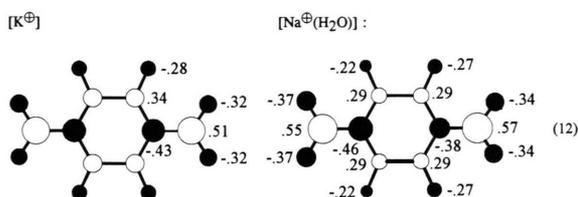
Die zusätzliche angegebene MNDO-Ladungsverteilung (10) zeigt für die verschiedenartigen Ringkonformationen der K^\oplus - und Na^\oplus -Salze vernachlässigbare Abweichungen. Die Cyanin-Verzerrung und die Ladungsdelokalisation in die Nitrogruppen werden deutlich wiedergegeben: Die verlängerten CC-Brückenbindungen zwischen den beiden, jeweils negativ geladenen Cyanin-Ketten enthalten beidseits positiv geladene C-Zentren, die Ladungsverteilung entlang der Untereinheiten $(\text{OCCCCO})^\ominus$ alterniert stark und die Sauerstoff-Zentren der O_2N -Gruppe sind beträchtlich negativ geladen.

In weiteren MNDO-Berechnungen wird versucht, die unterschiedliche Koordinationsphären der Dianionen in den K^\oplus - und Na^\oplus -Salzen (Abb. 1) zu berücksichtigen:



(9)

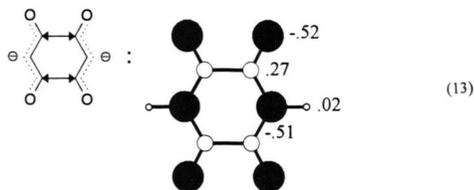
Für das Dianion im Kalium-nitranilat wird die symmetrische Anordnung von 10K^\oplus und für das Natrium-nitranilat die unsymmetrische von 6Na^\oplus mit den Strukturkoordinaten eingegeben und zusätzlich jedes Alkaliion mit Wassermolekülen in Positionen der experimentell bestimmten $\text{Me}^\oplus \cdots \text{O}$ -Kontakte entsprechend abgesättigt. Die für diese und andere MNDO-Berechnungen Natrium- und Kalium-organischer Verbindungen optimierten semiempirischen Parameter haben sich insbesondere bei Koordination an Sauerstoff-Zentren als gut geeignet erwiesen [3, 30, 31]. Trotz der insgesamt acht oder vier positiven Überschussladungen liefern die Rechnungen Gesamtladungen von $Q^{\text{MNDO}} = -0,88$ für das Kalium-Salz mit K^\oplus -Einzelladungen von $q_{\text{K}^\oplus} = +0,41$ und von $Q^{\text{MNDO}} = -0,98$ für das Natrium-Salz mit Na^\oplus -Einzelladungen von $q_{\text{Na}^\oplus} = +0,25$. Die Dianionen-Ladungsverteilung ist nach (11) erwartungsgemäß für das K^\oplus -Salz symmetrisch und für das Na^\oplus -Salz unsymmetrisch:



(12)

Beide MNDO-Ladungsdichteverteilungen zeigen gegenüber der ohne Kationeinfluß berechneten (10) nur geringe Änderungen: Erneut werden die CC-Brücken zwischen den Cyanin-Ketten beidseits von positiven C-Zentren begrenzt, die Ketten $(\text{OCCCCO})^\ominus$ zeigen geringere Ladungsalternanz sowie insbesondere geringere Ladungen an den Carbonyl-Sauerstoffen und auch die MNDO-Ladungsordnungen der Nitro-Sauerstoffe sind verkleinert.

Von Interesse ist ein abschließender Vergleich mit der MNDO-Ladungsverteilung für das „unsubstituierte“ Dianion des Dikalium-2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinons (3):



Die erneut von bekannten Strukturkoordinaten [9] ausgehende MNDO-Berechnung (13) verdeutlicht bei Vergleich mit (10) oder (12) den Substituenteneffekt der O₂N-Gruppen auf die Cyanin-Ketten: Infolge der zusätzlichen Ladungsdelokalisation resultieren geringere Ladungsdichten insbesondere an den Carbonyl-Sauerstoffen und die Ladungsverteilung im Dianion wird beträchtlich verbessert. Hierdurch wird zugleich die erhöhte Säurestärke des 3,6-Dinitro-Derivates verständlich, welche die des unsubstituierten 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinons (4) beträchtlich übertrifft.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kristallstrukturen der Salze Dikalium-nitranilat und Dinatrium-nitranilat-Dihydrat unterscheiden sich von denen bislang bekannter durch Fehlen von H-Brücken (K[⊕]) oder durch eine *twist*-Konformation des Kohlenstoff-Sechsrings (Na[⊕]). In allen Nitranilaten wird die Cyanin-Verzerrung des Dianions von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinon durch Nitro-Substitution in den 3,6-Positionen verstärkt, da die zusätzliche Akzeptorwirkung die negativen Ladungen stärker von den Phenolat-Gruppen in die Ketten ($\delta^{\ominus}\text{OCCCO}\delta^{\ominus}$) polarisiert. Bemerkenswert ist insbesondere die von MNDO-Berechnungen mit oder ohne Kationen-Simulation wiedergegebene Verknüpfung der beiden Cyanin-Ketten durch zusätzlich verlängerte CC-Ein-fachbindungen.

Die erstmals als Cyanin-Verzerrung interpretierten Strukturbefunde und ihre zufriedenstellende quantenchemische Wiedergabe ermöglichen die Vorausberechnung interessanter, durch Nitrogruppen stark gestörter π -Systeme, die ebenfalls extreme Verzerrungen ihrer Molekülgerüste aufweisen sollten.

Experimenteller Teil

Darstellung von Diacetylhydrochinon [21 a]: Zu 17,2 ml (182 mmol) Essigsäureanhydrid werden unter Rühren innerhalb von 10 min 0,05 ml konz. Schwefelsäure (Katalysator) und 10 g (90 mmol) Hydrochinon gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt die Reaktionsmischung. Der weiße Feststoff wird in Wasser aufgenommen, abfiltriert und bei 10⁻² mbar getrocknet. Ausbeute 15 g weiße Nadeln (85% d. Th.) mit Schmp. 124 °C (Lit. [21 a] 123–124 °C).

Darstellung von Dikaliumnitranilat [21 a]: Zu 12 ml rauchender Salpetersäure werden bei einer Temperatur < 10 °C 3 g (15,4 mmol) 1,4-Diacetylhydrochinon hinzugefügt und das Gemisch mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -8 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren werden vorsichtig 9,8 ml konz. Schwefelsäure zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur 0 °C nicht übersteigen soll. Anschließend wird die Reaktionsmischung 3 h bei 0 °C gerührt und 12 h bei -10 °C aufbewahrt. Das Gemisch wird auf 40 g Eis gegossen, der Niederschlag abfiltriert, in Wasser gelöst und eine gesättigte wäßrige Lösung von 4 g KOH zugegeben. Die freie Nitranilsäure ist sehr instabil und ihre Umsetzung zum Dikalium-Salz erfordert daher schnelles Arbeiten: Der ausgefallene gelbe Feststoff wird rasch abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 600 mg (17% d. Th.) zitronengelbe Nadeln mit einem blauen Oberflächenschimmer und Schmp. 298–299 °C.

Elementaranalyse

Gef. C 23,38 N 8,81%,
Ber. C 23,50 N 9,15%.

Einkristalle der Verbindung lassen sich durch Umkristallisation aus Wasser erhalten.

Kristallstrukturbestimmung: C₆N₂O₈K₂, zitronengelbe, transparente Nadeln, Kristallgröße: 0,10×0,12×1,12 mm, MG = 306,28, *a* = 1371,8(2), *b* = 776,63(6), *c* = 451,97(9) pm, β = 107,43(1)°, *V* = 459,4(2)·10⁶·pm³, (*T* = 293 K), ρ_{ber} = 2,214 g cm⁻³, monoklin, C2/*m* (Nr. 12), *Z* = 2, CuK α -Strahlung, λ = 154,184 pm, μ = 97,8 cm⁻¹. Mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer wurden 998 Reflexe im Bereich 3° < 2 θ < 140° gemessen, davon 478 unabhängige mit *I* > 0 σ (*I*). Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fouriertechnik (SHELXS). *R*_{int} = 0,010, *R*_w = 0,037 für 56 Parameter. Restelektronendichte < 0,22 e/Å³. Alle Zentren wurden anisotrop verfeinert. Die Sauerstoffe der Nitrogruppe sind auf zwei Positionen ungeordnet und wurden daher mit einem „split atom“-Modell verfeinert.

Darstellung von Dinatriumnitranilat-Dihydrat [21 a, b]. Analog dem Kalium-Salz unter Verwendung von Natriumhydroxid; Ausbeute 960 mg (23% d. Th.) orangegelb gefärbte, oktaedrische Kristalle. Beim Erhitzen werden die zunächst klaren Kristalle dunkel und undurchsichtig; ein Schmelzpunkt läßt sich nicht ermitteln (Lit. [21 b] 140 °C unter Explosion).

Elementaranalyse

Gef. C 23,24 H 1,51 N 8,87%,
Ber. C 23,24 H 1,30 N 9,03%.

Einkristalle der Verbindung lassen sich durch Umkristallisation aus Wasser erhalten.

Kristallstrukturbestimmung: $C_6N_2O_8Na_2 \cdot 2 H_2O$, helle orangegelb gefärbte, transparente Prismen, Kristallgröße: $0,15 \times 0,15 \times 0,15$ mm, $MG = 310,09$, $a = 1212,7(2)$, $b = 1292,7(2)$, $c = 864,2(1)$ pm, $\beta = 132,68(1)^\circ$, $V = 995,92 \cdot 10^6 \cdot \text{pm}^3$, ($T = 200 \pm 0,5$ K), $\rho_{\text{ber}} = 2,068 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 71,073$ pm, $\mu = 0,027 \text{ cm}^{-1}$. Mit einem STOE-AED II-4-Kreis-Diffraktometer wurden 1491 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$

gemessen, davon unabhängige 1309 und 1287 unabhängige mit $I < 0,5\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden unter Verwendung der Differenz-Fouriertechnik (SHELXTL-PLUS). $R_{\text{int}} = 0,0138$, $R = 0,0317$, $R_w = 0,0337$ für 102 Parameter. $W = 1/(\sigma^2(F) + 0,0001 F^2)$, $GOOF = 2,7065$, $\text{Shift/Error} \leq 0,001$, Extinktionskorrektur $x = 0,0085(5)$, Restelektronendichte $0,36/-0,34 \text{ e/\AA}^3$. Die Hauptgruppenelement-Zentren wurden mit anisotropen, die Wasserstoffe mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.

MNDO-Rechnungen [27] sind mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar auf der IBM RISC 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt worden. Ladungsdichteberechnungen und Totaloptimierungen der Geometrie wurden ausgehend von den Kristallstrukturdaten durchgeführt.

Die Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, der A. Messer-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert worden.

-
- [1] 46. Mitteilung: H. Bock, A. John, C. Näther, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994), im Druck.
- [2] S. Nick, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt (1994).
- [3] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **23**, 1029 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 984 (1966) und Lit. zit.
- [4] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 565–595 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992) und Lit. zit.
- [5] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **101**, 1717 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1685 (1989).
- [6] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goemann, *Angew. Chem.* **101**, 1715 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1684 (1989).
- [7] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **103**, 706 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 714 (1991).
- [8] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **103**, 1194 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1180 (1991).
- [9] S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **316**, 353 (1974).
- [10] D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand. Ser. B.* **31**, 11 (1977).
- [11] G. Schwarzenbach, H. Suter, *Helv. Chim. Acta* **24**, 617 (1941).
- [12] G. Bachmann, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. (1962).
- [13] E. Krogh Andersen, I. G. Krogh Andersen, *Acta Crystallogr. Sektion B* **31**, 379 (1975); vgl. auch E. Krogh Andersen, *Acta Crystallogr.* **22**, 201 (1967).
- [14] J. M. Williams, S. W. Peterson, *Acta Crystallogr. Sektion A* **25**, 113 (1969).
- [15] A. I. Korostoleva, Z. G. Aliev, L. S. Leonova, V. I. Kovalenko, E. A. Ukshe, L. O. Atovmyan, *Elektrochim.* **20**, 550 (1984); *C. A.* **100**, 201535k (1984).
- [16] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **12**, 884 (1959).
- [17] J. Trotter, C. S. Williston, *Acta Crystallogr.* **21**, 285 (1966).
- [18] K. Padmanabhan, D. Dopp, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 897.
- [19] C. Robl, *Z. Naturforsch.* **42b**, 972 (1987).
- [20] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1337 (1986).
- [21] a) R. Nietzki, *Th. Benckiser Chem. Ber.* **18**, 499 (1885);
b) J. U. Nef, *Chem. Ber.* **20**, 2028 (1887).
- [22] Vgl. z.B. B. E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim (1970), S. 251. Japanische Übersetzung: Ichikawa, Tokyo (1974).
- [23] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [24] Vgl. die Zusammenfassung in K. Lammertsma, B. V. Prasa, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2348 (1993) und Lit. zit.
- [25] H. Schödel, R. Dienelt, H. Bock, *Acta Crystallogr. Sektion C* (1994), im Druck.
- [26] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).

- [28] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **98**, 1024 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 1023 (1986).
- [29] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **53**, 3226 (1988).
- [30] Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 449 (1992).
- [31] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, D. Fenske, *Angew. Chem.* **102**, 1095 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 1042 (1990).