

Wechselwirkungen in Kristallen. 96 [1, 2]

## Darstellung und Strukturen von Salzen $[R_nN^{\oplus}H\cdots NR_n][B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$ mit Prototyp-Wasserstoffbrücken $N^{\oplus}H\cdots N$

Hans Bock, Thorsten Vaupel und Holger Schödel

Frankfurt/Main, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 1. Mai 1996 bzw. 7. August 1996

### Interactions in Crystals. 96. Preparation and Structures of Salts $[R_nN^{\oplus}H\cdots NR_n][B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$ with Prototype Hydrogen Bridges $N^{\oplus}H\cdots N$

**Abstract.** Straightforward crystallization of ammonium salts  $[R_nN^{\oplus}H] X^{\ominus}$  added lithium tetraphenylborate, and amine  $R_nN$  from acetone solution yields salts  $[R_nN^{\oplus}H\cdots NR_n][B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$  with the (under the conditions) unprotonated anions and the cations with prototype hydrogen bridges  $N^{\oplus}H\cdots N$ . The structures of both identically substituted  $R_nN$  (methylamine, trimethylamine, quinuclidine, diazabicyclooctane, and pyridine) as well as two-component cation species (quinuclidine...pyridine and diazabicyclooctane...pyridine) are reported and discussed. A Cambridge Structural Database search defi-

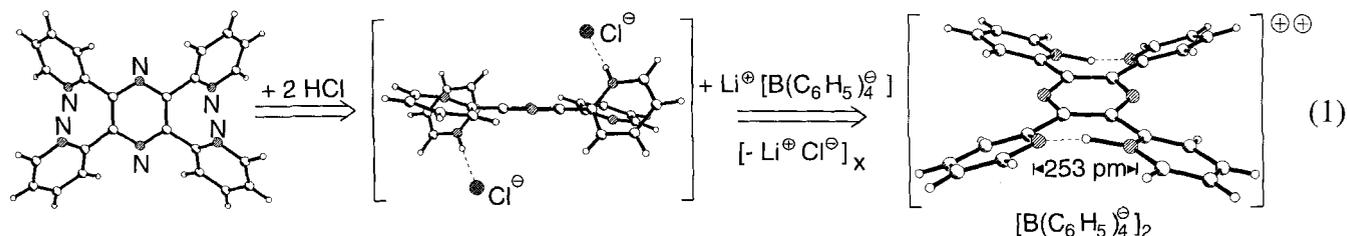
nes the area of charged  $N^{\oplus}H\cdots N$  interactions which can be correlated with both  $pK_{BH^+}$  values and PM3 formation enthalpies. Additional information is provided by PM3 calculations based on the experimental structure coordinates. The charge distribution within the hydrogen bridges  $N^{\oplus}H\cdots N$  varies considerably with the individual proton donors  $N^{\oplus}H$  and proton acceptors  $N$ : Positive charges are highest at protonated quinuclidine and diazabicyclooctane centers and lowest at pyridine  $N$  acceptor centers.

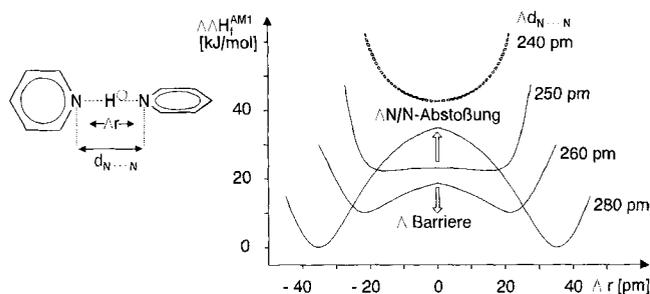
### Ausgangspunkte: Die Zweifach-Protonierung von Tetra(2-pyridyl)pyrazin und das Doppelminimum-Potential von 4-Aminopyridin-Semiperchlorat

Das zweifach protonierte Tetrapyridylpyrazin zeigt bei Austausch der topologisch günstigen, elektronenreichen Protonenakzeptor-Zentren  $Cl^{\ominus}$  gegen phenyl-umhüllte und daher unter den Reaktionsbedingungen nicht protonierbare Tetraphenylborat-Anionen eine "Chemische Mimese" [3, 4]: Sein Molekülgerüst wird unter Gelbfärbung eingeebnet. Ursache ist die Ausbildung zweier intramolekularer Wasserstoffbrücken  $N^{\oplus}-H\cdots N$ , deren NN-Abstände mit nur noch 253 pm extrem kurz und deren H-Zentren mit nur noch 9 pm Auslenkung aus

der Bindungsmittle nahezu symmetrisch angeordnet sind [5–7].

Für eine näherungsweise Berechnung der vor allem vom  $N\cdots N$ -Abstand abhängigen Wasserstoffbrücken-Potentiale wird von der literaturbekannten [8] Neutronenbeugungs-Struktur des 4-Aminopyridin-Semiperchlorates ausgegangen, dessen Abstände  $N\cdots N$  274 pm,  $N^{\oplus}-H$  117 pm und  $H\cdots N$  152 pm betragen. Variation des NN-Abstandes und schrittweises Bewegen des H-Zentrums entlang der NN-Achse liefern unter jeweils vollständiger Geometrie-Optimierung eine Potentialkurven-Schar, deren Barriere zwischen 280 pm und 250 pm von 35 auf 2 kJ mol<sup>-1</sup> sinkt [3]. Die (AM 1)-Potentialkurven für Pyridiniumpyridin (Abb. 1) [8] sagen voraus, daß bei





**Abb. 1** Potentialkurven für Pyridiniumpyridin bei verschiedenen Abständen  $d_{N\dots N}$

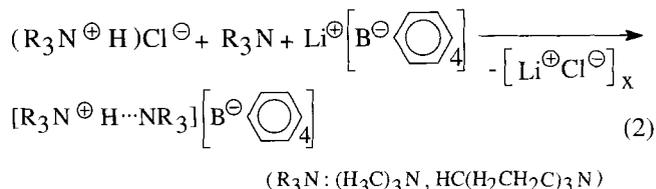
einem NN-Abstand von etwa 250 pm das Doppel-Minimum in ein Einfach-Minimum übergehen müßte. Die nur 253 pm langen Brücken  $N^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{N}$  in Tetra(2'-pyridyl)pyrazin sollten somit angenähert durch ein Doppelminimum-Potential mit so geringer Barriere beschreibbar sein, daß bei Raumtemperatur das Proton mit einer Frequenz von etwa  $10^{-9}$  sec oszillieren müßte [3].

Eine Recherche in der Cambridge-Structural-Database (CSD) [9] nach weiteren Neutronenbeugungs-Kristallstrukturen mit Wasserstoffbrücken-Bindungen  $N\text{-H}\cdots\text{N}$  liefert insgesamt 27 Einträge und vier für Derivate  $N^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{N}$  mit positiver Ladung, vgl. Tab. 1.

Übereinstimmend mit den quantenchemisch berechneten Potentialen [2] wandert das  $H^{\oplus}$ -Zentrum mit abnehmendem Abstand  $N\dots N$  zunehmend in die Bindungs-

mitte und erreicht diese im Chinuclidinium–Chinuclidin [12] (Tab. 1). Angemerkt sei, daß mit dem Ammonium–Ammoniak-Kation  $[H_3N^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NH}_3]$  auch das einfachste Derivat bereits untersucht worden ist [13]: Die Strukturdiskussion der tetragonalen, kubischen und orthorhombischen Modifikationen wird jedoch durch Fehlorderungen um die  $N\dots N$ -Achse erheblich beeinträchtigt [13].

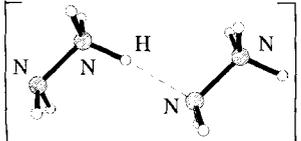
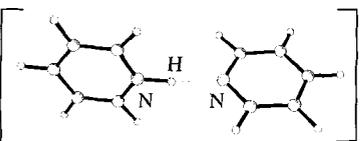
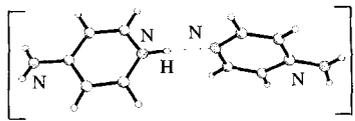
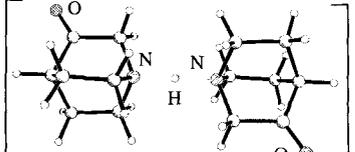
Allgemein lassen sich nach (1) [3] Salze protonierter Stickstoffbasen mit dem nicht protonierbaren Anion Tetraphenylborat kristallisieren [14]:

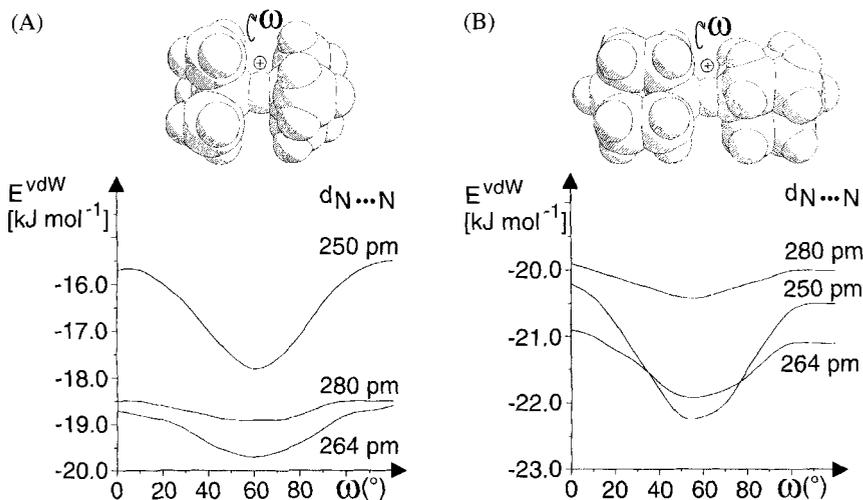


Vorteilhafterweise können auch Kristalle von  $N^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{N}$ -verbrückten Addukten unterschiedlicher Stickstoffbasen gezüchtet werden [2, 14]; als leicht verdampfbare Lösungsmittel bewährt sich Aceton (s. Exp. Teil).

Ausgehend von den ermittelten Strukturdaten lassen sich weitere interessante Moleküleigenschaften abschätzen, so durch MOMO-Kraftfeld-Berechnungen [14] unter Verwendung empirischer Lennard–Jones-Potentiale,  $E^{vdW} = cr^{-6} + dr^{-12}$ , die vom NN-Abstand abhängigen Rotations-Potentialbarrieren um die Achsen

**Tab. 1** CSD-bekannte Neutronenbeugungs-Kristallstrukturen mit H-Brücken  $N\text{-H}\cdots\text{N}$

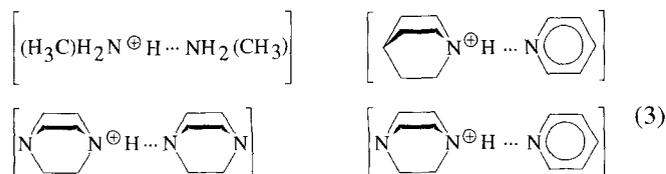
Ammonium-Amin-Salz	Lit.	$N\dots N$ (pm)	$N^{\oplus}\text{-N}$ (pm)	$H\dots N$ (pm)	NHN (°)
 $[O_2C-COOH]^{\ominus}$	[10]	287	105	183	174
 $[R_2NZn Hal_3]^{\ominus}$	[11]	274	109	166	172
 $[ClO_3]^{\ominus}$	[8]	270	117	152	177
 $[ClO_3]^{\ominus}$	[12]	264	132	132	180



**Abb. 2** Abhängigkeit der Rotations-Potentialbarrieren um die Achsen (N<sup>⊕</sup>H...N) vom Abstand N...N aus MOMO-Kraftfeld-Berechnungen für (A) das Trimethylammonium-Trimethylamin- und (B) das Chinuclidinium-Chinuclidin-Kation

(N...H<sup>⊕</sup>...N) [14], vgl. Abb. 2. Den beiden Rotations-Potentialkurvenscharen ist folgendes zu entnehmen: Für [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>N<sup>⊕</sup>H...NCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> findet sich das Minimum beim experimentell bestimmten NN-Abstand von 264 pm; die Barriere sollte unter 1 kJ mol<sup>-1</sup> liegen [14]. Im dimeren Hydro-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Kation, für welches die Kristallstrukturanalyse etwa 85% ekliptisches Konformer und einen längeren N...N-Abstand von 270 pm ausweist, müßte die Drehbewegung der Molekülhälften bei Raumtemperatur ebenfalls voll aktiviert sein.

Aus den vorgenannten und zusätzlichen Gründen sind nach (2) die Tetraphenylborat-Salze folgender weiterer Ammonium-Amin-Kationen kristallisiert und ihre Strukturen bestimmt worden [2]:



Ihre Strukturen werden gemeinsam mit denen der Trimethylamin- und Chinuclidin-Derivate [14] detailliert vorgestellt und diskutiert.

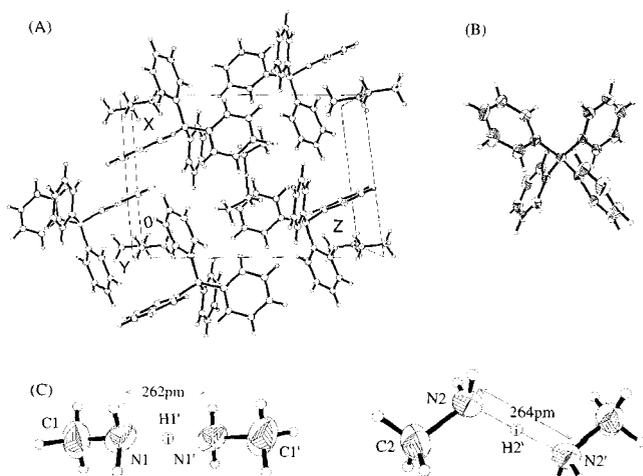
### Kristallstrukturbestimmungen

#### Methylammonium-Methylamin-Tetraphenylborat

Aus Ethanol wachsen farblose Einkristalle (Exp. Teil), deren triklinen Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält. Die Packung des in der Raumgruppe P $\bar{1}$  kristallisierenden Salzes (Abb. 3) ist dadurch gekennzeichnet,

daß die Methylammonium-Methylamin-Kationen durch die voluminösen, (CH)<sub>n</sub>-umhüllten Tetraphenylborat-Anionen (Abb. 3: B) voneinander vollständig separiert werden. Von den Z = 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle sind die beiden Methylammonium-Methylamin-Kationen um ein kristallographisches Inversionszentrum mit dem Wasserstoff im Symmetriezentrum, und ein Tetraphenylborat-Anion ist auf allgemeiner Lage angeordnet.

Die beiden unabhängigen Brückenbindungen N...H<sup>⊕</sup>...N weisen Abstände N...N von 262 pm und 264 pm auf



**Abb. 3** Kristallstruktur von Methylammonium-Methylamin-Tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (triklin, P $\bar{1}$ , Z = 2) in Richtung der Y-Achse, (B) Tetraphenylborat-Anion (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Seitenansicht und Aufsicht der beiden unabhängigen Methylammonium-Methylamin-Kationen

(Abb. 3: C), und die Winkel betragen  $\angle \text{C1-N1-N1}' = 109^\circ$  und  $\angle \text{C2-N2-N2}' = 116^\circ$ . Die insbesondere in den erhöhten thermischen Auslenkungsparametern des Kohlenstoff-Zentrums C1 angedeutete Fehlordnung bedingt unterschiedlich lange Bindungen C1-N1 = 150 pm und C2-N2 = 145 pm. Die charakteristischen Strukturparameter aller Ammonium-Amin-Kationen sind in Tab. 2 zusammengestellt; die des Tetraphenylborat-Anions entsprechen Standardwerten [15].

### Trimethylammonium-Trimethylamin-Tetraphenylborat

Die Verbindung kristallisiert aus Aceton in farblosen Oktaedern in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $Z = 8$  Formeleinheiten pro Elementarzelle; die asymmetrische Einheit umfaßt zwei von ihnen (Abb. 4: A). Jedes Trimethylammonium-Trimethylamin-Kation ist oktaedrisch von sechs Anionen  $[\text{B}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  mit insgesamt 24 Phenyl-Gruppen umgeben (vgl. Diskus-

**Tab. 2** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Ammonium-Amin-Kationen

#### Methylammonium-Methylamin-Tetraphenylborat:

N(1)-C(1)	150.1(4)	N(2)-C(2)	145.2(2)
-----------	----------	-----------	----------

#### Trimethylammonium-Trimethylamin-Tetraphenylborat:

N(1)-C(1)	148.8(7)	N(2)-C(5)	150.5(5)	N(3)-C(9)	145.9(5)
N(1)-C(2)	144.8(8)	N(2)-C(6)	147.3(5)	N(4)-C(10)	147.9(5)
N(1)-C(3)	145.1(5)	N(3)-C(7)	142.9(7)	N(4)-C(11)	148.2(5)
N(2)-C(4)	145.5(5)	N(3)-C(8)	151.1(6)	N(4)-C(12)	146.9(5)
C(1)-N(1)-C(2)	99.3(7)	C(4)-N(2)-C(6)	112.7(3)	C(8)-N(3)-C(9)	106.2(3)
C(1)-N(1)-C(3)	103.8(4)	C(5)-N(2)-C(6)	109.0(3)	C(10)-N(4)-C(11)	109.6(3)
C(2)-N(1)-C(3)	125.3(6)	C(7)-N(3)-C(8)	113.7(5)	C(10)-N(4)-C(12)	110.5(3)
C(4)-N(2)-C(5)	111.5(4)	C(7)-N(3)-C(9)	111.0(4)	C(11)-N(4)-C(12)	110.7(3)

#### Chinuclidinium-Chinuclidin-Tetraphenylborat:

N(1)-C(3)	147.7(2)	C(2)-C(3)	153.3(3)	N(10)-C(17)	148.6(2)
N(1)-C(5)	148.5(2)	C(4)-C(5)	153.2(3)	C(11)-C(12)	152.4(2)
N(1)-C(7)	147.8(2)	C(6)-C(7)	152.4(3)	C(11)-C(14)	152.6(2)
C(1)-C(2)	151.4(3)	C(16)-C(17)	152.6(2)	C(11)-C(16)	152.0(2)
C(1)-C(4)	151.2(3)	N(10)-C(13)	148.5(2)	C(12)-C(13)	152.7(2)
C(1)-C(6)	151.0(3)	N(10)-C(15)	148.7(2)	C(14)-C(15)	152.5(2)
C(3)-N(1)-C(5)	109.6(1)	C(1)-C(4)-C(5)	109.0(2)	C(12)-C(11)-C(16)	108.9(1)
C(3)-N(1)-C(7)	109.0(1)	N(1)-C(5)-C(4)	110.7(1)	C(14)-C(11)-C(16)	108.8(1)
C(5)-N(1)-C(7)	108.7(1)	C(1)-C(6)-C(7)	109.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)	109.0(1)
C(2)-C(1)-C(4)	108.7(2)	N(1)-C(7)-C(6)	110.8(1)	N(10)-C(13)-C(12)	109.9(1)
C(2)-C(1)-C(6)	108.4(2)	C(13)-N(10)-C(15)	109.7(1)	C(11)-C(14)-C(15)	108.7(1)
C(4)-C(1)-C(6)	109.2(2)	C(13)-N(10)-C(17)	109.1(1)	N(10)-C(15)-C(14)	110.1(1)
C(1)-C(2)-C(3)	108.9(1)	C(15)-N(10)-C(17)	110.0(1)	C(11)-C(16)-C(17)	108.8(1)
N(1)-C(3)-C(2)	110.9(1)	C(12)-C(11)-C(14)	108.3(1)	N(10)-C(17)-C(16)	110.0(1)

#### Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat:

N(1)-C(3)	148.7(4)	C(1)-C(6)	149.8(5)	C(11)-C(12)	138.0(5)
N(1)-C(5)	147.4(4)	C(2)-C(3)	151.6(5)	C(12)-C(13)	135.7(4)
N(1)-C(7)	146.7(5)	C(6)-C(7)	153.4(6)	C(13)-C(14)	136.9(4)
C(1)-C(2)	150.9(5)	N(10)-C(11)	132.2(4)	C(14)-C(15)	137.1(4)
C(1)-C(4)	150.3(5)	N(10)-C(15)	133.0(4)		
C(3)-N(1)-C(5)	109.7(2)	C(1)-C(2)-C(3)	109.1(3)	C(11)-N(10)-C(15)	117.0(3)
C(3)-N(1)-C(7)	110.7(2)	N(1)-C(3)-C(2)	109.1(3)	N(10)-C(11)-C(12)	123.7(3)
C(5)-N(1)-C(7)	110.0(3)	C(1)-C(4)-C(5)	108.7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.2(3)
C(2)-C(1)-C(4)	110.1(3)	N(1)-C(5)-C(4)	110.5(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.3(3)
C(2)-C(1)-C(6)	110.3(3)	C(1)-C(6)-C(7)	109.2(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118.7(3)
C(4)-C(1)-C(6)	107.4(3)	N(1)-C(7)-C(6)	108.7(3)	N(10)-C(15)-C(14)	123.1(3)

#### Hydro-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat:

N(1)-C(3)	149.5(3)	C(2)-C(3)	153.2(3)	N(11)-C(12)	147.1(3)
N(1)-C(5)	148.1(3)	C(4)-C(5)	153.9(3)	N(11)-C(14)	148.2(4)
N(1)-C(7)	148.5(3)	C(6)-C(7)	153.2(3)	N(11)-C(16)	150.2(4)
N(2)-C(2)	147.0(3)	N(10)-C(13)	145.8(3)	C(12)-C(13)	153.7(4)
N(2)-C(4)	145.7(3)	N(10)-C(15)	146.6(4)	C(14)-C(15)	154.5(4)
N(2)-C(6)	146.2(3)	N(10)-C(17)	145.2(3)	C(16)-C(17)	154.3(4)
C(3)-N(1)-C(5)	109.3(2)	NC(2)-C(4)-C(5)	111.6(2)	N(11)-C(12)-C(13)	112.4(2)
C(3)-N(1)-C(7)	109.3(2)	NC(1)-C(5)-C(4)	108.1(2)	N(10)-C(13)-C(12)	108.7(2)
C(5)-N(1)-C(7)	109.1(2)	N(2)-C(6)-C(7)	111.3(2)	N(11)-C(14)-C(15)	112.0(2)

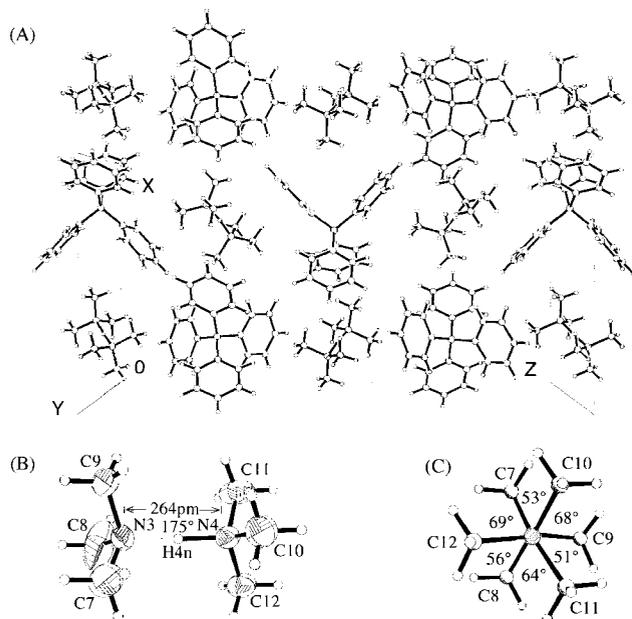
## Fortsetzung Tab. 2

C(2)-N(2)-C(4)	108.2(2)	N(1)-C(7)-C(6)	108.6(2)	N(10)-C(15)-C(14)	108.3(2)
C(2)-N(2)-C(6)	109.0(2)	C(13)-N(10)-C(15)	109.2(2)	N(11)-C(16)-C(17)	111.7(2)
C(4)-N(2)-C(6)	108.1(2)	C(13)-N(10)-C(17)	110.2(2)	N(10)-C(17)-C(16)	108.7(2)
N(2)-C(2)-C(3)	111.2(2)	C(12)-N(11)-C(16)	106.3(2)	C(15)-N(10)-C(17)	110.7(2)
N(1)-C(3)-C(2)	108.4(2)	C(14)-N(11)-C(16)	106.3(2)	C(12)-N(11)-C(14)	107.6(2)

*Hydro-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Pyridin-Tetraphenylborat:*

N(1)-C(3)	147.0(5)	N(2)-C(6)	145.7(5)	N(10)-C(11)	133.8(4)
N(1)-C(1)	147.7(5)	C(1)-C(2)	154.2(6)	C(11)-C(12)	138.0(5)
N(1)-C(5)	148.3(4)	C(3)-C(4)	152.1(6)	C(12)-C(13)	138.3(5)
N(2)-C(2)	144.8(5)	C(5)-C(6)	154.3(6)	C(13)-C(14)	136.1(5)
N(2)-C(4)	145.3(6)	N(10)-C(15)	133.4(4)	C(14)-C(15)	138.8(5)
C(3)-N(1)-C(1)	109.8(4)	N(1)-C(1)-C(2)	107.6(3)	C(15)-N(10)-C(11)	118.4(3)
C(3)-N(1)-C(5)	109.3(4)	N(2)-C(2)-C(1)	111.2(3)	N(10)-C(11)-C(12)	122.1(3)
C(1)-N(1)-C(5)	109.8(3)	N(1)-C(3)-C(4)	109.1(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(3)
C(2)-N(2)-C(4)	107.9(3)	N(2)-C(4)-C(3)	110.7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119.3(3)
C(2)-N(2)-C(6)	110.6(3)	N(1)-C(5)-C(6)	108.3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	118.8(3)
C(4)-N(2)-C(6)	109.0(3)	N(2)-C(6)-C(5)	110.3(3)	N(10)-C(15)-C(14)	122.5(3)

sion: Abb. 9) und daher von jedem anderen durch eine Kohlenwasserstoff-Haut ringsum separiert. Von den beiden kristallographisch unabhängigen Kationen ist eines in zwei Kohlenstoffpositionen der Trimethylammonium-Komponente fehlgeordnet, so daß hier nur die Strukturparameter (Tab. 2) des anderen diskutiert werden sollen. Seine Auslenkungsparameter sind durch



**Abb. 4** Kristallstruktur von Trimethylammonium-Trimethylamin-Tetraphenylborat bei 200 K:

(A) Elementarzelle (orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 8$ ) in Y-Richtung. (B) Seitenansicht des Kations  $[(H_3C)_3N^{\oplus}H \cdots N(CH_3)_3]$  (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) seine gestaffelte Anordnung in Richtung der N...N-Achse mit ungleichen Diederwinkeln

Libration um die Achse N...N nur geringfügig vergrößert, so daß auf eine Splitmodell-Verfeinerung verzichtet werden kann.

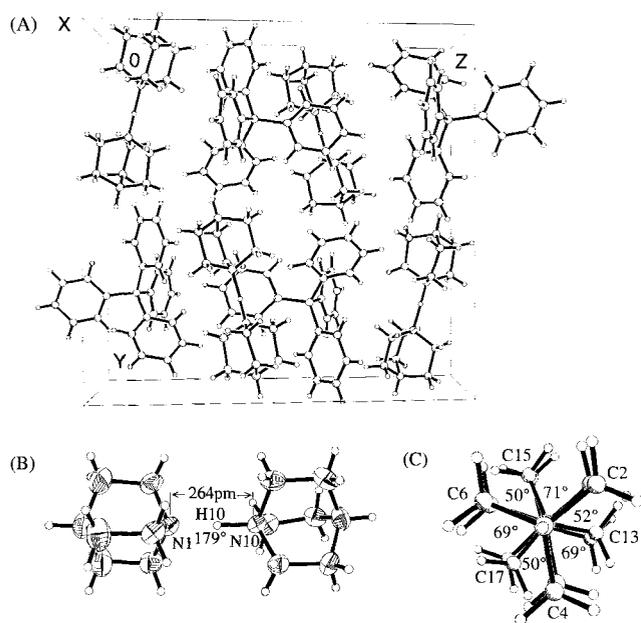
Die Wasserstoffbrücke ist mit einem Abstand N...N von nur 264 pm relativ kurz. Die nur angenähert bestimmbare Wasserstoff-Position spricht für Abstände  $N^+-H$  von 124 pm sowie  $H \cdots N$  von 140 pm und einen Winkel  $\angle NHN$  von  $175^\circ$  (Abb. 4: B). Die Kation-Untereinheit  $[C_3N(H)NC_3]^{\oplus}$  weist ungleiche Diederwinkel von  $53^\circ$  und  $67^\circ$  auf – ein Kriterium für sterische Überfüllung [16–18] zwischen zwei Methylgruppen mit Abständen kleiner als dem zweifachen van der Waals-Radius  $2r_{CH_3}^{vdW} = 400 \text{ pm}$  [4]; die kürzesten Abstände C...C betragen 380 pm. Erneut behindern Fehlordnungen oder Librationen die genaue Strukturbestimmung des Kations; die des Tetraphenylborat-Anions ist hiervon nicht betroffen.

*Chinuclidinium-Chinuclidin-Tetraphenylborat*

Die Kristalle lassen sich vorteilhaft aus Aceton züchten. Die Strukturbestimmung ergibt eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten.

Das Chinuclidin-Chinuclidinium-Kation enthält eine kurze intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung  $N^+-H \cdots N$  mit einem Abstand N...N von 264 pm und einem Winkel  $\angle NHN$  von  $179^\circ$  (Abb. 5: B). Die nur näherungsweise bestimmbare Wasserstoff-Position findet sich um 13 pm aus der H-Brücken-Mitte ausgelenkt. Die geometrischen Parameter der Chinuclidinium- und Chinuclidin-Komponenten des Kations unterscheiden sich nicht (vgl. Tab. 2). Der kürzeste Abstand C...C innerhalb des Adduktes beträgt 372 pm.

Die ungleichen Diederwinkel (CN...NC) von  $50^\circ$  und  $70^\circ$  der Untereinheit  $[C_3N \cdots NC_3]^{\oplus}$  belegen die sterische



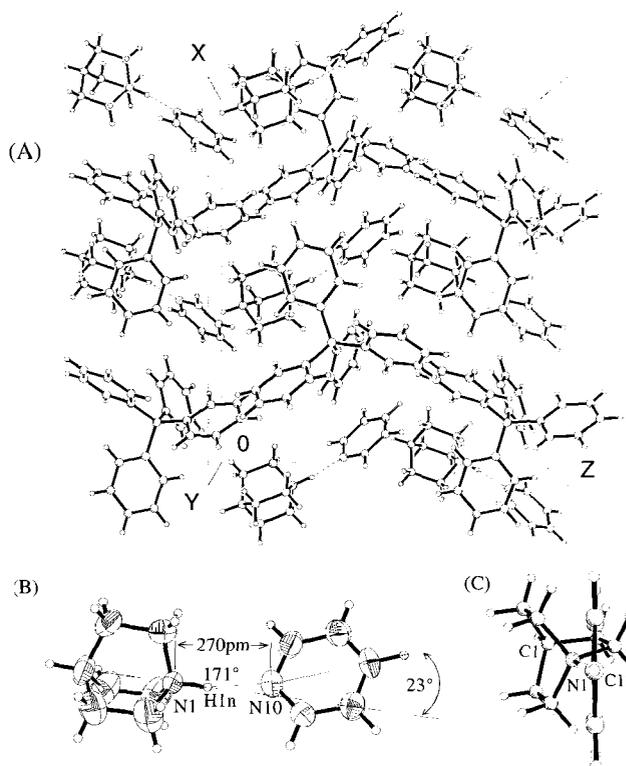
**Abb. 5** Kristallstruktur von Chinuclidinium-Chinuclidin-Tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) in X-Richtung, (B) Struktur des Kations (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide) in Seitenansicht und (C) gestaffelte Anordnung in Richtung N...N Achse

Überfüllung [16–18] zwischen den Methylen-Gruppen, welche mit kürzesten intermolekularen Abständen C...C von 372 pm die Summe ihrer van der Waals-Radien um 28 pm unterschreiten (Abb. 5: C). Das Tetraphenylborat-Anion befindet sich in allgemeiner Lage und zeigt Standard-Bindungsängen und -winkel.

#### Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat

Farblose Nadeln kristallisieren aus Aceton in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die durch eine  $2_1$ -Achse symmetrieverknüpften Pyridin-Chinuclidinium-Kationen sind in Z-Richtung zick-zack-förmig angeordnet, und die Pyridin-Moleküle zeigen in der gewählten Aufstellung in die positive Z-Richtung (Abb. 6:A). Die absolute Struktur ist aufgrund der ungenügenden anomalen Streubeiträge nicht bestimmbar.

Das Chinuclidinium-Pyridin-Kation wird durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung  $N^+ \cdots H \cdots N$  mit Abstand von N...N von 279 pm und unter einem Winkel  $\angle NHN$  von  $171^\circ$  fixiert. Der Brückenwasserstoff läßt sich am stärker basischen Chinuclidin mit einem Abstand  $N^+ \cdots H$  von 99 pm lokalisieren. Der *ipso*-Ringwinkel  $\angle C11-N10-C15$  von  $117^\circ$  weist das Pyridin als entfernten Wasserstoffbrücken-Akzeptor aus [4], da er bei unmittelbarer Protonierung auf über  $120^\circ$  aufgeweitet sein müßte [4]. Die Achsen der beiden durch ihre N- und C4-Zentren H-verbrückten Stickstoff-Ba-



**Abb. 6** Kristallstruktur von Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (orthorhombisch,  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ) entlang Y, (B) Seitenansicht des Kations (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) sowie (C) Blick entlang der Molekülachse C13...N10

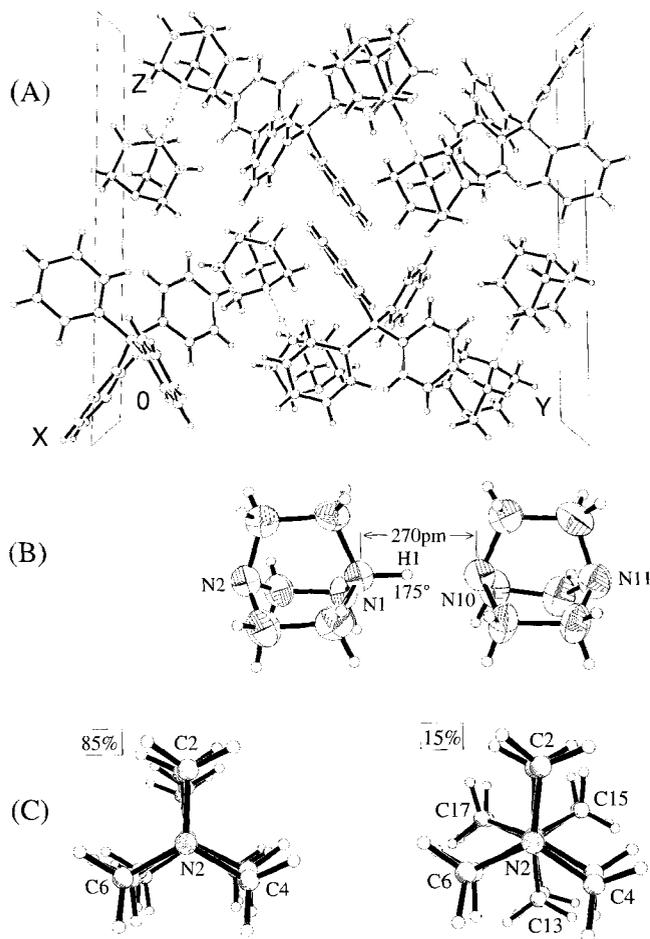
sen sind in einem  $23^\circ$ -Winkel zueinander angeordnet (vgl. Abb. 6: C). Der Abstand C11...C3 ist auf 368 pm verringert.

Die Protonierung des Chinuclidins zum Chinuclidinium-Kation führt zu keiner erkennbaren Strukturverzerrung (vgl. Tab. 2), und das Pyridin-Molekül ist mit einer Innenwinkel-Summe von  $720^\circ$  planar.

#### 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat

Die Kristallisation des Salzes gelingt aus Aceton durch Eindiffusion von *n*-Hexan (vgl. Exp. Teil). Die Strukturbestimmung der farblosen Polyeder ergibt die monokline Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülkationen werden im Kristall durch die Tetraphenylborat-Anionen voneinander vollständig getrennt (Abb. 7: A).

1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO) bildet bei Protonierung über seinen zweiten Stickstoff häufig oligomere Ketten. Ergänzend zu den literaturbekannten [19] Polymeren ist die Kristallisation des zu Vergleichszwecken benötigten Dimeren, des 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Kations gelungen. Der Wasserstoffbrücken-Bindungs-



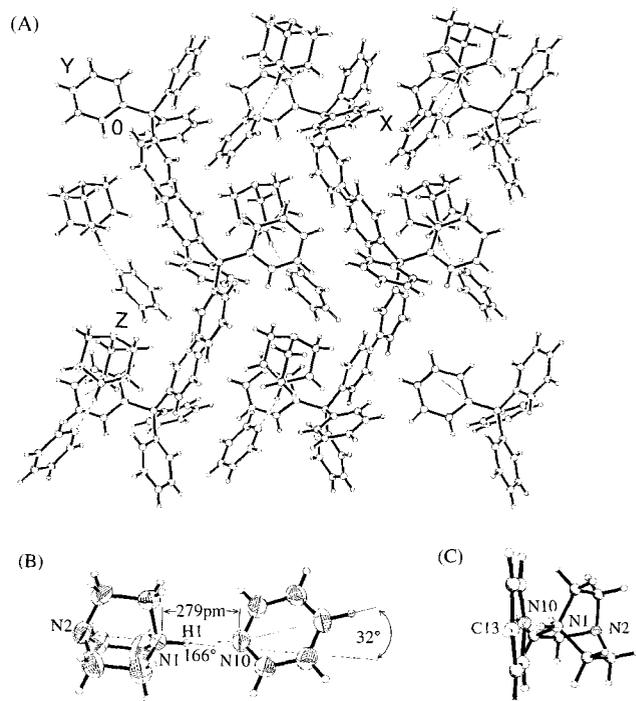
**Abb. 7** Kristallstruktur von 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octanium-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) in X-Richtung, (B) Seitenansicht des H-verbrückten Kations (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Ansicht entlang der H-Brücke  $N^{\oplus}\cdots H\cdots N$  mit der ekliptischen Hauptkonformation (85%) des unprotonierten Moleküls sowie seiner, durch  $60^\circ$ -Rotation um die Achse  $N10\cdots N11$  entstehenden gestaffelten Fehl-lage (15%)

abstand  $N\cdots N$  beträgt 270 pm, und aus der nur näherungsweise bestimmbar Wasserstoff-Position ergibt sich ein Abstand  $N-H$  von 108 pm sowie ein Winkel  $\angle NHN$  von  $175^\circ$ . Das unprotonierte der beiden unabhängigen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane ist um die Molekülachse  $N10\cdots N11$  rotationsfehlgeordnet: Überraschenderweise werden 85% ekliptische Orientierung zum protonierten Molekülkation und nur 15% der gestaffelten  $C_3N\cdots NC_3$ -Konformation gefunden (Abb. 7: C). Bei ekliptischer Orientierung beträgt der kürzeste Abstand  $C\cdots C$  nur 360 pm; für die gestaffelte Konformation wird ein Minimalwert von 410 pm bestimmt, welcher die Summe der van der Waals-CH-Radien von 400 pm bereits geringfügig überschreitet.

Die Molekülstrukturen von protoniertem und unprotoniertem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan sind analog zum Chinuclidinium-Chinuclidin-Kation innerhalb der Standardabweichung identisch (Tab. 2) und weisen wie das Tetraphenylborat-Anion Standard-Bindungslängen und -winkel auf.

#### 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-Pyridin-Tetraphenylborat

Aus der Lösung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-Tetraphenylborat und Pyridin in Aceton kristallisieren farblose Quader, deren Strukturbestimmung die nicht zentrosymmetrische Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt. Ein Vergleich mit dem ebenfalls in der Raumgruppe  $Pna2_1$  kristallisierenden Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat zeigt weitgehend übereinstimmende Zellkonstanten  $a$  und  $b$  sowie eine nur 29 pm kürzere  $c$ -Achse. Die Verkürzung der  $c$ -Achse kann auf den geringeren Raumanspruch des Stickstoff-Zentrums  $N2$  im Vergleich zur betreffenden  $CH$ -Gruppe im Chinuclidinium-Kation zurückgeführt werden. Zu geringe anomale Dispersion verhindert, die absolute Struktur zu bestimmen. Die Orientierung entspricht derjenigen im Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat mit in die positive  $Z$ -Richtung zeigenden Pyridin-Ringen (Abb. 8: A).



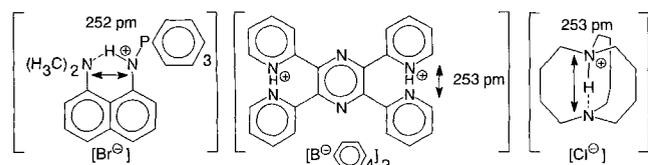
**Abb. 8** Kristallstruktur von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-Pyridin-Tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (orthorhombisch,  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ) entlang der Y-Achse, (B) Molekülkation mit Wasserstoffbrücken-Geometrie (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (C) Ansicht entlang der Molekülachse  $C13\cdots N10$

Das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium–Pyridin-Kation wird durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke  $N^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{N}$  mit Abstand  $N\cdots\text{N}$  von 279 pm unter einem Winkel  $\angle\text{NHN}$  von  $166^{\circ}$  verbunden (Abb. 8: B). Der Abstand  $\text{N1-H1}$  am 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wird zu 91 pm bestimmt, und der *ipso*-Winkel  $\text{C11-N10-C15}$  des Pyridinringes entspricht mit  $118^{\circ}$  dem für unprotonierte Derivate üblichen Wert. Der Knickwinkel zwischen den Molekülachsen  $\text{N1}\cdots\text{N2}$  und  $\text{N10}\cdots\text{C13}$  des Kations ist mit  $32^{\circ}$  (Abb. 8: B, C) größer als im Chinuclidinium–Pyridin-Kation (vgl. Abb. 6: B, C) und der kürzeste Abstand  $\text{C}\cdots\text{C}$  von 364 pm um 4 pm geringer. Der Pyridinring ist planar. Die Bindungslängen und -winkel (Tab. 2) im Kation ( $\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{NC}_5\text{H}_5$ ) und im Tetraphenylborat-Anion entsprechen Standardwerten.

## Diskussion

Die hier bestimmten Strukturen der Ammonium-Amin-Kationen  $[\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{NR}_3]$  werden untereinander und mit literaturbekannten verglichen, um Ursachen für die unterschiedlichen Abstände  $\text{N}\cdots\text{N}$  zu finden und die sterische Überfüllung abzuschätzen. Zusätzlich werden Dissoziationsenthalpien und Ladungsverteilungen ausgehend von den Strukturdaten semiempirisch berechnet.

Begonnen wird mit einer statistischen Analyse der Abstände  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$  aus einer Recherche in der Cambridge Structural Database [9]: Für Wasserstoffbrückenbindungen  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$  mit einem Abstand  $\text{N}\cdots\text{N}$  von maximal 340 pm und mit Winkeln  $\angle\text{NHN}$  zwischen  $160$  und  $180^{\circ}$  finden sich insgesamt  $N=245$  Einträge in der in Abb. 9 gezeigten Verteilung. Das Histogramm läßt sich zufriedenstellend durch zwei überlappende Gaussverteilungen mit Häufigkeitsmaxima bei Abständen  $\text{N}\cdots\text{N}$  von 268 pm und 293 pm erläutern: Um das Maximum bei kleinerem Abstand  $\text{N}\cdots\text{N}$  werden die kürzeren, infolge einer Protonierung geladenen Wasserstoffbrücken  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$  ausgewiesen, und in der überlappenden Gaussverteilung um 293 pm finden sich die ungeladenen Brücken  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  mit  $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abständen zwischen 285 pm und 310 pm. Die kürzesten Abstände  $\text{N}\cdots\text{N}$  sind für protoniertes 1-Triphenylphosphorimino-8-dimethylamino-naphthalin [20], diprotoniertes Tetra-(2-pyridyl)pyrazin-bis(tetraphenylborat) [3] und 1,6-Diazabicyclo-[4.4.4]tetradecan-hydrochlorid [21] gespeichert, vgl. (4). Die hier untersuchten und die literaturbekannten (Tab. 1) Ammonium-Amin-Kationen



(4)

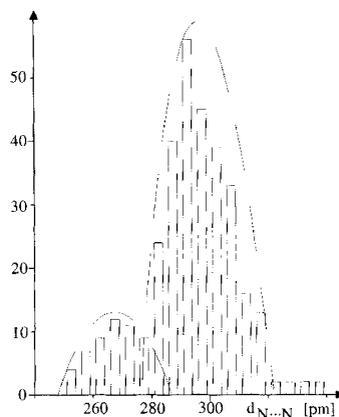
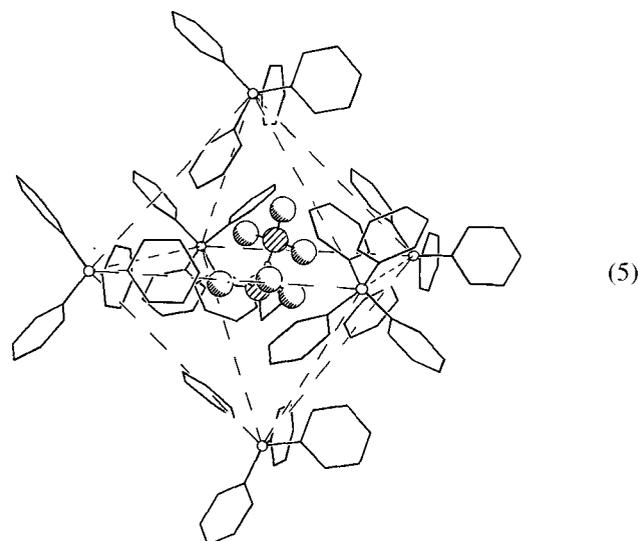


Abb. 9 Histogramm der Abstände  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$  und  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  aus einer Recherche in der Cambridge Structural Database

$[\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{NR}_3]$  besitzen Abstände  $\text{N}\cdots\text{N}$  zwischen 262 und 280 pm (Tab. 3) im unteren Abstandsbereich des Histogramms (Abb. 9). Die geringe Abweichung der Winkel  $\angle\text{NHN}$  von einer  $180^{\circ}$ -Linearität belegt weitgehend optimale Wechselwirkung zwischen den  $\text{N}^{\oplus}\text{H}$ -Donor- und den N-Akzeptor-Zentren.

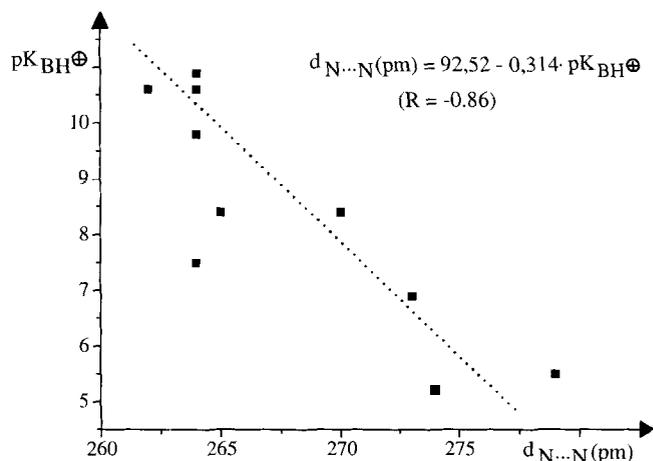
Im Kristall sind beispielsweise die Trimethylammonium-Trimethylamin-Kationen oktaedrisch von sechs Anionen  $[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  eingeschlossen [14], vgl. (5). Die kürzesten intermolekularen Abstände  $\text{C}_{\text{Phenyl}}\cdots\text{C}_{\text{Methyl}}$  betragen im Kristall nur 348 pm und legen daher bindende van der Waals-Wechselwirkungen innerhalb der Coulomb-Reichweiten  $\text{B}^{\ominus}\cdots\text{N}^{\oplus}$  bis zu etwa 600 pm nahe. Die insgesamt 10 Kristallstrukturen für beidseits gleichartig substituierte Ammonium–Amin-Kationen (Tab. 1 und 3) in der Cambridge Structural Database [9] enthalten sieben Pyridinium–Pyridin-Salze mit Abständen  $\text{N}\cdots\text{N}$  zwischen 261 und 272 pm, welche wegen ihrer verschiedenartigen Wechselwirkungen zu unterschiedlichen Anionen nicht berücksichtigt werden



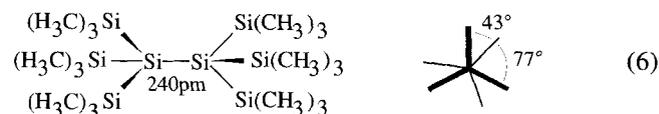
**Tab. 3** Vergleich der Strukturdaten beidseits gleichartig substituierter Ammonium-Amin-Kationen  $[R_3N^+H \cdots NR_3]$ : Werte  $pK_{BH^+}$  der protonierten Basen [22, 23] mit abnehmenden Abständen  $N \cdots N$  sowie  $NH$  (pm) und Winkel  $NHN$  ( $^\circ$ ) (○ : C, ⊙ : N, ⊗ : O).

$[R_3N^+H \cdots NR_3]$	Lit.	$N \cdots N$	$N-H$	$NHN$	$pK_{BH^+}$
		264	119	179	10.9
		262, 264	131, 132	180	10.6
		264	24	175	9.8
	[19]	270, 265	108	175	8.4
	[8]	264	132	180	7.5
	[26]	273	-	-	6.9
	[27]	279	-	-	5.5
	[11]	274	109	172	5.2

können. Ein Korrelationsversuch der verbleibenden drei Einträge sowie der kürzlich veröffentlichten Kristallstruktur von  $[(DABCO)_3H_2][(DABCO)_2H]_2[Co(CO)_4]_4$  [19] mit den literaturbekannten [22]  $pK_{BH^+}$ -Werten der zugehörigen Ammonium-Kationen spricht trotz des Vorbehalts eingeschränkter Vergleichbarkeit für eine lineare Beziehung. Trotz des erkennbaren Trends, daß die  $pK_{BH^+}$ -Werte mit steigendem Abstand  $N \cdots N$  abnehmen (Abb. 10), weichen die Punkte für Dichinuclidinon-Semiperchlorat, dessen Säurestärke bei gleichem Abstand um  $\Delta pK_{BH^+} = -3,4$  geschwächt sein soll [8], sowie für das Dipyridinium-Salz (Tab. 1) ab, dessen Ringe im Kristall gegeneinander verdrillt sind. Die in Abb. 10 eingezeichnete Regressionsgerade für die restlichen Punkte sollte andererseits Abstände  $N \cdots N$  in  $N^{\oplus} \cdots H \cdots N$ -verbrückten, beidseits gleichartig substituierten



**Abb. 10** Auftragung  $pK_{BH^+}$ -Werte vs. Abstände  $N \cdots N$  gleichartig substituierter Alkylammonium-Alkylamin-Kationen

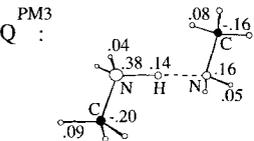
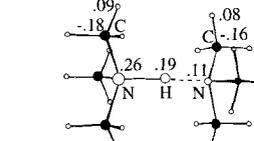
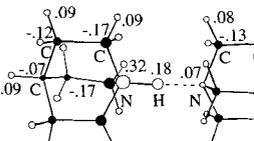
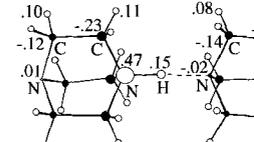
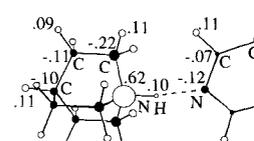
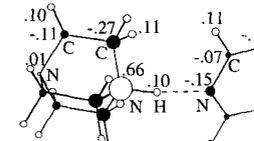
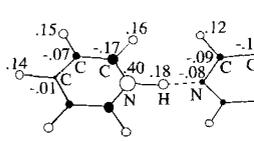


Trialkylammonium-Trialkylamin-Kationen mit störungsfreien Anionen abschätzen lassen.

Trotz der mit Röntgenstrukturanalyse nur näherungsweise bestimmbarer Brückenwasserstoff-Positionen werden diese mit kürzerem Abstand  $N \cdots N$  signifikant zur Brückenmitte verschoben (Tab. 3). Dieser Befund wird durch analoge Beobachtungen für Wasserstoffbrücken  $O-H \cdots O$  [24] sowie  $N-H \cdots N$  [25] gestützt. Die Untereinheiten  $[C_3N(H)NC_3]^{\oplus}$  des Trimethylammonium-Trimethylamin- und des Chinuclidinium-Chinuclidin-Kations weichen deutlich von der meist thermodynamisch bevorzugten gestaffelten Konformation ab: Die Diederwinkel unterscheiden sich mit  $53^\circ$  und  $67^\circ$  sowie  $50^\circ$  und  $70^\circ$  um  $14^\circ$  und  $20^\circ$ ! Analoge Verzerrungen sind in räumlich erheblich überfüllten Molekülen wie Hexakis(trimethylsilyl)disilan (6) gefunden worden [16–18].

Die kürzesten Abstände  $C \cdots C$  zwischen zwei Methylgruppen aus verschiedenen Molekülhälften betragen nur 352 pm und unterschreiten damit die Summe ihrer van der Waals-Radien [4] von  $2r_{CH_3}^{vdW} = 400 \text{ pm}$  um 12%. Auch zwischen den Substituenten-Halbschalen des Trimethylammonium-Trimethylamin- und des Chinuclidinium-Chinuclidin-Kations werden mit minimal 372 pm Abstand zwischen zwei Methylgruppen  $-CH_3)(H_3C-$ sterische Wechselwirkungen sichtbar, welche nach berechneten Rotationspotentialen um die  $N \cdots N$ -Bindung (Abb. 2) diese dominante Moleküldynamik zumindest einschränken. Im Kation  $[DABCO-H^{\oplus} \cdots DABCO]$  ist der Abstand  $N \cdots N$  von 270 pm gegenüber den Trimethyl-

**Tab. 4** PM3-Berechnungen für die strukturell charakterisierten Ammonium–Amin-Kationen: Ladungsverteilungen  $Q^{\text{PM3}}$  und Bildungsenthalpie-Differenzen  $\Delta\Delta H_f = [\Delta H_f(\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H}) + \Delta H_f(\text{R}_3\text{N})] - \Delta H_f(\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H})\cdots\text{NR}_3]$

$[\text{R}_n\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NR}_n]$	$\Delta H_f^{\text{a)}$		$\Delta\Delta H_f^{\text{a)}$	
	$\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NR}_3$	$\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H}$	$\text{R}_3\text{N}$	
	588	704	-18	98
	593	709	-27	89
	635	709	5	79
	719	731	42	54
	725	637	146	58
	823	740	138	55
	876	817	139	80

<sup>a)</sup> kJ mol<sup>-1</sup>

und Chinuclidin-Derivaten um 6 pm größer und ermöglicht daher die im Kristall zu etwa 85% gefundene ekliptische Anordnung der beiden DABCO-Hälften.

Die beiden ungleich substituierten Dimeren von Chinuclidinium–Pyridin- und protoniertem DABCO–Pyridin-Tetraphenylborat weisen einen noch größeren Abstand N<sup>+</sup>⋯N von 279 pm auf, und ihre Winkel N<sup>+</sup>H⋯N von 166° und 171° weichen stärker von der Linearität ab (Abb. 6 und 8). Die beobachtete Lokalisierung des Wasserstoffs am Chinuclidin- (Tab. 3: pK<sub>BH</sub><sup>+</sup> = 10,9)

oder am DABCO-Molekül (Tab. 3: pK<sub>BH</sub><sup>+</sup> = 5.2) ist wegen ihrer gegenüber Pyridin (pK<sub>BH</sub><sup>+</sup> = 5.2) größeren Basizität zu erwarten und stützt die Anwendbarkeit der Korrelation (Abb. 10).

Ausgehend von den Kristallstrukturdaten sind mit dem semiempirischen PM3-Verfahren [26] Bildungsenthalpien und Ladungsdichteverteilungen berechnet worden (Tab. 4). Die PM3-berechneten Dissoziationsenthalpie-Differenzen,  $\Delta\Delta H_f = [\Delta H_f(\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H}) + \Delta H_f(\text{R}_3\text{N})] - \Delta H_f(\text{R}_3\text{N}^{\oplus}\text{-H})\cdots\text{NR}_3]$ , betragen zwischen 53 und 97 kJ mol<sup>-1</sup> (Tab. 4) und steigen erwartungsgemäß mit abnehmendem Abstand N<sup>+</sup>⋯N. Der Maximalwert wird für die Retro-Reaktion  $[\text{R}_n\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NR}_n] \rightleftharpoons [\text{R}_n\text{N}^{\oplus}\text{-H}] + \text{NR}_n$  des Kations [DABCO–H<sup>+</sup>⋯DABCO] gefunden, welches im Kristall überwiegend in ekliptischer Konformation vorliegt (Abb. 7). Für Pyridin wird übereinstimmend mit seinem niedrigen pK<sub>BH</sub><sup>+</sup>-Wert (Tab. 3) die höchste (positive) Protonierungsenthalpie zu  $[\text{R}_n\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NR}_n]$  vorausgesagt.

Die mit den experimentellen Strukturkoordinaten berechneten PM3 Ladungsordnungen, in welche das literaturbekannte Pyridinium–Pyridin-Kation [11] (Abb. 1) einbezogen wird, zeigen für die einzelnen Verbindungstypen signifikante Unterschiede. Insgesamt findet sich etwa die Hälfte der positiven Ladung des Protons in der Brücke N<sup>+</sup>H⋯N und hier erwartungsgemäß überwiegend am Zentrum N<sup>+</sup>H. Der geringste positive Ladungstransfer erfolgt auf die Pyridinium-Akzeptoren, deren N-Zentrum noch eine negative Restladung trägt. Auffällig ist die höhere Ladung des Brückenwasserstoff-Zentrums in allen beidseits gleichartig substituierten Kationen. Bei diesen ist die Größe des Kohlenwasserstoff-Substituenten für die positive Ladung des N<sup>+</sup>H-Zentrums entscheidend, welche in der Reihenfolge Diazabicyclooctan > Chinuclidin > Trimethylamin > Monomethylamin absinkt. Hingewiesen sei auch darauf, daß die Ladungsdichte am protonierten N-Zentrum mit abnehmendem Abstand N<sup>+</sup>⋯N ansteigt.

Die gemeinsame Strukturdiskussion und die zusätzlichen PM3-Berechnungen für die  $[\text{R}_n\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{NR}_n]$  mit Prototyp-Wasserstoffbrücken N<sup>+</sup>H⋯N liefern umfangreiche Informationen über Struktur-Parameter, Bildungsenthalpien und Ladungsdichteverteilungen. Vielfache Ergänzungen sind wünschenswert und denkbar – von den nach dem einfachen Kristallisations-Ansatz (2) auch aus verschiedenartigen Komponenten zugänglichen Tetraphenylborat-Salzen, über bereits begonnene genauere Dichtefunktional-Berechnungen [27] bis hin zu bioorganischen Anwendungen.

Unsere Untersuchungen sind vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie, der Hoechst A.G. und der Adolf Messer-Stiftung gefördert worden.

## Beschreibung der Versuche

### Einkristallzüchtung von Methylammonium-Methylamin-Tetraphenylborat

100 mg (0.3 mmol) Lithiumtetraphenylborat werden in 5 ml 33%igem ethanolischem Methylamin gelöst. Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels wachsen nach 2 d farblose Polyeder.

**Kristallstrukturdaten:**  $C_{26}H_{31}BN_2$  ( $M_r = 382.34 \text{ g mol}^{-1}$ ): farbloses Polyeder, Kristallgröße:  $0.62 \times 0.58 \times 0.44 \text{ mm}^3$ , Meßtemperatur:  $200 \pm 1 \text{ K}$ ,  $a = 912.0 (1)$ ,  $b = 930.2 (1)$ ,  $c = 1371.8 (1) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 91.12 (1)^\circ$ ,  $\beta = 94.58 (1)^\circ$ ,  $\gamma = 100.41 (1)^\circ$ ,  $V = 1140.3 (2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.06 \text{ mm}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr.2), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 4079 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 3819 unabhängige Reflexe davon 3153 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [28]), 282 Parameter verfeinert an  $F^2$  (SHELXL 93 [29]),  $R_1 = 0.0461$ ,  $wR_2 = 0.1130$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0519 \cdot P)^2 + 0.4206 \cdot P]$  mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ , Restelektronendichte:  $+0.41/-0.20 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $S = 1.027$ ; die C-, N- und B-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, N-H-Positionen wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert; restliche H-Lagen wurden ideal positioniert ( $d_{\text{C-H(Methyl)}} = 98 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{C-H(Phenyl)}} = 95 \text{ pm}$ ) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405988, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Einkristallzüchtung von Chinuclidinium-Pyridin-Tetraphenylborat

50 mg (0.34 mmol) Chinuclidinium-Tetraphenylborat werden in 4 ml Aceton gelöst und mit 2 ml Pyridin versetzt. Durch Eindiffusion von *n*-Hexan entstehen nach 2 d farblose Nadeln.

**Kristallstrukturdaten:**  $C_{36}H_{39}N_2B$  ( $M_r = 510.50 \text{ g mol}^{-1}$ ): farblose Nadel, Kristallgröße:  $0.64 \times 0.38 \times 0.34 \text{ mm}^3$ , Meßtemperatur:  $200 \pm 1 \text{ K}$ ,  $a = 1856.4 (1)$ ,  $b = 961.4 (1)$ ,  $c = 1632.7 (1) \text{ pm}$ ,  $V = 2914.0 (5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.164 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr.33), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 3095 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 2645 unabhängige Reflexe davon 2580 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [28]), 368 Parameter verfeinert an  $F^2$  (SHELXL-PC 86 [30]),  $R = 0.0470$ ,  $R_w = 0.0373$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2]$ , Restelektronendichte:  $+0.19/-0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $S = 1.485$ ; die C-, N- und B-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die N-H-Position wurde der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropem Auslenkungsparameter frei verfeinert. Restliche H-Lagen wurden ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}} = 96 \text{ pm}$ ) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Hinterlegungsnummer: CSD-405986.

### 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-Tetraphenylborat

500 mg (3.2 mmol) Diazabicyclo-[2.2.2]octan werden in 10 ml konzentrierter HCl gelöst, welche anschließend abdestilliert wird. Das zurückbleibende weiße Diazabicyclo-[2.2.2]octan-hydrochlorid wird getrocknet. 200 mg (1 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-hydrochlorid werden in 40 ml Isopropanol in der Wärme gelöst und unmittelbar mit 330 mg (1 mmol) Lithiumtetraphenylborat (in 5 ml Isopropanol gelöst) versetzt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der nach 0.5 h isoliert und getrocknet wird.

### Einkristallzüchtung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat

50 mg (0.1 mmol) Hydro-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat und 110 mg (1 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan werden in 5 ml Aceton gelöst. Durch Eindiffusion von *n*-Hexan kristallisieren nach 3 d farblose Prismen.

**Kristallstrukturdaten:**  $C_{36}H_{45}N_4B$  ( $M_r = 544.57 \text{ g mol}^{-1}$ ): farbloses Prisma, Kristallgröße:  $0.76 \times 0.72 \times 0.38 \text{ mm}^3$ , Meßtemperatur:  $200 \pm 1 \text{ K}$ ,  $a = 959.5 (1)$ ,  $b = 1903.4 (2)$ ,  $c = 1687.5 (1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 96.13 (1)^\circ$ ,  $V = 3064.3 (7) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.180 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 6210 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 5330 unabhängige Reflexe davon 4037 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [28]), 405 Parameter verfeinert an  $F^2$  (SHELXL-PC 86 [30]),  $R = 0.0497$ ,  $R_w = 0.0518$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2]$ , Restelektronendichte:  $+0.21/-0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $S = 2.228$ ; die C-, N- und B-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die N-H-Position wurde der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropem Auslenkungsparameter frei verfeinert. Weitere H-Lagen wurden ideal positioniert ( $d_{\text{C-H}} = 96 \text{ pm}$ ) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Hinterlegungsnummer: CSD-405985.

### Einkristallzüchtung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanium-Pyridin-Tetraphenylborat

50 mg (0.1 mmol) Hydro-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan-Tetraphenylborat wird in 3 ml Aceton gelöst und unmittelbar mit 2 ml Pyridin versetzt. Durch Eindiffusion von *n*-Hexan kristallisieren nach 3 d farblose Polyeder.

**Kristallstrukturdaten:**  $C_{35}H_{38}N_3B$  ( $M_r = 511.49 \text{ g mol}^{-1}$ ): farblose Platte, Kristallgröße:  $0.76 \times 0.66 \times 0.28 \text{ mm}^3$ , Meßtemperatur:  $200 \pm 1 \text{ K}$ ,  $a = 1859.2 (2)$ ,  $b = 966.8 (1)$ ,  $c = 1601.7 (2) \text{ pm}$ ,  $V = 2879.0 (9) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.180 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr.33), Siemens-P4 Vierkreis-Diffraktometer, 5869 gemessene Reflexe im Bereich  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , 4312 unabhängige Reflexe davon 3466 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [28]), 356 Parameter verfeinert an  $F^2$  (SHELXL 93 [29]),  $R_1 = 0.0516$ ,  $wR_2 = 0.1269$ ,  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0740P)^2 + 0.5988P]$  mit  $P = \text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2/3$ , Restelektronendichte:  $+0.24/-0.23 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $S = 1.041$ ; die C-, N- und B-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die N-H-Position wurde der Fourier-Differenz-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Weitere H-Lagen wurden ideal positioniert ( $d_{\text{C-H(Methylen)}} = 99 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{C-H(Phenyl)}} = 95 \text{ pm}$ ) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem

Reiter-Modell verfeinert. Hinterlegungsnummer: CSD-405987.

PM3-Berechnungen werden mit dem Programm SCAMP [26] von M. Dewar und T. Clark (Universität Erlangen) auf der IBM-RISC Station 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt.

## Literatur

- [1] 95. Mitteilung: H. Bock, T. T. Van, B. Solouki, H. Schödel, G. Artus, G. Hardtweck, W. A. Herrmann, Liebigs Ann. **1996**, 403
- [2] Teil der Dissertationen T. Vaupel und H. Schödel, Universität Frankfurt **1996**
- [3] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, Angew. Chem. **104** (1992) 348; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31** (1992) 299
- [4] Zusammenfassung: 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** (1992) 564; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31** (1992) 550; vgl. auch: H. Bock, Acta Nova Leopoldina **38** (1993) 221, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **240** (1994) 155 oder Akad. Wiss. Lit. Mainz, Abh. Math.-Naturw. Klasse **1994**, Nr. 1, F. Steiner Verlag Wiesbaden GmbH, Stuttgart und jeweils Lit. zit.
- [5] H. Bock, Phosphorus, Sulphur, Silicon Rel. Elements **87** (1994) 23
- [6] J. Emsley, Chem. Soc. Rev. **9** (1980) 91 und Lit. zit.
- [7] R. Taylor, O. Kennard, Acc. Chem. Res. **17** (1984) 320 und Lit. zit.
- [8] J. Roziere, J. M. Williams, E. Grech, Z. Malarski, L. Sobczyk, J. Chem. Phys. **72** (1980) 6117 sowie P. Teulon, R. G. Delaplane, I. Olovsson, Acta Crystallogr. **C41** (1985) 479
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, Cambridge Structural Database (Version 5.08), Chemical Automation News **8** (1993) 31
- [10] J. O. Thomas, R. Liminga, Acta Crystallogr. **B34** (1978) 3686
- [11] B. E. Villarreal-Salinas, E. O. Schlemper, J. Cryst. Mol. Struct. **8** (1978) 217
- [12] J. Roziere, C. Belin, M. S. Lehmann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 388
- [13] H. J. Berthold, E. Vonholdt, R. Wartchow, T. Vogt, Z. Krist. **200** (1992) 225 sowie **203** (1993) 199
- [14] H. Bock, T. Vaupel, H. Schödel, E. Egert, U. Koch, Tetrahedron Lett. **35** (1994) (40), 7355
- [15] Vgl. z. B. Structure Correlation (Ed. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), Volume 2, VCH Verlag, Weinheim **1994**, Appendix A
- [16] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, Angew. Chem. **105** (1993) 413; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32** (1993) 414
- [17] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, J. Organomet. Chem. **445** (1993) 19
- [18] Zusammenfassung: H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, Progress in Organo-silicon Chemistry (Eds. B. Marciniec, J. Chojnowski), Gordon & Breach, Amsterdam **1995**
- [19] L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, Acta Crystallogr. **C 51**, (1995), 632
- [20] A. L. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero, P. Molina, M. Alajarin, A. Vidal, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1991**, 1676
- [21] R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Session, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 999
- [22] R. Ross, The Proton: Applications To Organic Chemistry, Academic Press 1985
- [23] M. J. Gresser, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 6963
- [24] M. Ichikawa, Acta. Crystallogr. **B34** (1978) 2074
- [25] T. Steiner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1995**, 1331
- [26] J. J. P. Steward, J. Comp. Chem. **10** (1989) 209
- [27] Z. Havlas, N. Nagel, H. Bock, unveröffentlichte Ergebnisse
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1986**
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-93. Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PC 86. Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1986**

Korrespondenzanschrift:  
 Prof. Dr. H. Bock  
 Universität Frankfurt  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Marie-Curie-Str. 11  
 D-60439 Frankfurt am Main