

Wechselwirkungen in Molekülkristallen, 146 [1, 2].
Die Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin,
Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen von Konformationen und
Wasserstoffbrücken-Motive von Sulfonamiden

Interactions in Molecular Crystals, 146 [1, 2].

The Crystal Structure of N,N'-Ditosyl-*p*-phenylenediamine, Density Functional Theory Calculations of Conformations and Hydrogen Bond Motifs in Sulfonamides

Hans Bock*, Norbert Nagel, Christian Näther

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,

Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main

Herrn Professor Manfred Eigen gewidmet

Z. Naturforsch. **53 b**, 1389–1400 (1998); eingegangen am 19. August 1998

Sulfonamides, Crystal Structure, N,N'-Ditosyl-*p*-phenylenediamine, Density Functional Theory Calculations

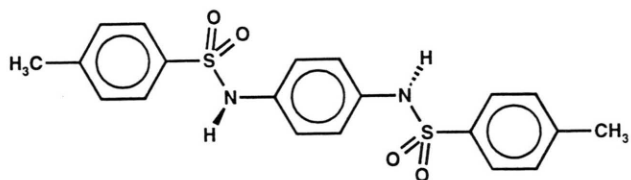
In a study preceeding the investigation of a novel class of inclusion compounds, the low-temperature crystal structure of the host-molecule N,N'-ditosyl-*p*-phenylenediamine has been determined. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with two formula units in the unit cell, forming layers of hydrogen-bonded molecules. The essential subunits are rigid phenyl rings and flexible sulfonamide linkages C-N(H)-S(O₂)-C, the conformations of which are discussed by comparison with data from the *Cambridge Structural Database* and based on density functional theory (DFT) as well as semiempirical PM3 calculations for the selected model compounds, N-methyl-methane-, N-methyl-benzene- and N-phenyl-methane-sulfonamide. The torsion angle dependent energy and enthalpy profiles allow estimates of the rotational barriers around the C-S-N-C bonds. In addition, potential hydrogen bonding by the host molecule is discussed in comparison to analogous carbonic acid derivatives.

Ausgangspunkt: Die Kristallstruktur von
N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin

N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin (Gl. (1)) ist als einfach zugängliche Verbindung ein vielverwendetes Zwischenprodukt, z. B. in der gezielten Synthese von N,N'-Dialkyl-*p*-phenylendiaminen [3].

N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin löst sich in zahlreichen verschiedenartigen Lösungsmitteln von Ethern über Ketone und Amine bis hin zu polaren Verbindungen wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, in welchen es eine außer-

ordentlich hohe Löslichkeit aufweist. Demgegenüber nehmen unpolare Kohlenwasserstoffe oder das polare Wasser bestenfalls geringste Mengen auf. Dies gilt auch für Alkohole, Ester, halogenierte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe (vgl. Exp. Teil), obwohl die Polaritäten dieser Lösungsmittel nach empirischen Skalen [4 - 6] zwischen denen von Ethern und von Formamid- oder Sulfoxid-Derivaten liegen. Der Befund, das sich die Löslichkeit von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin aus empirischen Lsungsmittelpolaritts-Parametern [4 - 6] nicht vorhersagen läßt, kann als ein erster Hinweis



(1)

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Bock;
E-mail: bock@chemie.uni-frankfurt.de.

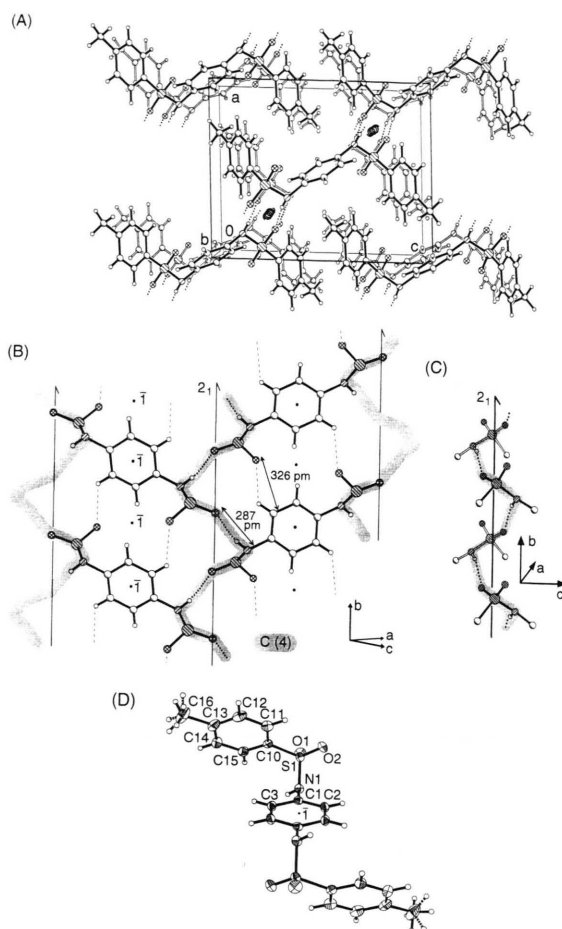


Abb. 1. Kristallstruktur von N,N'-Ditosyl-*p*-phenyldiamin (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) bei 150 K: (A) Elementarzelle mit zwei Moleküllagen entlang der *b*-Achse, (B) Wasserstoffbrücken-Motive (Moleküle ohne Tolyll-Reste, ...: Sulfonamid-Wasserstoffbrücken, - - -: C-H...O=S-Kontakte, $\odot$: S, $\otimes$: O, $\oplus$: N, $\ominus$: C, $\circ$: H), (C) H-verbrückte Ketten von Sulfonamid-Einheiten entlang der 2_1 -Schraubenachse und (D) Molekül (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Numerierung der Zentren.

auf das Vorliegen H-verbrückter Aggregate gewertet werden [2] (vgl. Abb. 1).

Kristalle der Titelverbindung lassen sich ohne Einschluß von Gast-Molekülen aus verschiedenartigen Lösungsmitteln oder durch Sublimation unter vermindertem Druck züchten (vgl. Exp. Teil). Die zahlreichen durchgeführten Kristallzüchtungs-Experimente ergeben trotz umfangreicher Variation der Kristallisationsbedingungen stets die gleichen Gast-freien Kristalle; Polymorphie ist bislang nicht beobachtet worden. Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle werden vorteilhaft aus einer konzen-

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von N,N'-Ditosyl-*p*-phenyldiamin in seiner Kristallstruktur bei 150 K.

S(1)-O(2)	142.9 (1)	S(1)-O(1)	144.1 (1)
S(1)-N(1)	163.3 (1)	S(1)-C(10)	176.1 (2)
N(1)-C(1)	144.2 (2)	C(1)-C(2)	138.9 (2)
C(1)-C(3)	139.1 (2)	C(10)-C(11)	138.4 (2)
C(10)-C(15)	138.9 (2)	C(11)-C(12)	138.7 (2)
C(12)-C(13)	138.9 (3)	C(13)-C(14)	139.2 (3)
C(13)-C(16)	150.6 (2)	C(14)-C(15)	137.9 (2)
O(2)-S(1)-O(1)	119.8 (1)	O(2)-S(1)-N(1)	108.1 (1)
O(1)-S(1)-N(1)	104.6 (1)	O(2)-S(1)-C(10)	108.5 (1)
O(1)-S(1)-C(10)	107.9 (1)	N(1)-S(1)-C(10)	107.3 (1)
C(1)-N(1)-S(1)	118.4 (1)	C(2)-C(1)-C(3)	120.5 (1)
C(2)-C(1)-N(1)	118.9 (1)	C(3)-C(1)-N(1)	120.6 (1)
C(11)-C(10)-C(15)	120.9 (2)	C(11)-C(10)-S(1)	120.0 (1)
C(15)-C(10)-S(1)	119.0 (1)	C(10)-C(11)-C(12)	118.8 (2)

trierten Lösung in N,N-Dimethylformamid durch vorsichtiges Übersichten mit Methanol gezüchtet (vgl. Exp. Teil).

N,N'-Ditosyl-*p*-phenyldiamin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 1). Die Moleküle sind um kristallographische Inversionszentren (Wyckoff-Position *a*) angeordnet und über (Sulfonamid...Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken vom Ketten-Typ (C (4) [7]) miteinander verknüpft (Abb. 1: A). Hierbei wirken die Sulfonamid-Wasserstoffe als H-Brücken-Akzeptoren und die zu ihnen syn-ständigen Sauerstoffe als Donatoren. Jedes Molekül ist über vier symmetrieäquivalente H-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verbunden und die resultierenden H-Brücken-Ketten bilden Helices parallel zur *b*-Achse aus (Abb. 1: B und C). Benachbarte Moleküle innerhalb der Ketten werden durch die 2_1 -Schraubenachse ineinander überführt und der Brücken-Abstand N...O ist mit 287 pm vergleichsweise kurz (Abb. 3.2, sowie 3.7). Der Abstand O...H zum frei verfeinerten Sulfonamid-Wasserstoff beträgt 208 pm und die Winkel $\angle(N-H\cdots O)$ sowie $\angle(H\cdots O=S)$ betragen 168 sowie 150°.

Jedes N,N'-Ditosyl-*p*-phenyldiamin-Molekül beteiligt sich an zwei H-Brücken-Ketten. Die hieraus resultierenden Schichten Wasserstoffbrücken-verknüpfter Moleküle liegen in der Ebene, welche von der *b*-Achse und der Diagonalen der *a*- und *c*-Achse aufgespannt wird (Abb. 1: B). Die Sulfonamid-Sauerstoffe, welche nicht an den Sulfonamid-Wasserstoffbrücken beteiligt sind, bilden weitere schwache Wasserstoffbrücken C-H...O=S zu je

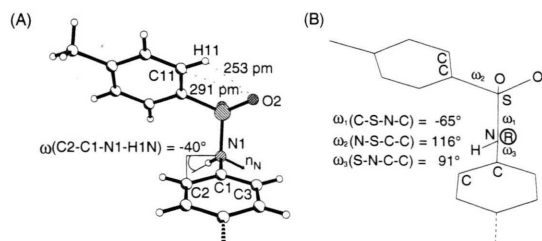


Abb. 2. Intramolekulare, nichtbindende Wechselwirkungen (A) und Konformation (B) von *N,N'*-Ditosyl-*p*-phenylendiamin in seiner „Gast-freien“ Kristallstruktur.

einem Wasserstoff des zentralen Phenylendiamin-Ringes zweier Nachbarmoleküle mit Abständen $C\cdots O$ von 326 pm aus (Abb. 1/B: - - -).

Die Kristallstruktur von *N,N'*-Ditosyl-*p*-phenylendiamin läßt trotz der drei Phenylringe in jedem Molekül nur wenige intermolekulare Kontakte $C-H\cdots\pi$ erkennen: Offenbar schirmen die Methylgruppen der Tolyly-Reste diese gegenüber den Phenylen-Ringen benachbarter Moleküle ab und es finden sich lediglich zwischen den Tolyly-Ringen benachbarter Moleküle jeweils zwei kürzere Centroid/Centroid-Abstände von 425 und 593 pm mit Diederwinkeln von 0 und 65° . Der geringe Packungskoeffizient [8, 9] der Kristalle von $C_K = 0.690$ liegt noch innerhalb des Erwartungsbereiches [9] und die Strukturparameter des Moleküls (Tab. I sowie Abb. 1: D) entsprechen Standardwerten [10]. In den anisotropen Auslenkungsparametern der Tolyly-Gruppe deutet sich entweder eine geringe Libration oder eine statische Fehlordnung an, welche bei höherer Temperatur stärker ausgeprägt ist [11]. Eine Librationskorrektur ändert die Bindungslängen des Tolyly-Ringes nur um wenige pm [11]. Die nachfolgenden quantenchemischen Berechnungen zeigen, daß die Konformation entlang der Sulfonamid-Gruppe mit dem Stickstoff-Zentrum in *R*-Konfiguration mit einem Torsionswinkel $\omega_1(C-S-N-C) = -65^\circ$ der gestaffelten Vorzugsorientierung entspricht (Abb. 2: B, vgl. Abb. 3: A).

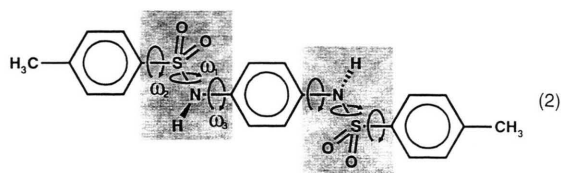
Die Orientierung des Tolyly-Rings zur Sulfonamid-Gruppe entspricht mit einem Torsionswinkel $\omega_2(N-S-C-C) = 116^\circ$ (Abb. 2: B) ebenfalls der durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen abgeschätzten Vorzugskonformation (vgl. Abb. 3: A). Demgegenüber repräsentiert die Konformation um die N-C-Bindung mit den aus der Phenylendiamin-Ebene um $\omega_3(S-N-C-C) = 91^\circ$ ausgelenkten Tosyl-Substituenten keine energetisch vorteilhafte Anord-

nung (Abb. 2: B, vgl. Abb. 3: A): Der frei verfeinerte Sulfonamid-Wasserstoff ragt mit einem Torsionswinkel $\omega(C2-C1-N1-H1N) = -40^\circ$ weit aus der Ebene des Phenylen-Ringes und vermeidet eine abstoßende van der Waals-Wechselwirkung mit den ortho-Phenylen-Wasserstoffen. Die Orientierung des Stickstoff-Elektronenpaares, welches aus der Phenylen-Ebene um nur $\omega(C3-C1-N1-n_N) \approx 25^\circ$ herausgedreht ist, verringert dessen vorteilhafte n_N/π -Delokalisation in den ungesättigten Sechsring (Abb. 2: A) [12]. Zwischen dem Tolyly-Wasserstoff (C11)H11 und dem zum Tolyly-Sechsring synperiplanar angeordneten Sulfonamid-Sauerstoff O2 besteht ein kurzer intramolekularer Kontakt mit einem Abstand $C11\cdots O3$ von 291 pm und einem Abstand $H11\cdots O3$ von 253 pm bei unkorrigierter Bindungslänge C-H von 96 pm (Abb. 2: A).

Zur Diskussion der Strukturbeurteilung sind Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen an ausgewählten Modellverbindungen geringerer Molekülgröße durchgeführt worden.

Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen an den Modellverbindungen *N*-Methyl-methansulfonamid, *N*-Methyl-benzol-sulfonamid und *N*-Phenyl-methyl-sulfonamid

N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin enthält drei starke Phenyl- oder Tolyly-Einheiten, welche zwei Sulfonamid-Gruppen (Gl. (2): grau unterlegt) konformativ flexibel miteinander verbinden. Die rigiden Sechsringe sind pro Sulfonamid-Gruppe um drei Einfachbindungen gegeneinander verdrehbar ($2: \omega_1, \omega_2$ und ω_3), so daß insgesamt sechs dominante konformationelle Freiheitsgrade resultieren.



Enthalpie- oder Energieänderungen des Moleküls bei schrittweiser Permutation der sechs Torsionswinkel lassen sich wegen der beträchtlichen Anzahl möglicher Winkel-Kombinationen nicht ohne weiteres berechnen. Das Wirt-Molekül *N,N'*-Ditosyl-*p*-phenylendiamin besitzt jedoch auch in den Kristallstrukturen seiner Einschlußverbindungen [2] Inversionssymmetrie, welche die Anzahl

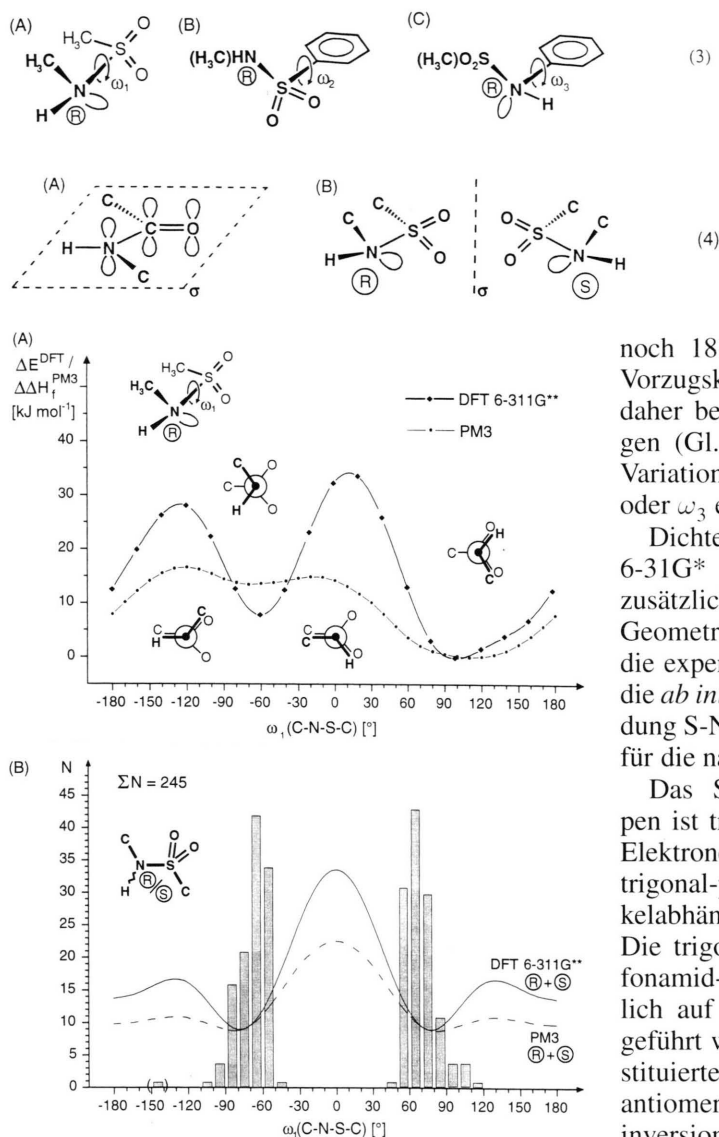


Abb. 3. Berechnete Vorzugskonformationen für Sulfonamid-Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C: (A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung N-S im R-Enantiomer von N-Methyl-methansulfonamid und (B) Histogramm der Verteilung von Torsionswinkeln $\omega_1(\text{C-N(H)-S(O}_2\text{)-C})$ beider Enantiomere in Strukturen aus der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit der Überlagerung der Energieprofile für die Rotation in beiden Enantiomeren.

der unabhängigen Torsionswinkel auf drei verringert. Eine vollständige Permutation der Torsionswinkel ω_1 , ω_2 und ω_3 (2) des 48-Zentren-Moleküls in 10°-Schritten würde trotzdem noch $36 \times 18 \times 18 = 11664$ und eine auf 20° vergrößerte Schrittweite

noch $18 \times 9 \times 9 = 1458$ Permutationen erfordern. Vorzugskonformationen von Sulfonamiden werden daher besser an ausgewählten Modell-Verbindungen (Gl. (3)) geringerer Molekülgröße und unter Variation jeweils nur eines Torsionswinkels ω_1 , ω_2 oder ω_3 ermittelt.

Dichtefunktional (DFT)-Berechnungen mit 6-31G* oder 6-311G** Basissätzen sowie auch zusätzliche PM3-Berechnungen reproduzieren bei Geometrieoptimierung der Sulfonamid-Einheiten die experimentell bestimmte Molekülstruktur oder die *ab initio* Vorzugskonformation [13] um die Bindung S-N und eignen sich somit als Ausgangspunkt für die nachfolgende Diskussion.

Das Stickstoff-Zentrum in Sulfonamid-Gruppen ist trigonal-pyramidal substituiert und das N-Elektronenpaar kann daher im Gegensatz zu den trigonal-planaren Carbonsäure-Amiden nur winkelabhängig π -delokalisiert werden (Gl. (4): (A)). Die trigonal-pyramidale Anordnung um den Sulfonamid-Stickstoff, welche im Orbital-Bild fälschlich auf eine ($3d_s/2p_N$)-Wechselwirkung zurückgeführt wird [13], bedingt bei unsymmetrisch substituierten Stickstoff-Zentren zwei Sulfonamid-Enantiomere (Gl. (4): (B)) mit meist hoher Stickstoff-inversions-Barriere, welche für N-Methyl-methansulfonamid etwa 30 kJ mol^{-1} betragen sollte [13].

Die Rotationsprofile der Modellverbindungen (Gl. (3)) sind jeweils für das Sulfonamid-Enantiomer mit R-Konfiguration am Stickstoff berechnet worden.

N-Methyl-methan-sulfonamid als Prototyp für Einheiten C-N(H)-S(O₂)-C

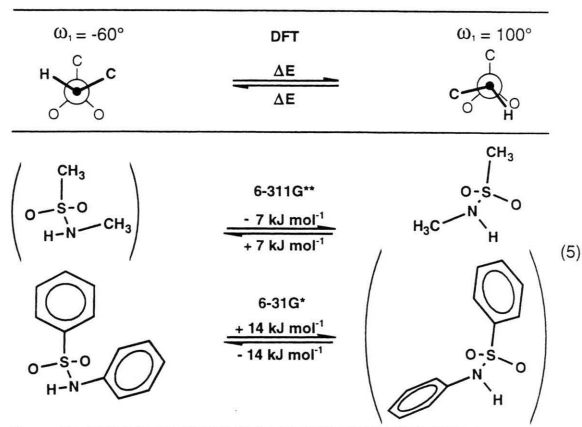
Für die Rotation um die Bindung S-N (3/A: ω_1) resultieren PM3-Enthalpie- und DFT-Energieprofile (Abb. 3: A) mit Rotationsbarrieren von etwa 17 und 34 kJ mol^{-1} . Die Sulfonamid-Einheit C-N(H)-S(O₂)-C bevorzugt eine angenähert ekli-

tische Anordnung mit den beiden Methyl-Gruppen anticlinal zueinander und dem N-Elektronenpaar synperiplanar zur Methyl-Gruppe am Schwefel-Zentrum (Abb. 3/A: $\omega_1 = 100 \pm 20^\circ$). Für ein weiteres lokales Minimum (Abb. 3/A: $\omega_1 = -60 \pm 20^\circ$) wird eine nahezu gestaffelte Anordnung vorausgesagt, in welcher die beiden Methyl-Gruppen synclinal zueinander stehen. Das N-Elektronenpaar ist antiperiplanar zur Methyl-Gruppe am Schwefel-Zentrum und somit synclinal zwischen beiden Sulfon-Sauerstoffen angeordnet. Konformationen mit anticlinaler ($\omega_1 = 120^\circ$) oder synperiplanarer ($\omega_1 = 0^\circ$) Anordnung der Methyl-Gruppen oder mit dem N-Elektronenpaar synperiplanar zu einem Sulfonamid-Sauerstoff sind energetisch weniger vorteilhaft.

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) enthält 336 nicht-ionische Kristallstrukturen mit Sulfonamid-Fragmenten C-N(H)-S(O₂)-C. Für die Diskussion ihrer Konformationen sind zunächst alle Strukturen auszuschließen, die eine Fehlordnung oder die Fixierung der Sulfonamid-Einheit in einem Fünf-Ring wie in Saccharin und seinen Derivaten aufweisen. Für 245 der verbleibenden Sulfonamid-Fragmente sind Atomkoordinaten verfügbar, welche ω_1 zu berechnen erlauben. Die absolute Konfiguration der Stickstoff-Zentren wird bei der Datenbank-Recherche vernachlässigt, da sie von der Position des Sulfonamid-Wasserstoffes abhängt, welche durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse häufig nicht oder nur ungenau bestimmt wird. In den ausgewählten Sulfonamiden sollten beide Konfigurationen in etwa gleich häufig auftreten, weil die meist zentrosymmetrischen Kristallstrukturen beide Enantiomere enthalten und die Auswahl eines bestimmten zufällig erfolgt. Die Verteilung der Winkel ω_1 (Abb. 3: B) entspricht somit einer überlagerten Winkelverteilung beider Enantiomere und läßt sich daher mit dem Enthalpie- oder Energieprofil für die Rotation eines Enantiomers nicht unmittelbar vergleichen. Bei Addition der PM3-Enthalpie- oder der DFT-Energiekurven für die Rotation im R-Enantiomer mit den spiegelsymmetrischen Kurven für das S-Enantiomer sollten jedoch die Minima der resultierenden Kurven mit den Maxima in der Verteilung der Torsionswinkel übereinstimmen: Wie ersichtlich (Abb. 3: B) sind die Maxima in der Häufigkeitsverteilung der Torsionswinkel ω_1 nur um etwa 10° gegen die Minima der resultierenden Energiekurve verschoben.

Das Histogramm enthält zwei ausgeprägte Maxima bei $\omega_1 \approx \pm(80 \pm 40^\circ)$, welche in einer bereits veröffentlichten CSD-Recherche mit allgemeineren Auswahlkriterien [14] erkennbar sind. Die Datenbank enthält keine Strukturen von Sulfonamid-Einheiten mit Torsionswinkeln $\omega_1 = 0 \pm 40^\circ$ und für den Bereich $\omega_1 > 120^\circ$ und $\omega_1 < -120^\circ$ findet sich ein einziger Eintrag, dessen Struktur mit photographisch gesammelten Daten bestimmt wurde und weitere ungewöhnliche Geometrieparameter aufweist [15]. Fehlende Einträge in diesen Winkelbereichen stützten die Annahme, daß die Höhe der Rotationsbarriere durch die Dichtefunktional-Berechnungen genauer vorhergesagt wird als durch PM3-Rechnungen.

Der Datenbank entnommene Stichproben von Sulfonamid-Strukturen mit R-Konfiguration am Stickstoff liegen jedoch ausnahmslos in der gestaffelten Konformation mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ vor, welche für N-Methyl-methansulfonamid nur dem lokalen DFT-Minimum etwa 7 kJ mol^{-1} oberhalb des absoluten Minimums bei $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ entspricht (Abb. 3.4: A). Um diesen überraschenden Befund zu klären, wurden weitere DFT-Rechnungen mit 6-31G*-Basissatz an einer Modellverbindung mit größeren Substituenten durchgeführt: Für N-Phenyl-benzolsulfonamid sagen diese voraus, daß nach Geometrieoptimierung der Phenylring-Konformationen (ω_2 und ω_3) die Konformation der Sulfonamid-Gruppe mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ gegenüber der stärker ekliptischen Anordnung mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ um etwa 14 kJ mol^{-1} günstiger sein sollte (Gl (5)).



Die bei größeren Substituenten an der Sulfonamid-Gruppe bevorzugte gestaffelte Anordnung mit

$\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx -60^\circ$ wird vermutlich durch die verstärkte Abstoßung zwischen dem Stickstoff-Substituenten und dem angenähert synperiplanaren Sulfonamid-Sauerstoff in der stärker ekliptischen Konformation mit $\omega_1(\text{C-S-N-C}) \approx 100^\circ$ bedingt, wobei lokales und absolutes Energieminimum ihre Positionen wechseln.

N-Methyl-benzolsulfonamid als Prototyp für Einheiten (RH)N-S(O₂)-C_{Aryl}

Die DFT-Energien und die PM3-Standard-Bildungsenthalpien von N-Methyl-benzolsulfonamid (4: B) sowie auch von N-Phenyl-methansulfonamid (4: C) als Funktionen von ω_2 oder ω_3 zeigen infolge der Symmetrie der Phenyl-Substituenten eine Periode von nur 180° . Die Anordnung um die Bindung N-S entspricht bei diesen Berechnungen jeweils der Vorzugskonformation $\omega_1 \approx 100^\circ$ und der Einfluß dieses Torsionswinkels auf die Rotationsprofile entlang ω_2 und ω_3 scheint vernachlässigbar. Für das R-Enantiomer des N-Methyl-benzolsulfonamids liegen die Vorzugskonformationen um die Bindung S-C im Bereich $\omega_2(\text{N-S-C-C}) = 100 \pm 30^\circ$ (Abb. 4: A), in welchem die Methylamino-Gruppe als größter Schwefel-Substituent deutlich aus der Phenylring-Ebene ausgelenkt ist.

Anordnungen mit einem der Sulfon-Sauerstoffe in der Phenylring-Ebene finden sich im gleichen Enthalpie/Energie-Minimum, während die Konformation mit dem Stickstoff in dieser Ebene energetisch ungünstig sein sollte. Die Rotationsbarriere von $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist wesentlich niedriger als die um die Bindung N-S berechnete. Die Kurven (Abb. 3.5/A: $0 - 180^\circ$) verlaufen nahezu symmetrisch und sind für die R- und S-Enantiomere nahezu identisch (Abb. 4: B), da sich der asymmetrisch substituierte Stickstoff entfernt in der Peripherie der Bindung S-C befindet. Das relativ breite Minimum liegt um $\omega_2 = 90 \pm 30^\circ$.

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) liefert mit den spezifizierten Auswahlkriterien für Sulfonamid-Fragmente insgesamt 18 Benzolsulfonamid-Gruppen enthaltende Kristallstrukturen (Abb. 4: B). Diese liegen erwartungsgemäß meist in einer Konformation mit $\omega_2 \approx 90^\circ$ vor, jedoch finden sich weitere Datenbank-Einträge mit nahezu über den gesamten Bereich verteilten Winkeln. Diese Streuung der Torsionswinkel um ein Maximum bei $\omega_2 \approx 90^\circ$ ist auch in bereits veröffentlichten CSD-

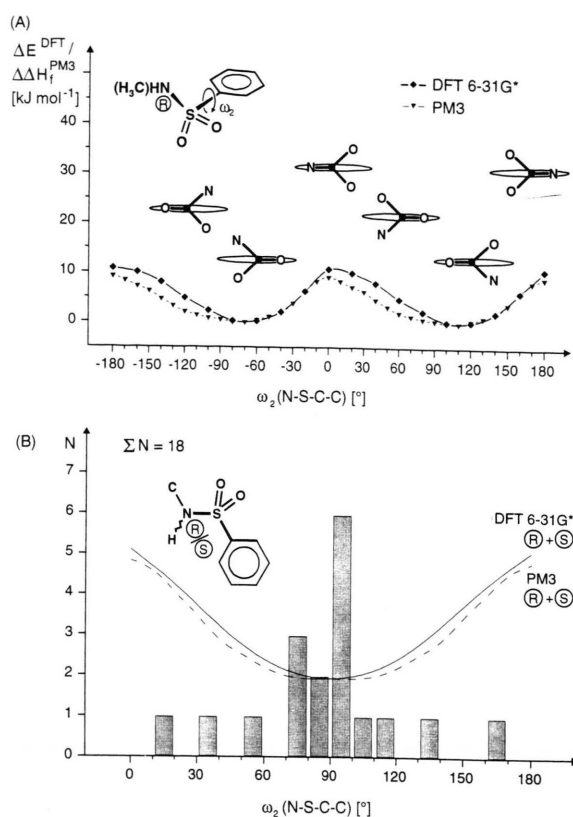


Abb. 4. Berechnete Vorzugskonformationen für Sulfonamid-Einheiten (RH)N-S(O₂)-C_{Aryl}: (A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung S-C in N-Methyl-benzolsulfonamid (R-Enantiomer) und (B) Verteilung der Torsionswinkel N(H)-S(O₂)-C-C beider Enantiomere in Strukturen der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit den Überlagerungen der Energie-/Enthalpieprofile für die Rotation um ω_2 in beiden Enantiomeren.

Recherchen zur Konformation in Arylsulfonamiden erkennbar [14, 16] und wird sowohl durch das breite Enthalpie/Energie-Minimum als auch durch die niedrige Rotationsbarriere von $\leq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ bedingt. Allgemein können intermolekulare Wechselwirkungen in Molekulkristallen Konformationen erzwingen, welche bis zu $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ oberhalb der energetisch vorteilhaftesten liegen [17].

N-Phenyl-methansulfonamid als Prototyp für Einheiten (O₂)S-N(RH)-C_{Aryl}

Die Rotationsbarriere um die Bindung N-C in N-Phenyl-methansulfonamid beträgt nach den PM3-Berechnungen etwa 10 kJ mol^{-1} und nach den

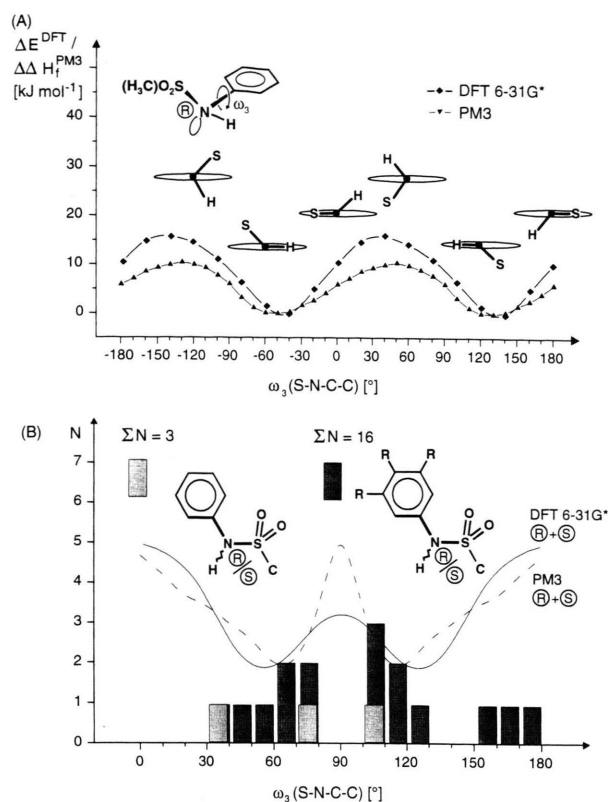


Abb. 5. Berechnete Vorzugskonformationen für Sulfonamid-Einheiten $\text{S}(\text{O}_2)\text{-N}(\text{H})\text{-Phenyl}$: (A) DFT-Energie- und PM3-Enthalpieprofile für eine Rotation um die Bindung N-C in N-Phenyl-methansulfonamid (R-Enantiomer) und (B) Verteilung der Torsionswinkel $\text{S}(\text{O}_2)\text{-N}(\text{H})\text{-C-C}$ beider Enantiomere in Strukturen der *Cambridge Structural Database* sowie ihre Korrelation mit den überlagerten Energie- sowie Enthalpieprofilen für die Rotation um ω_3 in beiden Enantiomeren.

DFT-Berechnungen mit 6-31G* Basissatz etwa 15 kJ mol^{-1} (Abb. 5: A).

In der bevorzugten Konformation um die Bindung N-C ist die Sulfon-Gruppe als größter Stickstoff-Substituent mit $\omega_3(\text{S-N-C-C}) \approx 130^\circ$ am stärksten aus der Phenylring-Ebene herausgedreht. Der Wasserstoff findet sich nur geringfügig ausgelenkt und liegt bezogen auf die Sechsring-Ebene im gleichen Halbraum mit dem Schwefel-Zentrum. Das Stickstoff-Elektronenpaar ist annähernd koaxial zu dem π -System des Phenylringes angeordnet, vermutlich da hierdurch eine energetisch vorteilhafte n_{N}/π -Delokalisation ermöglicht wird [12]. Die unsymmetrische Substitution am Stickstoff-Zentrum führt zu unterschiedlichen Energie-Profilen für

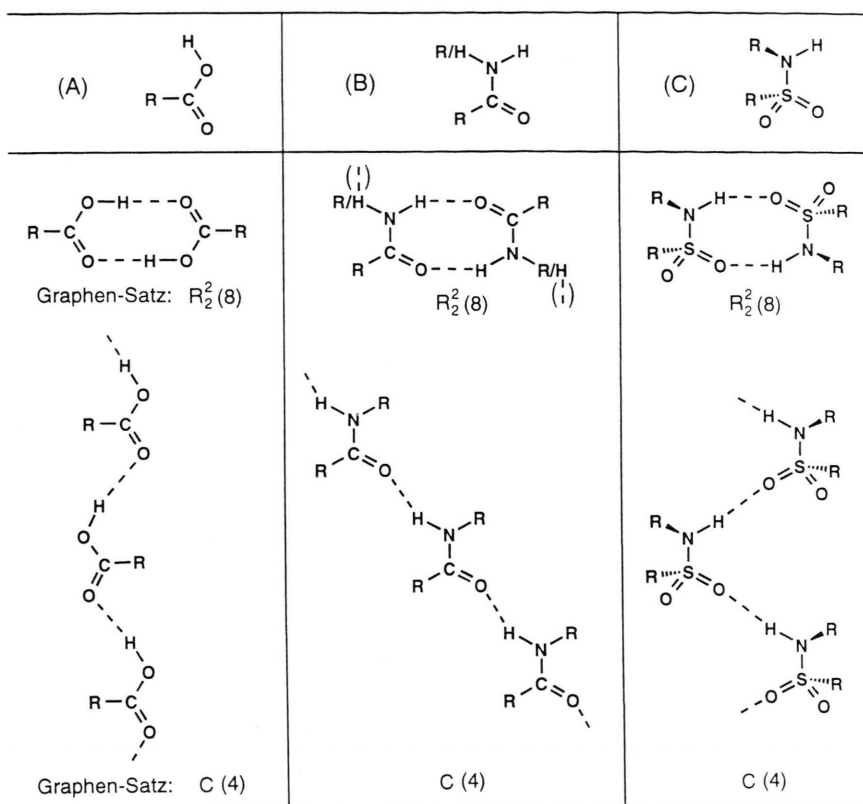
die Rotationen in den R- und S-Enantiomeren. Die überlagerten Enthalpie- sowie Energie-Kurven beider Enantiomere zeigen im Winkelbereich zwischen 0 und 180° zwei Minima bei $\omega_3 \approx 60^\circ$ und $\omega_3 \approx 120^\circ$ (Abb. 5: B).

Die *Cambridge Structural Database* (Version 5.10) liefert bei Anwendung der spezifizierten Auswahlkriterien nur drei Kristallstrukturen mit N-Phenyl-sulfonamid-Einheiten und in die Statistik werden daher auch Derivate mit *meta*- und *para*-Substituenten einbezogen. In der Verteilung der dann insgesamt 16 Torsionswinkel $\omega_3(\text{S-N-C-C})$ deuten sich Häufungen um $\omega_3 \approx 70^\circ$ und $\omega_3 \approx 110^\circ$ an, welche angenähert mit den beiden Energie-/Enthalpie-Minima zusammenfallen. Auch in diesem Histogramm sind die Datenbank-Einträge nahezu über den gesamten Winkelbereich von 0 bis 180° verteilt und stützen die Annahme, daß die verschiedenen Konformationen von N-Phenyl-methansulfonamid energetisch nur geringe Unterschiede aufweisen sollten.

Folgerungen

Die vorgestellten Berechnungen und CSD-Recherchen stützen für die Vorzugskonformationen von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin folgende Annahmen:

- Für die Anordnung um die Bindung N-S sind zwei verschiedene Konformationen möglich: Bei R-Konfiguration am Stickstoff sollte die im Bereich $\omega_1(\text{C-N-S-C}) \approx -60 \pm 20^\circ$ bevorzugt sein und ein weiteres lokales Minimum tritt bei $\omega_1(\text{C-N-S-C}) \approx 100 \pm 20^\circ$ auf. Bei S-Konfiguration am Stickstoff sind die Winkel-Vorzeichen zu vertauschen.
- Der Toly-Ring sollte um die S-C-Bindung weitgehend frei beweglich sein und die bevorzugte Konformation unabhängig von der Konfiguration am Stickstoff einen Torsionswinkel $\omega_2(\text{N-S-C-C}) \approx 90 \pm 30^\circ$ aufweisen. Konformationen mit 0° oder $\pm 180^\circ$ werden als besonders ungünstig berechnet.
- Die Molekülhälften sollten um die Bindung N-C gegeneinander relativ frei drehbar sein. Bei R-Konfiguration am Stickstoff ist eine Konformation um $\omega_3(\text{S-N-C-C}) \approx 130 \pm 20^\circ$ bevorzugt und legt für N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin eine Anordnung mit erheblich aus der Ebene des zentralen Phenylendiamin-Ringes ausgelenkten endständigen Toly-Ringen nahe, welche eine π -Konjugation zwischen Stickstoff-Elektronenpaar und dem zentralen Phenyl-Ring ermöglicht.



Eine Diskussion von Sulfonamid-Konformationen bliebe ohne Berücksichtigung möglicher Wasserstoffbrücken-Motive zwischen Sulfonamid-Einheiten unvollständig, da diese die Konformationen wesentlich beeinflussen können.

Wasserstoffbrücken zwischen Sulfonamiden

Sulfonamid-Gruppen enthalten mit ihren Sulfon-Sauerstoffen potentielle Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und der schwach acide Amino-Wasserstoff kann als Wasserstoffbrücken-Donator wirken. Die Acidität des Sulfonamid-Wasserstoffes spiegelt sich beispielsweise in einem pK_a -Wert von 9.65 für N-Phenyl-benzolsulfonamid wider [18, 19], welcher dem von Phenol vergleichbar ist [20]. Nitro-Gruppen in *para*-Stellung der beiden Phenyl-Substituenten verringern den pK_a -Wert auf 5.51 [18, 19] und die Acidität erreicht nahezu die von Essigsäure [20]. In Analogie zu den umfangreich untersuchten Wasserstoffbrücken-Motiven in den Kristallstrukturen von Carbonsäuren (Gl. (6): (A)) [21, 22] und Carboxamiden (Gl. (6): (B)) [22 - 26] lassen

sich die H-Brücken-Anordnungen zwischen Sulfonamid-Einheiten $C-N(H)-S(O_2)-C$ (Gl. (6): (C)) in zwei grundverschiedene Motive unterteilen.

Carbonsäuren bevorzugen in ihren Kristallstrukturen die Anordnung in cyclischen Wasserstoffbrücken-Dimeren, während eine Ketten-Verknüpfung der Moleküle (Catemer-Motiv) seltener angetroffen wird. Primäre Carboxamide lagern sich im Kristall häufig ebenfalls zu cyclischen Dimeren zusammen, welche über weitere Wasserstoffbrücken mit dem zweiten Amino-Wasserstoff als Donator miteinander verknüpft sind. Sekundäre Carboxamide bilden demgegenüber bevorzugt Wasserstoffbrücken-Ketten aus. In Kristallstrukturen sekundärer Sulfonamide $C-N(H)-S(O_2)-C$ finden sich nach durchgeführten CSD-Recherchen ebenfalls beide H-Brücken-Motive. Ihre graphentheoretische Beschreibung [7, 27, 28] belegt trotz aller intra- und intermolekularer Geometrieunterschiede topologische Vergleichbarkeit (Gl. (6)): Unabhängig von den H-Brücken-Donor- und Akzeptor-Gruppen werden entweder Acht-ring-H-Brücken-Dimere (Graphen-Satz $R_2^2(8)$) oder

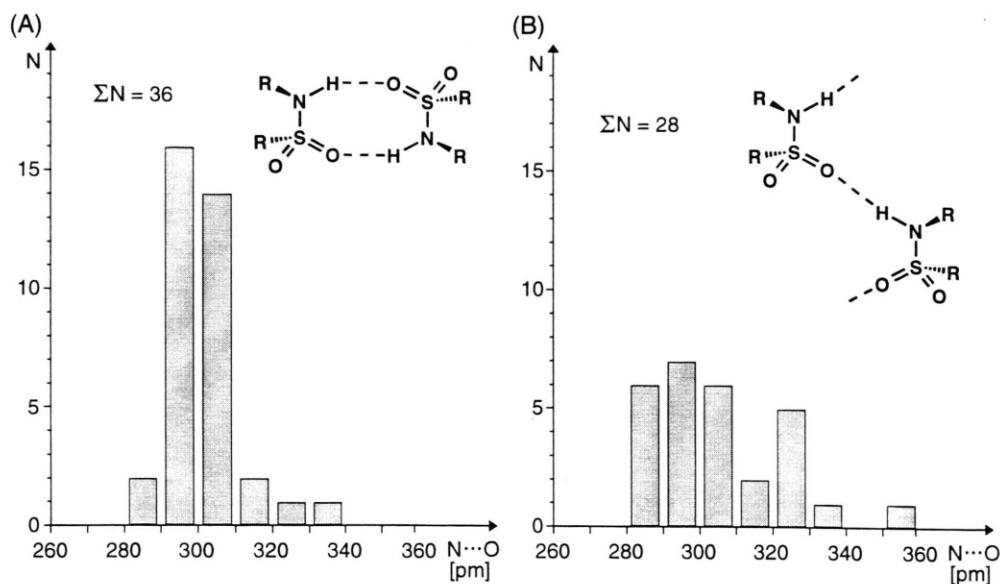


Abb. 6. Histogramme der Abstände $N \cdots O$ in Wasserstoff-Brücken $N-H \cdots O$ zwischen sekundären Sulfonamid-Einheiten in nicht-ionischen Kristallstrukturen aus der *Cambridge Structural Database*: (A) Verteilung der Abstände in den cyclischen Dimeren und (B) in den Ketten-Motiven.

aber H-Brücken-Ketten mit Vier-Zentren-Kettengliedern (Graphen-Satz C(4)) (Gl. (6)) gebildet.

Unter den 245 aus der *Cambridge Structural Database* ausgewählten, nicht-ionischen Sulfonamid-Kristallstrukturen ohne Fehlordnung enthalten nur 62 Einträge Wasserstoffbrücken $N-H \cdots O=S$ zwischen Sulfonamid-Gruppen, ein unerwartet geringer Anteil der durch zusätzliche funktionelle Gruppen in den untersuchten Molekül-Kristallen bedingt wird: In vielen Kristallstrukturen ohne (Sulfonamid $\cdots$ Sulfonamid)-Wasserstoffbrücken finden sich inter- oder intramolekulare H-Brücken zwischen Sulfonamid-Einheiten und anderen, in den Molekülen vorhandenen funktionellen Gruppen. Häufig bestehen H-Brücken zwischen dem Sulfonamid-Wasserstoff und Carbonyl-Sauerstoffen in Carboxyl-, Carboxamid- oder Estergruppen, sowie zu Phosphonsäureester-Sauerstoffen oder Pyridyl-Stickstoffen. Vice versa können auch Hydroxy-, Amino- oder Acetylen-Gruppen als H-Brückendonatoren zu den Sulfonamid-Sauerstoffen wirken.

Histogramme der H-Brücken-Abstandsverteilungen $N \cdots O$ in den verschiedenen H-Brücken-Motiven (Abb. 6) liefern aufschlußreiche Informationen.

Die Wasserstoffbrücken-Motive in den 62 ausgewählten CSD-Kristallstrukturen mit (Sulfonamid $\cdots$ Sulfonamid)-H-Brücken (Abb. 6) verteilen

sich wie folgt: Cyclische Wasserstoffbrücken-Dimere mit beiden Sulfonamid-Gruppen um ein kristallographisches Inversionszentrum finden sich in 34 Kristallstrukturen mit 36 kristallographisch unabhängigen H-Brücken (Abb. 6: A). Als einzige Ausnahme ist die Kristallstruktur einer Tieftemperatur-Modifikation mit cyclischen H-Brücken-Dimeren aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen zu erwähnen, die beim Erwärmen durch Phasentransformation (von Pc mit $Z = 4$ zu $P2_1/c$ mit $Z = 4$) in eine Hochtemperatur-Modifikation mit einem kristallographischen Inversionszentrum zwischen den Molekülen übergeht [29, 30]. Ketten-Motive (6: C(4)) finden sich in 24 Kristallstrukturen mit 28 kristallographisch unabhängigen Abständen $N \cdots O$ (Abb. 6: B). Die Sulfonamid-Einheiten der H-Brücken-Ketten sind „zick-zack“-förmig planar oder helical angeordnet und benachbarte Sulfonamid-Einheiten einer Kette lassen sich häufig durch eine 2_1 -Schraubenachse sowie gelegentlich durch eine Gleitspiegel-Ebene oder eine Gittertranslation ineinander überführen. Offenkettige H-Brücken-Dimere finden sich bedingt durch räumliche Überfüllung der Moleküle in vier der CSD-Kristallstrukturen. Die mittleren Abstände $N \cdots O$ betragen in den Kristallstrukturen mit cyclischen Dimeren 301 pm und in denen mit Kettenmotiv 306 pm.

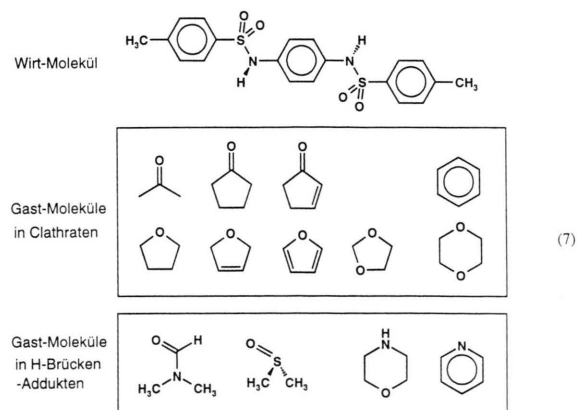
Die Abstände N...O liegen für cyclische Dimere innerhalb eines schmalen Bereiches zwischen 290 und 310 pm (Abb. 6: A), wogegen sich die der Ketten nahezu gleichmäßig zwischen 280 und 330 pm verteilen (Abb. 6: B): Die H-Brücken-Ketten weisen eine flexiblere Geometrie als die rigideren cyclischen Dimere auf.

Die Stärke der Wasserstoffbrücken ist aus der experimentell bestimmten Dissoziationsenthalpie des cyclischen H-Brücken-Dimers von N-Methyl-methansulfonamid zu etwa 20 kJ mol⁻¹ abgeschätzt worden [13]. Das geringfügig häufigere Vorkommen der cyclischen Dimere und ihr kürzerer mittlerer Abstand N...O führen – gestützt durch DFT-Abschätzungen mit 6-31G* und 6-311G** Basissätzen für beide H-Brücken-Motive – zur Annahme, daß das cyclische Dimer-Motiv wegen eines ausgeprägteren kooperativen Effektes energetisch geringfügig vorteilhafter ist als das Ketten-Motiv.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Tieftemperatur-Strukturbestimmung von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin dient als Vorstudie für Untersuchungen [2] einer neuartigen Klasse von Einschlußverbindungen: Die Titelverbindung kann als „Wirt“ in Kristallzwischenräume zahlreiche verschiedenartige „Gast“-Moleküle (Gl. (7)) einlagern.

Zum Verständnis dieser Wirt/Gast-Verbindungen sind insbesondere Kenntnisse über energetisch bevorzugte Konformationen der flexiblen Sulfonamid-Verknüpfungen zwischen den starren Sechsringen wichtig, welche durch DFT- und PM3-Berechnungen an Modellverbindungen geringerer Molekülgröße und durch Vergleich mit bekannten Sulfonamid-Strukturen ermittelt werden konnten,



sowie die ebenfalls mit Daten aus der *Cambridge Structural Database* diskutierten Motive intermolekularer Wasserstoffbrücken.

Über Kristallzüchtung und Strukturen der Wirt/Gast-Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin wird in den nachfolgenden Veröffentlichungen [2] berichtet.

Experimenteller Teil

N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin [3, 31] wird durch folgende, optimierte Vorschrift in hoher Ausbeute erhalten: Eine Lösung von 36.2 g (200 mmol) 1,4-Phenylendiamindihydrochlorid (Fluka puriss; ≥99%) in 400 ml demineralisiertem Wasser wird mit einer Lösung von 85 g (450 mmol) 1,4-Toluolsulfonsäurechlorid (Fluka purum; ≥98%) in 350 ml Dimethylether (Fluka purum; ≥99%) überschichtet und nach Zugabe von 600 ml 10-proz. Natronlauge 5 h bei R. T. gerührt. Anschließend wird mit 15-proz. Salzsäure angesäuert, abfiltriert, mehrfach mit kleinen Mengen Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum (10⁻² mbar) getrocknet. Nach Umkristallisation in N,N-Dimethylformamid wird die Verbindung in klaren farblosen Blöcken mit einem Zersetzungspunkt von 278 °C erhalten. Ausbeute: 74.0 g (88.9 % d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, TMS): 2.32 (s, 6H, CH₃), 6.89 (s, 4H, CH), 7.30 (d, 4H, CH), 7.55 (d, 4H, CH), 9.96 (s, 2H, NH)

Elementaranalyse: C₂₀H₂₀N₂O₄S₂ (416.50)

Gef. C 57.51 H 4.83 N 6.72%,

Ber. C 57.62 H 4.80 N 6.72%.

Einkristall-Züchtung von N,N'-Ditosyl-*p*-phenylendiamin ohne Gast-Moleküle gelingt durch langsame isotherme Diffusion von Methanol in eine gesättigte Lösung in N,N'-Dimethylformamid.

Kristallstrukturbestimmung: C₂₀H₂₀N₂O₄S₂, MG = 416.50, farbloser Block, 0.70 × 0.55 × 0.40 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 1107.7 (1), *b* = 655.9 (1), *c* = 1371.9 (1) pm, β = 91.90 (1), *V* = 996.2 (2) × 10⁶ pm³, *Z* = 2, *T* = 150 K, ρ_{ber} = 1.388 g cm⁻³, *F*(000) = 436, λ = 71.073 pm, μ(MoKα) = 0.30 mm⁻¹, Vierkreisdiffraktometer Siemens P4, 2474 gemessene Reflexe, davon 2164 unabhängig, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) [32], Strukturverfeinerung gegen *F*² (SHELXL-93) [33], 132 Parameter, *w* = 1/[σ²(*F*_o²) + (0.0482 *P*)² + 0.4896 *P*] mit *P* = (Max(*F*_o², 0) + 2 *F*_c²)/3, *R*1 (1918 *F*_o > 4σ(*F*_o)) = 0.0342, *wR*2 (2164 *F*_o) = 0.0961, GOF (2164 *F*_o) = 1.067, Restelektrendichte 0.46/−0.38 e Å⁻³. Alle C- und N-, O- und S-Positionen wurden anisotrop verfeinert, die Phenyl-Wasserstoffgeometrie geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern *U*_{iso}(H_{phenyl}) = 1.2 *U*_{eq}(C_{phenyl}) nach dem Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffe der

Methylgruppen wurden auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.5 ungeordnet und mit festen isotropen Auslenkungsparametern $U_{\text{iso}}(\text{H}_{\text{Methyl}}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}})$ ebenfalls nach dem Reitermodell verfeinert. Die Position und der isotrope Auslenkungsparameter des Sulfonamid-Wasserstoffes H1N wurden frei verfeinert.

Dichtefunktional-Berechnungen erfolgten mit dem Programm-Paket GAUSSIAN 94 [34] auf B3LYP-Niveau [35 - 37] mit Basissätzen 6-31G* bis 6-311G** ausgehend von Molekülgeometrien aus Kristallstruktur-Daten, welche zunächst vollständig geometrieoptimiert wurden. Für die nachfolgenden Hyperflächen-Berechnungen wurden die Torsionswinkel ω_1 , ω_2 sowie ω_3 einzeln in Schritten von 20° variiert, die übrigen Torsionswinkel festgehalten und nur Bindungslängen und -winkel optimiert. Alle Berechnungen sind im Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt/Main durchgeführt worden.

Semiempirische Berechnungen erfolgten mit dem Programm-Paket AMPAC/SCAMP (Version 4.3) und MOPAC 6.0/QCPE (M. J. S. Dewar [38], modifiziert durch Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer IBM

RISC 6000-320. Die Geometrie der Modell-Verbindungen (Gl. (3)) ist ausgehend von Kristallstruktur-Daten mit auf 109 pm normalisierten Bindungslängen C-H mit Hilfe der PM3-Methode optimiert worden. Die PM3-Standardbildungsenthalpien der Modell-Verbindungen in ihren unterschiedlichen Konformationen sind durch Variation der Torsionswinkel ω_1 , ω_2 sowie ω_3 in Schritten von 10° unter Geometrieoptimierung der restlichen Strukturparameter berechnet worden.

Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-103233 angefordert werden.

Dank

Die Untersuchungen wurden von der Hoechst AG, der A. Messer-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert.

- [1] 145. Mitteilung: H. Bock, Z. Havlas, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **110**, 3305 (1998), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37** (1998), im Druck.
- [2] In den folgenden Mitteilungen 147 bis 149 werden die insgesamt 13 kristallisierten und teils isostrukturellen Einschlußverbindungen von N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin mit ihren Strukturen vorgestellt: H. Bock, N. Nagel, C. Näther, *Z. Naturforsch.* **53b**, 1401, 1413, 1425 (1998).
- [3] vgl. H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* **87**, 566 (1954).
- [4] K. Dimroth, C. Reichardt, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1996).
- [5] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965).
- [6] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* 721 (1983).
- [7] J. Bernstein, R. E. Davies, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **107**, 1689 (1995), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1555 (1995).
- [8] A. I. Kitaigorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, USA (1961).
- [9] A. Gavezzotti, *Molecular Packing and Correlations between Molecular and Crystal Properties*, in: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz (eds.), *Structure Correlation*, Kap. 12, S. 509, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994).
- [10] A. G. Orpen, L. Brammer, F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, in: H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz (eds.), *Structure Correlation*, Vol. 2, Appendix A, S. 751, Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [11] N. Nagel, Diplomarbeit, Universität Frankfurt/Main (1993).
- [12] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **105**, 1823 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 1755 (1993).
- [13] R. D. Bindal, J. T. Golab, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 7861 (1990).
- [14] G. Klebe, *Habilitationsschrift*, Universität Heidelberg, Deutschland (1990).
- [15] M. Haridas, R. K. Tiwari, T. P. Singh, *Acta Crystallogr. C* **40**, 658 (1984).
- [16] A. Kálmán, M. Czugler, G. Argay, *Acta Crystallogr. B* **37**, 868 (1981).
- [17] G. R. Desiraju, *Polymorphism – The Nemesis of Crystal Design?*, in *Crystal Engineering – The Design of Organic Solids*, Kap. 10, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1989).
- [18] F. A. Cotton, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 294 (1970).
- [19] G. Dauphin, A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 486 (1961).
- [20] R. C. Weast, M. J. Astle (eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Auflage, CRC Press Inc., Boca Raton (1982).
- [21] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* **37**, 775 (1976).

- [22] G. R. Desiraju, Some Structures based on Hydrogen Bonding, in *Crystal Engineering – The Design of Organic Solids*, Kap. 5, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1989).
- [23] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7677 (1980).
- [24] A. T. Hagler, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5879 (1978).
- [25] S. Weinstein, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 1406 (1980).
- [26] S. Weinstein, L. Leiserowitz, E. Gil-Av, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2768 (1980).
- [27] J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **B 47**, 1004 (1991).
- [28] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **B 46**, 356 (1990).
- [29] P. Magnus, J. Lacour, W. Bauta, B. Mugrage, V. Lynch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1362 (1991), Refcode: JODGIS.
- [30] V. Lynch, X-ray Diffraction Laboratory, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas, Austin, TX 78712, private Mitteilung (1997).
- [31] R. Willstätter, A. Pfannenstiel, *Chem. Ber.* **38**, 2244 (1905).
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A 46**, 567 (1990).
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993).
- [34] GAUSSIAN94, Version B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Lahan, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayla, W. Chen, M. W. Wing, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Steward, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1995).
- [35] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
- [36] P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 1623 (1994).
- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Paar, *Phys. Rev.* **B 37**, 785 (1993).
- [38] J. M. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. P. Steward, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).