Darstellung und Struktur des Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecans $C_6H_{14}N_4$

Preparation and Structure of Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecane $C_6H_{14}N_4$

Wolfgang May und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Z. Naturforsch. **33b**, 881–883 (1978); eingegangen am 17. Mai 1978

Tetraaza-bicyclo-decane, Preparation, Crystal Structure

By the weak acid interaction of polymeric phosphanes the condensation of ethylendiamine yields in a small amount bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecane $C_6H_{14}N_4$. The compound crystallizes triclinic in the space group $P\bar{1}$ with $a = 841.6$ pm, $b = 463.6$ pm, $c = 529.2$ pm, $\alpha = 109.05^\circ$, $\beta = 108.35^\circ$, $\gamma = 84.13^\circ$ and $Z = 1$ formula unit per unit cell. The two condensed six-membered rings have chair conformations. The mean N–C bond lengths are 146.0 pm, the bridging C–C bond is 150.3 pm, whereas the other C–C bonds are 155.1 pm. Structure and condensation reaction are discussed.

Wir erhielten Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecan $C_6H_{14}N_4$ ganz unerwartet bei der Reaktion von Ethylendiamin mit hochmolekularen Phosphanen durch Kondensation von $C_2H_4(NH_2)_2$ unter dem Einfluß der sehr schwach sauren Phosphane. Seit der ersten Präparation dieser Verbindung im Jahre 1961 durch Baganz und Mitarbeiter [1] durch die Reaktion von 1.2-Dichlor-1.2-diethoxyethan mit Ethylendiamin blieb die Frage ungeklärt, ob es sich um zwei kondensierte Sechsringe handelt oder um Fünfringe, die über eine C–C-Brücke verbunden sind (2.2'-Bis-imidazolidin). Wir diskutieren hier den von uns gefundenen Darstellungsweg sowie die Struktur der Verbindung.

Darstellung

Beim Lösen von hochpolymeren Phosphanen in Ethylendiamin entstehen tiefrote Lösungen [2–5], aus denen man die Phosphane normalerweise nur durch Ansäuern wieder zurückgewinnt. Bei der Aufarbeitung solcher Lösungen erhielten wir in geringer Ausbeute (ca. 15%) Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecan $C_6H_{14}N_4$ als Nebenprodukt.

Ein nach Wiberg und Müller-Schiedmayer [6] präpariertes Rohphosphan wurde in 50 ml getrocknetem Ethylendiamin gelöst, wobei die erwähnte tiefrote Lösung erhalten wurde. Diese wurde mit weiteren 50 ml Dioxan/*n*-Hexan (1:1) verdünnt. Hierbei hellte sich die Farbe etwas nach gelb-orange auf. Nach einigen Wochen hatten sich zahlreiche große, farblose, seidenglanzende Kristalle gebildet,

die später als die Titelverbindung identifiziert wurden (alle präparativen Operationen unter Inertgas).

Die Kondensation des Ethylendiamins unter sauren Bedingungen war bisher nur bis zum Piperazin [7] bekannt, nicht jedoch der weitere Kondensationsschritt bis zum bicyclischen System. Saure Reaktionspartner sind in unserem Fall Phosphane, auf deren – wenn auch schwache – Acidität bereits Stock [8] und Royen [9] hinwiesen. Im ersten Reaktionsschritt wird jeweils eine Aminogruppe des Ethylendiaminmoleküls protoniert; unter Abspaltung von zwei NH_3 -Molekülen kommt es dann zur Bildung des ersten Ringes. Wegen der schwachen C–H-Acidität der Protonen an den α -ständigen C-Atomen kann ein weiteres Ethylendiaminmolekül nucleophil angreifen und nach anschließender Entprotonierung die Titelverbindung bilden.

Strukturbestimmung

Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecan kristallisiert in Form wasserklarer farbloser Prismen. Zum Schutz gegen Oxidation wurden die Kristalle in Glaskapillaren fixiert und eingeschmolzen. Mit einem Syntex-P $\bar{1}$ -Vierkreisdiffraktometer wurden Gitterkonstanten, Raumgruppe und die Intensitäten von 441 unabhängigen Reflexen hkl bestimmt (Mo– K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $2 \cdot \theta_{\max} = 50^\circ$, ω -scan), von denen die 413 hkl mit $I \geq 2 \cdot \sigma(I)$ zur Strukturbestimmung verwendet wurden.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit dem Programmsystem XTL (Syntex) mit direkten Methoden zunächst unter der Annahme, daß es sich um ein substituiertes Phosphan handelt. Die Interpretation von E-Synthese und späteren F-Synthesen war durch die genannte Annahme sehr erschwert.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80 (Bismarck).

Wir haben schließlich die Elektronendichtemaxima sukzessive hinsichtlich Streuvermögen (Besetzungsdichte, B-Wert) und Strukturmerkmalen (Bindungslängen, Bindungsanzahl) systematisch analysiert und dann gefunden, daß das genannte Molekül vorliegen sollte. Die chemische Analyse bestätigte diesen überraschenden Befund:

$C_6H_{14}N_4$ (142,2)

Ber. C 50,68 H 9,92 N 39,40,

Gef. C 50,89 H 9,86 N 39,24.

Bei Verfeinerung aller Parameter (zunächst ohne Wasserstoffatome) war $R_{iso} = 0,11$ und $R_{aniso} = 0,09$. Die Positionen sämtlicher H-Atome wurden ΔF -Synthesen entnommen. Der abschließende konventionelle R-Wert war bei anisotroper Verfeinerung von C- und N- und isotrop verfeinerten H-Atomen $R = 0,06$. Die endgültige Verfeinerung sämtlicher Parameter erfolgte auf der Rechenanlage Honeywell Bull 66/60 der Max-Planck-Institute, Stuttgart.

Abb. 1. Benennung der Atome des $C_6H_{14}N_4$ -Moleküls mit der Symmetrie $\bar{1}$ (oben), Bindungswinkeln in Grad und Bindungsabständen in pm (unten). Die Bindungsabstände sind unterstrichen.

Ergebnis

Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecan $C_6H_{14}N_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 841,6(3)$ pm, $b = 463,6(2)$ pm, $c = 529,2(1)$ pm, $\alpha = 109,05(3)^\circ$, $\beta = 108,35(3)^\circ$, $\gamma = 84,13(4)^\circ$ und $Z = 1$ Formeleinheit pro Elementarzelle ($d_{ber} = 1,271$ g/cm³). Die Benennung der Atome entspricht Abb. 1, wo auch die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel eingetragen sind.

Diskussion

Durch die Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, daß Bicyclo-[4.4.0]-1.4.6.9-tetraazadecan $C_6H_{14}N_4$ ein bicyclisches System zweier in *trans*-Stellung kondensierter Sechsringe in Sesselkonformation ist. Die Verbindung besitzt das Ringgerüst eines Bicyclo-[4.4.0]-decans mit der Symmetrie $\bar{1}$. Die Sechsringe liegen in der Sesselkonformation mit *trans*-ständigen Protonen an den Brücken-C-Atomen vor. Die C-N-Abstände betragen im Mittel 146,0 pm und entsprechen normalen C-N-Einfachbindungen. Der C-C-Abstand in der Brücke ist mit 150,3(4) pm etwas verkürzt, während die äußeren C-C-Abstände in den Ringen mit 155,1(8) pm im Rahmen der Standardabweichungen für C-C-Einfachbindungen als normal betrachtet werden können. Dieser Befund läßt sich durch die Annahme leicht gespannter Ringe verstehen, deren Ringspannung aus dem Einbau von vier ψ -tetraedrisch umgebenen Stickstoffatomen in das Kohlenstoffgerüst resultiert.

Die Bindungswinkel betragen im Mittel $110,1^\circ$, wobei die Bindungswinkel der schweren Atome untereinander sehr gut mit dem idealen Tetraederwinkel übereinstimmen. Größere Abweichungen treten lediglich bei Berücksichtigung der Wasserstoffatome auf. Die Bindungskontakte zu den Proto-

Tab. I. Ortsparameter und $U_{ij} \times 10^3$ [10^{-20} m²] der Temperaturfaktoren (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für: $\exp [-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$; σ (H) = 0,006.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	0,353 (7)	0,2014(14)	0,2282(12)	33(4)	31(4)	33(4)	2(2)	7(5)	6(4)
N(2)	0,6470(7)	0,2013(15)	0,3765(13)	28(4)	29(4)	38(5)	-2(3)	11(6)	1(4)
C(1)	0,5003(9)	0,3941(16)	0,3571(15)	30(4)	24(4)	28(4)	1(2)	10(7)	7(4)
C(2)	0,2009(9)	0,3891(19)	0,2058(17)	33(4)	45(6)	32(4)	3(2)	5(3)	6(3)
C(3)	0,7988(10)	0,3887(19)	0,5045(18)	36(4)	44(5)	36(4)	-3(2)	15(8)	4(6)
H(11)	0,504	0,490	0,199	12(4)					
H(21)	0,161	0,595	0,339	53(18)					
H(22)	0,132	0,361	-0,010	23(8)					
H(31)	0,836	0,438	0,346	19(6)					
H(32)	0,846	0,563	0,703	54(18)					
H(6)	0,352	0,033	0,299	10(3)					
H(7)	0,645	0,039	0,425	13(4)					

Tab. II. Bindungsabstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen).

Atome	Abstand	Atome	Winkel
N(1) – C(1)	145,3(6)	C(2) – N(1) – C(1)	109,9(2)
N(1) – C(2)	146,9(5)	H(6) – N(1) – C(1)	112,9(9)
N(1) – H(6)	94,8(5)	H(6) – N(1) – C(2)	114,9(9)
N(2) – C(1)	145,2(5)	C(3) – N(2) – C(1)	110,3(2)
N(2) – C(3)	146,4(6)	H(7) – N(2) – C(1)	114,5(9)
N(2) – H(7)	87,3(4)	H(7) – N(2) – C(3)	116,6(9)
C(1) – C(1')	150,3(3)	H(11) – C(1) – N(1)	110,5(9)
C(1) – H(11)	90,8(4)	H(11) – C(1) – N(2)	107,3(7)
C(2) – C(3)	155,1(8)	C(1') – C(1) – N(2)	109,6(8)
C(2) – H(21)	102,9(4)	N(1) – C(1) – N(2)	108,8(6)
C(2) – H(22)	97,2(3)	H(21) – C(2) – N(1)	108,2(2)
C(3) – H(31)	94,7(4)	C(3') – C(2) – N(1)	110,2(4)
C(3) – H(32)	90,2(3)	H(22) – C(2) – N(1)	109,8(9)
		H(22) – C(2) – H(21)	103,2(12)
		H(31) – C(3) – N(2)	111,3(2)
		H(32) – C(3) – N(2)	107,4(9)
		H(32) – C(3) – H(31)	104,6(13)
		C(2') – C(3) – N(2)	110,2(8)

Abb. 2. Stereobild des $C_6H_{14}N_4$ -Moleküls mit den Ellipsoiden der thermischen Schwingungen (ORTEP-Plot) [10].

nen liegen im Mittel bei 93,8 pm. Die Methylenprotonen stehen in der *gauche*-Konformation zueinander (mittlerer Torsionswinkel $59,4^\circ$).

Wir danken Herrn Dr. K. Peters für die Intensitätsmessung.

- [1] H. Baganz, L. Domaschke und G. Kirchner, Chem. Ber. **94**, 2676 (1961).
- [2] R. Schenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 991 und 4202 (1903).
- [3] P. Royen, Z. Anorg. Allg. Chem. **235**, 324 (1938).
- [4] P. Royen und W. Zschaage, Z. Naturforsch. **8b**, 777 (1953).
- [5] W. Dahlmann, Dissertation, Münster 1974.
- [6] E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer, Chem. Ber. **92**, 2372 (1959).

- [7] A. Albert, Chemie der Heterocyclen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962.
- [8] A. Stock, W. Böttcher und W. Lenger, Chem. Ber. **42**, 2853 (1909).
- [9] P. Royen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 369 (1936).
- [10] C. K. Johnson, ORTEP ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Version ORTEP-II.