

Elektronenbeugungs-Untersuchung der Struktur des Dimethylnitrosamins, $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$

P. RADEMACHER und R. STØLEVIK

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Göttingen, B.R. Deutschland, und
Chemisches Institut der Universität Oslo, Blindern, Oslo 3, Norwegen*

The structure of gaseous nitroso dimethylamine has been investigated by electron diffraction. No significant deviation from a planar skeleton has been detected. The bond lengths (in terms of r_g) were found to be: $r(\text{N}-\text{O})=1.234_5$ (.0021) Å, $r(\text{N}-\text{N})=1.344_0$ (.0024) Å, $r(\text{C}-\text{N})=1.460_8$ (.0022) Å, and $r(\text{C}-\text{H})=1.128_9$ (.0028) Å. The bond angles were found to be: $\angle \text{O}-\text{N}-\text{N}=113.6$ (.2)°, $\angle \text{N}-\text{C}-\text{H}=109.6$ (.8)°, $\angle \text{C}-\text{N}-\text{C}=123.2$ (.2)°, and $\angle \text{C}_2-\text{N}-\text{N}=116.4$ (.3)°. The values in parentheses are standard deviations (all known error sources included). Most of the important root-mean-square amplitudes of vibration have been determined. Parr-Pariser-Pople calculations on the π -electron system were performed and the non-bonded van der Waals interactions determined. The sum of these energies is found to have a minimum for a planar skeleton.

Moleküle D—A, in denen eine stark wirkende Elektronendonatorgruppe D mit einem kräftigen Akzeptor A direkt verknüpft ist, lassen schon nach der Mesomerielehre einen Ladungsfluss vom Donator zum Akzeptor erwarten. Dieser sollte sich nicht nur in der chemischen Reaktionsfähigkeit sondern auch in mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Anomalien der Bindungsdaten, wie der Molekülgeometrie, der Bindungslängen und -winkel und auch der inneren Beweglichkeit, äussern. Es schien uns interessant, diesen innermolekularen Ladungsausgleich an typischen Donator-Akzeptor-Molekülen quantitativ zu erfassen. Da bei der Verknüpfung der Dimethylaminogruppe als einem der kräftigsten Elektronendonatoren mit der Nitroso- oder der Nitrogruppe als Akzeptor besonders deutlich ausgeprägte Effekte zu erwarten sind, haben wir die Molekülstruktur des Nitroso- und des Nitrodimethylamins durch Elektronenbeugungs-, Infrarot-, Raman- und Kernresonanzmessungen sowie durch quantenchemische Rechnungen untersucht.

In dem vorliegenden Bericht werden die Elektronenbeugungs-Untersuchungen für das Dimethylnitrosamin beschrieben; die folgende Mitteilung¹ enthält diejenige für das Dimethylnitramin.

EXPERIMENTELLES

Dimethylnitrosamin wurde aus Dimethylamin und salpetriger Säure dargestellt² und bei Normaldruck über eine Füllkörperkolonne destilliert (Kp. 149–150°). Die Reinheit der Probe prüften wir vor der Messung gaschromatographisch.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden in der üblichen Weise mit den Osloer Apparaturen hergestellt.³ Die Temperatur der Gasdüse betrug $45 \pm 5^\circ$ und die Elektronenwellenlänge 0,06484 Å. Bei Abständen zwischen Gasdüse und photographischen Platten von 47,85 und 19,15 cm ergaben sich Intensitätsdaten für die *s*-Bereiche von 1,25 bis 21,0 Å⁻¹ und von 7,0 bis 47,0 Å⁻¹. Je vier einwandfreie Platten wurden mit einem Mikrophotometer ausgemessen und die erhaltenen Photometerkurven in der üblichen Weise bearbeitet.^{4,5} Die Intensitäten der jeweils vier Platten wurden gemittelt und die beiden, verschiedene *s*-Bereiche überstreichenden Kurven miteinander verbunden.

STRUKTURANALYSE

Die Grundlagen der Elektronenbeugungsmethode sind bereits mehrfach ausführlich beschrieben worden.⁶

Die modifizierte molekulare Streuintensität $I(s)$ kann erhalten werden, indem man die molekulare Streuintensität mit der Funktion $s/|f_k||f_i|$ multipliziert. Hierbei bedeutet $f_k(s) = |f_k(s)| e^{i\eta_k(s)}$ die Streuamplitude von Atom k . Der theoretische Ausdruck für die modifizierte molekulare Streuintensität ist dann:

$$I(s) = \text{const} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n g_{ij|kl}(s) \exp(-\frac{1}{2}u_{ij}^2 s^2) \sin(r_{ij}s)/r_{ij} \quad (1)$$

n bedeutet die Anzahl der Atome im Molekül. r_{ij} ist in etwa gleich dem Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen i und j , und u_{ij} ist die zugehörige Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplitude.

Für $g_{ij|kl}(s)$ gilt die Beziehung

$$g_{ij|kl}(s) = \frac{|f_i||f_j|}{|f_k||f_l|} \cos(\eta_i - \eta_j) \quad (2)$$

In dieser Arbeit wählten wir $s/|f_N|^2$ als Modifikationsfunktion.

Die Streuamplituden $f_k(s)$ wurden nach der Partialwellen-Methode mit einem Computerprogramm von Peacher⁷ mit Hartree-Fock-Potentialen für sämtliche Atome berechnet.

Die Strukturparameter (Abstände, Winkel und u -Werte) haben wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anhand der experimentellen Intensitätsdaten im *s*-Bereich von 1,25 bis 41,75 Å⁻¹ bestimmt.^{8,9} Theoretische Intensitäten haben wir nach Gleichung (1) berechnet, wobei jedes Atompaar als harmonischer Oszillator aufgefasst wurde.

Die Startparameter für die Verfeinerungsrechnungen haben wir der experimentellen Radialverteilungskurve (RD-Kurve) entnommen. Diese ergibt sich nach der Beziehung

$$\sigma(r)/r = \int_0^{s_{\max}} I(s) \exp(-ks^2) \sin(rs) ds \quad (3)$$

wobei k eine willkürliche Dämpfungskonstante bedeutet.

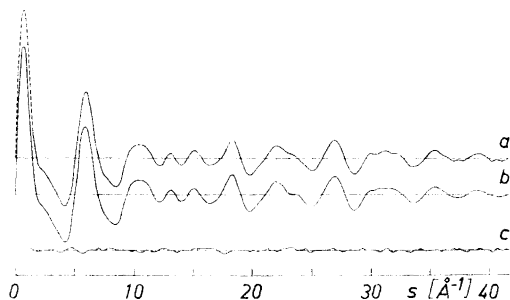


Abb. 1. Experimentelle (a) und mit den Parametern der Tabelle 1 b) berechnete theoretische (b) Intensitätskurve mit Differenzkurve (c).

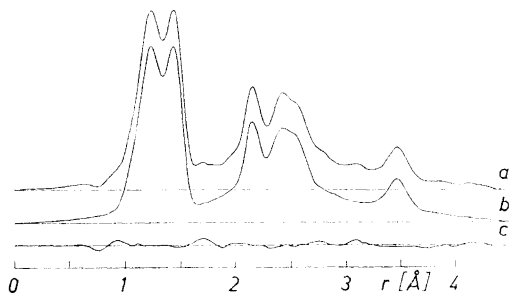


Abb. 2. Experimentelle (a) und mit den Parametern der Tabelle 1 b) berechnete theoretische (b) Radialverteilungskurve mit Differenzkurve (c).

Die experimentelle Intensitätskurve ist in Abbildung 1 (Kurve a) dargestellt. Der nicht messbare gestrichelte Anfang dieser Kurve wurde berechnet. Abbildung 2 zeigt die experimentelle RD-Kurve (Kurve a), die sich nach (3) durch Fourier-Transformation aus der Kurve a der Abbildung 1 ergibt ($k=0,001 \text{ \AA}^2$).

Die Peaks zwischen 1,0 und 1,6 Å entsprechen den C—H-, N—O-, N—N- und C—N-Bindungsabständen. Der Peak bei 2,2 Å entstammt der Überlagerung der sechs $N_1 \cdots H$ -Abstände mit dem $N_1 \cdots O$ -Abstand, während die Peaks zwischen 2,3 und 2,7 Å hauptsächlich von den Abständen $C_1 \cdots N_2$, $C_2 \cdots N_2$, $C_1 \cdots C_2$ sowie $C_1 \cdots O$ herrühren und der Peak bei etwa 3,5 Å dem $C_2 \cdots O$ -Abstand zuzuschreiben ist. Zwischen 1,7 und 4,2 Å liegen ausserdem die weniger intensiven Peaks der $H \cdots X$ -Abstände. Die Numerierung der Atome folgt aus Abbildung 3.

Wie man an der experimentellen RD-Kurve erkennt, überlappen sich mehrere Peaks erheblich, besonders im Bereich von 2,0 bis 3,0 Å. Hierdurch

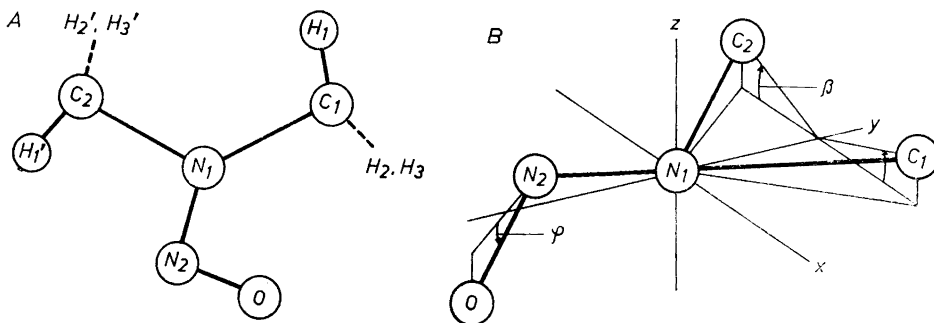


Abb. 3. Numerierung der Atome (A) und allgemeines Molekülmodell (B).
 φ ist der Winkel zwischen der N_2 -O-Bindung und der xy -Ebene, β ist der Winkel zwischen der xy -Ebene und der Projektion der C— N_1 -Bindungen in die xz -Ebene.

wird die Strukturanalyse erschwert, denn es lassen sich nicht von vornherein gute Startparameter für die Verfeinerungsrechnungen abschätzen.

Als Kriterium für die beste Übereinstimmung zwischen experimenteller (I^{exp}) und berechneter (I^{calc}) Intensitätskurve gilt, dass die Summe der gewogenen Fehlerquadrate

$$\sum_i W_i \Delta_i^2 = \sum_i W_i (I_i^{\text{exp}} - k_0 I_i^{\text{calc}})^2 \quad (4)$$

ein Minimum sein sollte. Da die experimentelle Intensität in einem willkürlichen Masstab gemessen wird, haben wir einen Skalenfaktor k_0 eingeführt, der ebenfalls raffiniert wird.

Bei dem Rechenverfahren haben wir eine Gewichtsfunktion⁹ für die Intensitätsdaten in der folgenden Form verwendet:

$$\begin{array}{ll} W = \exp(-W_1(s-s_1)^2) & \text{für } s < s_1 \\ W = 1,0 & \text{für } s_1 \leq s \leq s_2 \\ W = \exp(-W_2(s-s_2)^2) & \text{für } s > s_2 \end{array}$$

Für die nachfolgend beschriebenen Verfeinerungen gelten $W_1=0,1$, $W_2=0,023$, $s_1=6,5 \text{ \AA}^{-1}$ und $s_2=35,0 \text{ \AA}^{-1}$. Sinnvolle Änderungen dieser Parameter führten nicht zu signifikanten Abweichungen in den Ergebnissen.

GRUNDSÄTZLICHE ANNAHMEN UND STRUKTURMODELLE

Bei der Strukturanalyse haben wir vorausgesetzt, dass das Dimethylnitrosamin nur in einer stabilen Form und nicht als Konformerengemisch vorliegt. Diese Annahme wird durch zahlreiche spektroskopische Befunde gestützt.¹⁰ Die beiden C—N- und die sechs C—H-Bindungsabstände haben wir jeweils als gleich angenommen. Für die Methylgruppen wurde stets C_{3v} -Symmetrie vorausgesetzt. Alle möglichen Strukturen lassen sich mit diesen Annahmen durch ein Modell beschreiben, dessen Gerüst in Abbildung 3 B dargestellt ist. Darin sind φ der Winkel zwischen der N_2 —O-Bindung und der xy -Ebene und β der Winkel zwischen der xy -Ebene und der Projektion der C— N_1 -Bindungen in die xz -Ebene. Sind bei diesem Modell β und $\varphi \neq 0^\circ$, so besitzt es nur C_1 -Symmetrie. Bei $\beta = \varphi = 0^\circ$ ist das Gerüst eben mit C_s -Symmetrie.

Mit diesem Modell konnten sämtliche Bindungsabstände und die Bindungswinkel $\angle C-N-C$, $\angle N-C-H$, $\angle O-N-N$ und $\angle C_2-N-N$ als unabhängige Parameter verfeinert werden. Die zur Beschreibung des nicht-ebenen C_1 -Modells zusätzlich gewählten Parameter β und φ liessen sich nicht zusammen mit den übrigen verfeinern. Sie wurden daher schrittweise bei gleichzeitigem Raffinieren der übrigen Parameter angepasst.

Die meisten der wichtigen u -Werte konnten zusammen mit den Bindungsparametern ebenfalls raffiniert werden. Die $H \cdots X$ -Abstände wurden als abhängige Parameter behandelt. Dabei haben wir im allgemeinen für die Orientierung der Methylgruppen bezüglich der C—N-Bindungen die Positionen mit der geringsten van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie gewählt, die wir mit den von Eliel *et al.*¹¹ angegebenen Beziehungen und Parametern berechne-

ten. Für das Modell mit C_s -Symmetrie bedeutet dies, dass die Atome H_1 und H_1' in der Symmetrieebene liegen.

Die zu den weniger wichtigen $H \cdots X$ -Abständen gehörenden u -Werte haben wir in einem späteren Stadium der Auswertungen so gut wie möglich bestimmt, so dass optimale Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischen Intensitätskurven erreicht wurde. Bei dieser Prozedur, für die wir ein besonderes Computerprogramm verwendeten, blieben die zugehörigen Atomabstände konstant.

Das für diese Berechnungen am besten geeignete Modell hätte bei β und $\varphi \neq 0^\circ$ auch exakte Werte für die Parameter nach dem Bastiansen-Morino-Schrumpfeffekt¹²⁻¹⁴ berücksichtigen müssen. Für das untersuchte Molekül sind jedoch bislang noch keine aus spektroskopischen Befunden berechneten Schrumpffparameter (δ) zugänglich.

ERGEBNISSE FÜR VERSCHIEDENE STRUKTURMODELLE

Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechneten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Spalte a sind die Daten für ein Modell aufgeführt, die unter der Einschränkung der Struktur auf ein ebenes Gerüst mit C_s -Symmetrie (β und $\varphi=0^\circ$) erhalten wurden. Die Daten in Spalte d gehören zu einem Modell mit nicht-ebenem Gerüst (C_1 -Symmetrie). Hierfür resultierten bei der schrittweisen Anpassung von β und φ : $\beta=+2^\circ$ und $\varphi=+20^\circ$. Die Übereinstimmung zwischen I^{calc} und I^{exp} ist für dieses Modell besser als für das erste, wie man an der Summe der gewogenen Fehlerquadrate deutlich erkennt.

Es zeigte sich, dass die meisten der wichtigen Abstände und u -Werte auch als unabhängige Parameter raffiniert werden konnten, wenn man die Bindungswinkel als abhängige Parameter behandelte. Die zugehörigen Ergebnisse sind der Tabelle 1 e zu entnehmen. Die Differenz zwischen der Summe der Bindungswinkel an Atom N_1 und 360° , die ein Maß für die Abweichung der $C_1-N_1-N_2$ -Gruppe von der Planarität ist, beträgt $+2,5^\circ$ mit einer

|
C₂

Standardabweichung von $0,8^\circ$. Das Vorzeichen der Differenz und ihre berechnete Standardabweichung sprechen nachdrücklich für die Planarität dieses Molekülteils.

Für den Winkel $\varphi=20^\circ$ des C_1 -Modells, für das sich auch eine nahezu ebene Anordnung der Bindungen an N_1 ergab, sind die beiden $C \cdots O$ -Abstände verantwortlich, da von den Abständen zwischen Gerüstatomen nur diese beiden durch eine Torsion der Nitroso- gegenüber der Dimethylaminogruppe beeinflusst werden. Solche Abstände über zwei Winkel können in stärkerem Maße durch Schrumpfeffekte¹²⁻¹⁴ beeinflusst werden als Abstände über nur einen Winkel. Eine Abschätzung ungefährer δ -Werte für die beiden $C \cdots O$ -Abstände versuchten wir auf folgendem Wege:

Nimmt man die Atome $ON_2N_1C_2$ als koplanar an, so ergibt sich mit den verfeinerten Bindungsparametern (Tabelle 1 e) ein $C_2 \cdots O$ -Abstand von $3,493 \text{ \AA}$, während für $C_1 \cdots O$ ein Abstand von $2,603 \text{ \AA}$ resultiert, wenn man

Tabelle 1. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinerte Moleküldaten. r : Atomabstände als $r_g(1)$ -Werte¹⁵ (Å), u : Wurzeln aus den mittleren Quadraten der Schwingungsamplituden (Å), \angle : Bindungswinkel (°), k_0 : Skalenfaktor, $\sum W\Delta^2$: Summe der gewogenen Fehlerquadrate. Die Zahlen in Klammern sind die sich bei der Rechnung direkt ergebenden Standardabweichungen. Sie beziehen sich auf die letzten Ziffern der angegebenen Werte. Für abhängige Parameter schliessen sie die von Null verschiedenen Korrelationskoeffizienten ein.¹⁶

Für beide C...N-Abstände wurde derselbe u -Wert angenommen. Die in der Tabelle nicht angeführten H...X-Abstände wurden ebenfalls verfeinert. Ihre u -Werte wurden als konstant berücksichtigt.

a Modell mit C_s -Symmetrie (ebenes Gerüst, die Anordnung der Wasserstoffatome entspricht dem Minimum der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie). Die Abstände zwischen nicht direkt aneinander gebundenen Atomen und der C_1-N-N -Winkel wurden als abhängige Grössen raffiniert.

b Wie a. Zusätzlich wurden abgeschätzte Schrumpfp Parameter für die C...O-Abstände berücksichtigt: $\delta(C_1\cdots O) = +0,028$ (40) Å, $\delta(C_2\cdots O) = -0,021$ (5) Å.

c Wie b. Jedoch wurde eine Methylgruppe (C_1) um 60° um die C_1-N_1 -Achse gedreht.

d Modell mit nicht-ebenem Gerüst, $\beta = +2^\circ$, $\varphi = +20^\circ$.

e Sämtliche aufgeführten Daten, ausser den Bindungswinkeln und $u(C\cdots N)$ wurden unabhängig voneinander verfeinert. Der Beitrag der H...X-Abstände zur Gesamtintensität wurde nach a berechnet und konstant gehalten.

	a	b	c	d	e
$r(N-O)$	1,2352 (13)	1,2357 (12)	1,2354 (13)	1,2356 (11)	1,2348 (13)
$r(N-N)$	1,3459 (17)	1,3460 (15)	1,3458 (16)	1,3459 (14)	1,3447 (17)
$r(C-N)$	1,4644 (7)	1,4645 (6)	1,4647 (7)	1,4645 (6)	1,4640 (7)
$r(C-H)$	1,1271 (25)	1,1275 (23)	1,1268 (24)	1,1274 (23)	1,1268 (25)
$r(C\cdots C)$	2,5795 (31)	2,5768 (30)	2,5739 (30)	2,5756 (29)	2,5851 (31)
$r(N\cdots O)$	2,1590 (15)	2,1607 (14)	2,1621 (14)	2,1606 (14)	2,1589 (15)
$r(C_2\cdots N_2)$	2,3785 (35)	2,3899 (38)	2,3824 (29)	2,3965 (41)	2,3967 (51)
$r(C_1\cdots N_2)$	2,4463 (53)	2,4389 (57)	2,4492 (45)	2,4318 (58)	2,4496 (61)
$r(C_1\cdots O)$	2,5943 (88)	2,6113 (94)	2,6322 (68)	2,6187 (94)	2,6312 (37)
$r(C_2\cdots O)$	3,4818 (25)	3,4690 (26)	3,4651 (22)	3,4692 (29)	3,4722 (41)
$r(N_1\cdots H)$	2,1169 (129)	2,1262 (108)	2,1268 (107)	2,1294 (107)	2,1247 (152)
$u(N-O)$	0,0425 (25)	0,0414 (23)	0,0421 (24)	0,0415 (23)	0,0436 (24)
$u(N-N)$	0,0446 (32)	0,0434 (29)	0,0442 (31)	0,0435 (29)	0,0459 (31)
$u(C-N)$	0,0407 (12)	0,0403 (11)	0,0407 (12)	0,0403 (11)	0,0412 (12)
$u(C-H)$	0,0701 (32)	0,0686 (29)	0,0695 (31)	0,0686 (29)	0,0712 (32)
$u(C\cdots C)$	0,0491 (28)	0,0475 (24)	0,0472 (25)	0,0474 (22)	0,0449 (22)
$u(N\cdots O)$	0,0442 (13)	0,0458 (13)	0,0465 (14)	0,0461 (13)	0,0458 (12)
$u(C\cdots N)$	0,0699 (59)	0,0684 (58)	0,0616 (44)	0,0696 (56)	0,0700 (—)
$u(C_1\cdots O)$	0,1532 (131)	0,1456 (113)	0,1269 (87)	0,1420 (109)	0,2553 (314)
$u(C_2\cdots O)$	0,0661 (35)	0,0658 (32)	0,0656 (33)	0,0658 (32)	0,0671 (34)
$u(N_1\cdots H)$	0,1584 (98)	0,1496 (80)	0,1517 (83)	0,1420 (78)	0,1707 (109)
$\angle O-N-N$	113,47 (22)	113,57 (21)	113,72 (37)	113,58 (21)	113,58 (23)
$\angle N-C-H$	108,86 (98)	109,55 (84)	109,62 (1,44)	109,81 (84)	109,52 (4,75)
$\angle C-N-C$	123,47 (25)	123,24 (23)	122,97 (40)	123,15 (22)	124,00 (28)
$\angle C_2-N-N$	115,58 (28)	116,44 (32)	115,86 (44)	116,97 (34)	117,10 (42)
$\angle C_1-N-N$	120,95 (38)	120,32 (41)	121,17 (52)	119,78 (44)	121,38 (54)
k_0	3,865 (41)	3,843 (37)	3,874 (40)	3,846 (37)	3,887 (41)
$\sum W\Delta^2$	928	826	897	803	842

die Atome $\text{ON}_2\text{N}_1\text{C}_1$ als koplanar betrachtet. Nimmt man die Differenzen zwischen diesen Werten und den bei der Verfeinerung (Tabelle 1 e) berechneten $\text{C}\cdots\text{O}$ -Abständen als ungefähre Werte für die Schrumpfeffekte bezüglich dieser Abstände an, so ergeben sich $\delta(\text{C}_1\cdots\text{O})=+0,028 \text{ \AA}$ und $\delta(\text{C}_2\cdots\text{O})=-0,021 \text{ \AA}$ mit Standardabweichungen von $0,040 \text{ \AA}$ und $0,005 \text{ \AA}$. Wären die so abgeschätzten δ -Werte exakt gleich Null, so müsste das Molekülgerüst eben sein. Unter Berücksichtigung ihrer Standardabweichungen sind sie kaum signifikant von Null verschieden, was für die Koplanarität sämtlicher Gerüstatome spricht.

Unter Berücksichtigung dieser Schrumpffparameter wurden bei der Verfeinerung des C_s -Modells die in Tabelle 1 b aufgeführten Daten erhalten. Die Anpassung der theoretischen an die experimentelle Intensitätskurve ist für dieses Modell jetzt besser als ohne die δ -Werte.

Die $\delta(\text{C}\cdots\text{O})$ -Werte wurden nun in systematischer Weise abgeändert, um zu prüfen, ob sich das Ergebnis noch verbessern liesse. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit $\delta(\text{C}_1\cdots\text{O})=0,030 \text{ \AA}$ und $\delta(\text{C}_2\cdots\text{O})=-0,015 \text{ \AA}$, die mit den anfangs abgeschätzten Werten gut übereinstimmen.

Um nachzuprüfen, ob die Ergebnisse durch die Rotation der Methylgruppen beeinflusst werden, haben wir Verfeinerungsrechnungen auch für verschiedene Orientierungen der Wasserstoffatome ausgeführt. Die Ergebnisse für das C_s -Modell mit der ungünstigsten Stellung hinsichtlich der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie sind in Tabelle 1 c wiedergegeben. Da hierbei keine nennenswerten Abweichungen von den vorherigen Resultaten auftraten, bedeutet dies, dass sich nach den experimentellen Befunden keine eindeutigen Aussagen über die Orientierung der Wasserstoffatome bezüglich der Rotation der Methylgruppen treffen lassen. Ebensowenig kann über die C_{3v} -Symmetrie der Methylgruppen ausgesagt werden; durch die diesbezüglichen Annahmen werden jedoch die Strukturparameter des Gerüsts nicht beeinträchtigt.

Um die Bindungslängen unabhängig von allen Annahmen über die nicht-gebundenen Abstände zu verfeinern, haben wir für sie eine Teilraffination vorgenommen, deren Methode an anderer Stelle erörtert wird.¹ Hierbei ergaben sich die folgenden $r_g(1)$ -Werte:¹⁵ $r(\text{N}-\text{O})=1,2364 (6) \text{ \AA}$, $r(\text{N}-\text{N})=1,3489 (8) \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{N})=1,4666 (3) \text{ \AA}$ und $r(\text{C}-\text{H})=1,1260 (11) \text{ \AA}$, deren Standardabweichungen allerdings wegen der Korrelation der Intensitätspunkte untereinander unrealistisch klein sind. Diese Bindungsabstände stimmen gut mit den an der vollständigen experimentellen Intensitätskurve ermittelten überein.

In Tabelle 1 differiert keiner der unabhängig raffinierten Bindungsabstände und -winkel um mehr als das Dreifache der Standardabweichungen der Spalte b von den Parametern dieser Spalte. Dies trifft auch für sämtliche der angeführten u -Werte zu mit der Ausnahme von $u(\text{C}_1\cdots\text{O})$, der auch der unsicherste ist. Hieraus lässt sich folgern, dass keine wesentlichen Abweichungen von einer ebenen Struktur des Molekülgerüsts vorliegen können. Das nicht-ebene Modell kann man damit allerdings nicht ausschliessen.

Aus den bisher geschilderten Ergebnissen folgt, dass die Atome $\text{C}_1-\text{N}_1-\text{N}_2$



koplanar angeordnet sind. Mögliche Abweichungen des gesamten Gerüsts von der Planarität bleiben daher lediglich auf die Lage des Sauerstoffatoms

relativ zu dieser Ebene beschränkt. Wir haben deshalb quantenchemische Rechnungen ausgeführt (siehe Seite 668), um den Einfluss der Torsion der Nitrosogruppe um die N_1-N_2 -Achse auf die π -Elektronenenergie und die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien zwischen sämtlichen nicht direkt gebundenen Atomen des Moleküls zu untersuchen. Diese Rechnungen zeigten, dass das Minimum der Summe beider Energien bei einem Drehwinkel von 0° liegt. Dieser Befund spricht nachdrücklich für die Ebenheit des gesamten Gerüsts. Hierauf kann auch das Auftreten depolarisierter, zu Gerüstschwingungen gehörender Streulinien im Ramanspektrum des Dimethylnitrosamins deuten. Denn nur bei ebenem Gerüst (Punktgruppe C_s) sollten polarisierte und depolarisierte Ramanlinien auftreten, während man bei völlig symmetrieloser Struktur (Punktgruppe C_1) nur polarisierte Linien beobachten sollte.

Als Konsequenz aller dieser Befunde muss eine Struktur mit ebenem Gerüst als die wahrscheinlichste gelten. Zwar ist die Summe der gewogenen Fehlerquadrate für das nicht-ebene Modell geringfügig kleiner als für das ebene, doch reicht dieser Unterschied nicht aus, um zwischen ihnen zu entscheiden. Wir betrachten deshalb die für das ebene Modell ermittelten Strukturdaten als Endergebnis unserer Verfeinerungsrechnungen.

ENDERGEBNISSE

In Abbildung 1 sind neben der experimentellen (a) auch die mit den Parametern der Tabelle 1 b berechnete theoretische (b) Intensitätskurve dargestellt. Zum Vergleich wurde ausserdem die Differenzkurve (c) gezeichnet. Die zugehörigen RD-Kurven sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die sich für die anderen der in Tabelle 1 aufgeführten Verfeinerungen ergebenden theoretischen Kurven sind mit den gezeigten nahezu identisch. Zwischen 2,5 und 3,5 Å treten einige Unterschiede zwischen den Kurven a und b auf, die eventuell von Bedeutung sein könnten. Sie verschoben sich aber, wenn die C_1 -Methylgruppe um 60° gedreht wird. Demnach dürften sie von den Annahmen über die Positionen der Wasserstoffatome herrühren.

Die auf den Ergebnissen der Tabelle 1 b beruhenden endgültigen Strukturdaten haben wir in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Bindungsabstände beziehen

Tabelle 2. Endgültige Strukturdaten (Abstände als r_g -Werte¹⁵). Sämtliche Grössen ausser den Schrumpffparametern δ wurden unabhängig verfeinert. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen schliessen Abschätzungen über systematische Fehler ein.

$r(N-O)$	$= 1,234_5$ (21) Å	$u(N-O)$	$= 0,041$ (3) Å
$r(N-N)$	$= 1,344_0$ (24)	$u(N-N)$	$= 0,043$ (3)
$r(C-N)$	$= 1,460_8$ (22)	$u(C-N)$	$= 0,040$ (2)
$r(C-H)$	$= 1,128_9$ (28)	$u(C-H)$	$= 0,069$ (4)
$\angle O-N-N$	$= 113,5_7$ (.21)°	$u(C\cdots C)$	$= 0,048$ (3)
$\angle N-C-H$	$= 109,5_5$ (.84)	$u(N\cdots O)$	$= 0,046$ (2)
$\angle C-N-C$	$= 123,2_4$ (.23)	$u(C\cdots N)$	$= 0,068$ (6)
$\angle C_2-N-N$	$= 116,4_4$ (.32)	$u(C_1\cdots O)$	$= 0,146$ (15)
$\delta(C_1\cdots O)$	$= 0,028$ (4) Å	$u(C_2\cdots O)$	$= 0,066$ (3)
$\delta(C_2\cdots O)$	$= -0,021$ (5)	$u(N_1\cdots H)$	$= 0,150$ (10)

sich auf r_g -Werte.¹⁵ Sie wurden auch um einen bekannten Fehler in der Messung der Wellenlänge korrigiert, der zu einer Vergrößerung um 0,25 % führt. Nach allgemeiner Erfahrung sind die mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate direkt berechneten Standardabweichungen für die am genauesten bestimmten Parameter zu klein.^{8,17,18} Die Ungenauigkeit der Wellenlänge von 0,14 % muss bei den Abständen berücksichtigt werden; diejenige der Schwärzungskorrektur und der Streuamplituden bedingt eine Vergrößerung der Standardabweichungen der u -Werte.¹⁹ Wir haben daher einen neuen Satz von Standardabweichungen für die Abstände und u -Werte angegeben, die Abschätzungen der systematischen Fehler einschliessen.

Es zeigte sich, dass die bei dieser Arbeit gemachten grundsätzlichen Annahmen (siehe Seite 663) plausibel waren. Der C—H-Bindungsabstand von 1,129 Å ist deutlich länger als der erwartete Wert von 1,095 Å, wenn man die Standardabweichung von 0,0028 Å berücksichtigt. Eine ähnliche Abweichung wurde auch für Dimethylnitramin¹ gefunden. Der Unterschied der beiden CNN-Bindungswinkel von etwa 3,9° dürfte signifikant sein.

Eine eingehendere Diskussion der Bindungsdaten des Dimethylnitrosamins folgt zusammen mit denen für das Dimethylnitramin.¹

PPP-RECHNUNG FÜR DIE N—N—O-GRUPPE UND BERECHNUNG DER VAN-DER-WAALS-WECHSELWIRKUNGSENERGIE ZWISCHEN INDIREKT GEBUNDENEN ATOMEN

Nach den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen beträgt die Energiebarriere der inneren Rotation des Nitrosodimethylamins um die N—N-Bindung 15 bis 25 kcal/Mol,^{10,20–23} was einen beträchtlich höheren NN-Bindungsgrad als den einer Einfachbindung anzeigt. In die gleiche Richtung weist auch der NMR-spektroskopisch bestimmte Wert der ¹³C—H-Kopplungskonstante von 140 Hz.¹⁰ Nach dem von Haake *et al.*²⁴ angegebenen Verfahren ergibt sich damit ein NN-Bindungsgrad von 1,6, wenn man die entsprechenden Kopplungskonstanten von Trimethylamin (131 Hz) und Tetramethylammoniumchlorid (145 Hz) als Bezugspunkte wählt.

Der Torsionswinkel ρ der Nitroso- gegen die Dimethylaminogruppe dürfte nur dann von Null verschieden sein, wenn bei einer Verdrillung die Zunahme der π -Elektronenenergie durch eine Verminderung der van-der-Waals-Abstossung der nicht direkt aneinander gebundenen Atome ausgeglichen wird. Wir haben daher die π -Elektronenenergie für das NNO-Gerüst und die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien sämtlicher indirekt gebundener Atome des Moleküls für Werte von ρ zwischen 0° und 90° in Schritten von 5° berechnet.

Nach der Methode von Parr, Pariser und Pople^{25,26} wurden ausgehend von Hückel-Orbitalen die Pople-SCF-Orbitale berechnet. Ausser der π -Elektronenenergie haben wir die Ladungsdichten und Bindungsindices sowie die Dipolmomente für den Grundzustand und für die angeregten Zustände ermittelt und die spektralen Übergangsenergien und Oszillatorenstärken der π — π^* -Übergänge berechnet, wobei die Konfigurationswechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Zuständen berücksichtigt wurde.

Von den Elektronenwechselwirkungsintegralen wurden nur die Coulomb-Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ berücksichtigt. Die Einzentren-Coulomb-Integrale wurden nach

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu} \quad (5)$$

aus den spektroskopisch ermittelten Ionisationspotentialen I_{μ} und den Elektronenaffinitäten A_{μ} der Atome μ bestimmt,²⁷ während die Zweizentren-Coulomb-Integrale $\gamma_{\mu\nu}$ nach dem von Pariser und Parr angegebenen Interpolationsverfahren²⁵ berechnet wurden. Dabei wurde die Wechselwirkung zwischen Elektronen in π -, $\bar{\pi}$ - und σ -Orbitalen mithilfe folgender Beziehungen berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}(\varrho) &= \gamma_{21}(\pi\pi) \cos^2\varrho + \gamma_{21}(\pi\bar{\pi}) \sin^2\varrho \\ \gamma_{13}(\varrho) &= \gamma_{31}(\pi\pi) \cos^2\varrho + \gamma_{31}(\pi\bar{\pi}) \cos^2\vartheta \sin^2\varrho + \gamma_{31}(\pi\sigma) \sin^2\vartheta \sin^2\varrho \end{aligned} \quad (6)$$

Die σ -Orbitale liegen in Richtung der Kernverbindungslinien, die $\bar{\pi}$ -Orbitale senkrecht dazu in der N—N—O-Ebene und die π -Orbitale senkrecht zur N—N—O-Ebene. Die Zahlenindices beziehen sich auf die folgende Numerierung der Atome: N(1)—N(2)—O(3). ϑ ist der Winkel \angle N(2)—N(1)···O(3).

Die Durchdringungsintegrale wurden vernachlässigt, so dass für die Gerüstintegrale α_{μ} (Diagonalelemente) gilt:

$$\alpha_{\mu} = W_{\mu} - \sum_{\nu \neq \mu} n_{\nu} \gamma_{\mu\nu} \quad (7)$$

wobei W_{μ} gleich dem negativen Ionisationspotential des Atoms μ im Valenzzustand ist und n_{ν} die Anzahl der π -Elektronen bedeutet, die das Atom ν zum konjugierten System beisteuert.

In einer früheren Arbeit war von McEwen²⁸ das Elektronenspektrum des Nitrosamins berechnet worden, wobei allerdings geschätzte Strukturdaten verwendet wurden, die zum Teil beträchtlich von den von uns bestimmten abweichen. Wir konnten daher aus dieser Arbeit nur die Ionisationspotentiale und die Einzentrenintegrale übernehmen, da diese nicht von der geometrischen Struktur des Moleküls abhängen.

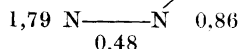
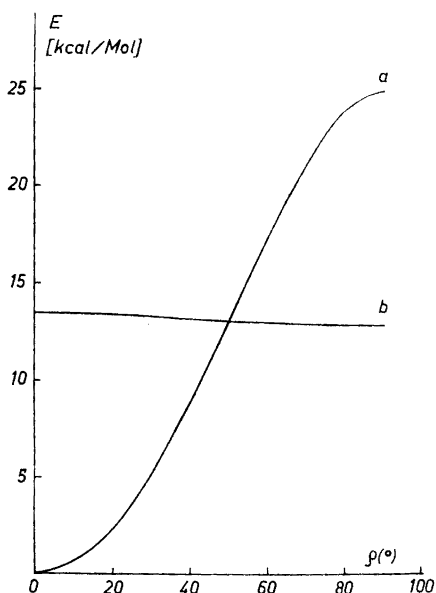
Für das Resonanzintegral β_{NO} wählten wir den von McEwen²⁸ für das Nitrition angegebenen Wert von $-2,9$ eV, da der zu Grunde liegende NO-Abstand von $1,23$ Å in etwa mit dem des Dimethylnitrosamins übereinstimmt. β_{NN} setzten wir gleich $-2,0$ eV; seine Änderung mit dem Drehwinkel ϱ berücksichtigten wir gemäss: $\beta_{12}(\varrho) = \beta_{NN}(\varrho) = \beta_{NN}(0^{\circ}) \cos \varrho$.

Die für die Rechnungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 3 zusammen mit einigen berechneten Grössen zusammengestellt.

Der Verlauf der π -Elektronenenergie und der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von Drehwinkel ϱ ist in Abbildung 4 dargestellt. Als Nullpunkt der π -Elektronenenergie haben wir willkürlich den Wert für $\varrho = 0^{\circ}$ angenommen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ändert sich die π -Elektronenenergie für die N—N—O-Gruppe sehr stark mit ϱ . Die Energiedifferenz zwischen $\varrho = 0^{\circ}$ und $\varrho = 90^{\circ}$ von $1,08$ eV = $25,0$ kcal/Mol stimmt gut mit dem für die Barriere der inneren Rotation um die NN-Bindung gefundenen

Tabelle 3. Parameter und Ergebnisse^a der PPP-Rechnungen für N(1)—N(2)—O(3).

I_1	24,38 eV	Dipolmoment ^b	2,9 D
I_2	14,16	Elektronenübergänge ^c	
I_3	17,21	$\lambda = 2200 \text{ \AA}$, $f = 0,355$	
γ_{11}	12,74	$\lambda = 1420 \text{ \AA}$, $f = 0,288$	
γ_{22}	12,81	Ladungsdichten und Bindungsindices	
γ_{33}	14,52	für den Grundzustand	
$\gamma_{12}(\pi\pi)$	8,2640		O 1,34
$\gamma_{12}(\pi\bar{\pi})$	8,2572		0,86
$\gamma_{23}(\pi\pi)$	8,9266		
$\gamma_{31}(\pi\pi)$	6,3324		
$\gamma_{31}(\pi\bar{\pi})$	6,3269		
$\gamma_{31}(\pi\sigma)$	6,5007		
β_{12}	-2,0		
β_{23}	-2,9		

^a Für $\varrho = 0^\circ$.^b Der experimentelle Wert des Dipolmoments von Dimethylnitrosamin beträgt 4,01 D.²⁰^c Beobachtet wurde der $\pi-\pi^*$ -Übergang bei 2320 Å mit $\epsilon_{\max} = 5900$.Abb. 4. π -Elektronenenergie (a) und van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie (b) in Abhängigkeit vom Drehwinkel ϱ .

Wert²⁰⁻²³ überein. Die van-der-Waals-Energie ändert sich dagegen nur geringfügig mit ϱ (die Differenz der Werte bei 0° und bei 90° beträgt etwa 0,5 kcal/mol), so dass sie neben der π -Elektronenenergie vernachlässigt werden kann.

Die Autoren danken Herrn Cand. Real. A. Almenningen, Oslo, für die sorgfältige Durchführung der Beugungsaufnahmen und Herrn Prof. Dr. O. Bastiansen sowie den anderen Mitgliedern der Osloer Elektronenbeugungs-Gruppe für hilfreiche Diskussionen. Insbesondere möchten wir Herrn Prof. Dr. O. Bastiansen für die kritische Durchsicht des Manuskripts danken. Herrn Dozent Dr. M. Kleissinger, Göttingen, danken wir für seine Unterstützung bei den PPP-Rechnungen.

Herr Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen, regte ursprünglich diese Untersuchung an; dafür und für sein stets förderndes Interesse sei ihm recht herzlich gedankt.

Einer von uns (P. R.) dankt der *Kalle-Stiftung* für finanzielle Unterstützung.

LITERATURHINWEISE

1. Stølevik, R. und Rademacher, P. *Acta Chem. Scand.* **23** (1969) 672; vgl. Rademacher, P., Stølevik, R. und Lüttke, W. *Angew. Chem.* **80** (1968) 842; *Intern. Ed.* **7** (1968) 806.
2. *Org. Syn. Coll. Vol. II* 229.
3. Bastiansen, O., Hassel, O. und Risberg, E. *Acta Chem. Scand.* **9** (1955) 232.
4. Bastiansen, O. und Skaneke, P. N. *Advan. Chem. Phys.* **3** (1960) 323.
5. Almenningen, A., Bastiansen, O., Haaland, A. und Seip, H. M. *Angew. Chem.* **77** (1965) 877; *Intern. Ed.* **4** (1965) 819.
6. Seip, H. M. *Selected Topics in Structure Chemistry*, Universitetsforlaget Oslo 1967, p. 25.
7. Peacher, J. Ph. D. Thesis, Department of Physics, Indiana University, Bloomington, Indiana 1965.
8. Hedberg, K. und Iwasaki, M. *Acta Cryst.* **17** (1964) 529.
9. Almenningen, A., Bastiansen, O., Seip, R. und Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.* **18** (1964) 2115.
10. Rademacher, P. und Lüttke, W. *Unveröffentlicht*.
11. Eliel, E. L., Allinger, N. L., Angyal, S. J. und Morrison, G. A. *Conformational Analysis*, Interscience 1965.
12. Morino, Y. *Acta Cryst.* **13** (1960) 1107.
13. Bastiansen, O. und Trætteberg, M. *Acta Cryst.* **13** (1960) 1108.
14. Morino, Y., Cyvin, S. J., Kuchitsu, K. und Iijima, T. *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1109.
15. Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1219.
16. Arley, N. und Buch, K. R. *Introduction to the Theory of Probability and Statistics*, Wiley, New York 1950.
17. Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 1955.
18. Seip, H. M. und Stølevik, R. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 1535.
19. Seip, H. M. und Stølevik, R. *Acta Chem. Scand.* **20** (1966) 385.
20. Looney, C. E., Phillips, W. D. und Reilly, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 6136.
21. Blears, D. J. *J. Chem. Soc.* **1964** 6257.
22. Abrahamson, K. H., Inglefield, P. T., Krakower, E. und Reeves, L. W. *Can. J. Chem.* **44** (1966) 1685.
23. Harris, R. K. und Spragg, R. A. *Chem. Commun.* **1967** 362.
24. Haake, P., Miller, W. B. und Tyssee, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3577.
25. Pariser, R. und Parr, R. G. *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 466, p. 767.
26. Pople, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 1375.
27. Pariser, R. *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 568.
28. McEwen, K. L. *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 547.
29. McClellan, A. L. *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco 1963.

Eingegangen am 12. Juni 1968.