

Originalarbeiten · Full Papers

Wechselwirkungen in Kristallen. 98. Mitt. [1]

Protonierte Hexamethylmelamin-Salze mit verschiedenen Anionen: Monomeres Tetraphenylborat, dimeres Trifluoracetat und polymeres Chlorid-Dihydrat

H. Bock, T. T. H. Van und H. Schödel

Frankfurt, Chemische Institute der Universität

Eingegangen am 29. Januar bzw. 16. Mai 1997

Professor Ekkehard Winterfeldt zum 65. Geburtstag gewidmet

Interaction in Crystals. 98.

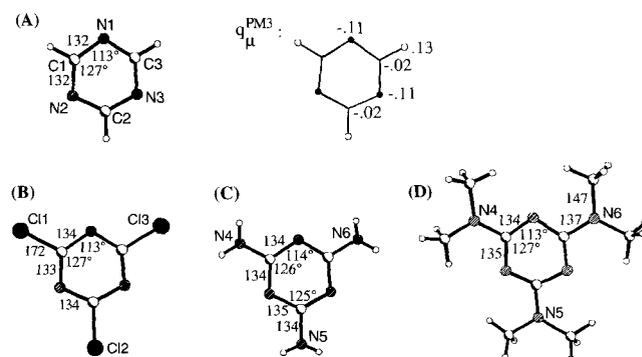
Protonated Hexamethylmelamin Salts with Different Anions: Monomeric Tetraphenylborate, Dimeric Trifluoroacetate and Polymeric Chloride-Dihydrate

Abstract. Hexamethylmelamin (2,4,6-tris(dimethylamino)-1,3,5-triazine), on monoprotection at one of the triazine nitrogens keeps its close to planar skeleton. Its salts with different anions reflect biochemically interesting hydrogen-bridge networks: Crystallization of the hydrochloride from isopropanol solution containing Li^+ [$\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_4$], yields “naked” molecular cations, packed in herringbone fashion in between the lattice-dominating bulky, phenyl-shielded and non-protonable tetraphenylborate anions. From trifluoroacetic acid, crystals with sandwich-like subunits connected by hydrogen-brid-

ged anions [$\text{F}_3\text{CCOO}^\ominus \cdots \text{HOCCF}_3$] are obtained. The hydrochloride salt, prepared by adding aqueous HCl to a diethyl-ether solution, crystallizes in stacks of triazinium cation dimers with an intermolecular bridge $\text{N}^\oplus\text{-H} \cdots \text{Cl}^\ominus \cdots \text{H}^\oplus\text{N}$ in between chloride-hydrate strands ($\cdots \text{Cl}^\ominus \cdots \text{HOH} \cdots \text{O}(\text{H})\text{H} \cdots \text{Cl}^\ominus \cdots$). Together, the structures of the three different hexamethylmelaminium salts further illustrate the influence of anions on the crystallization of protonated nitrogen heterocycles and complement that of counter cation solvation in molecular anion salts.

Ausgewählte Kristallstrukturen von 1,3,5-Triazin- und insbesondere von seinen 2,4,6-Triamino-Derivaten

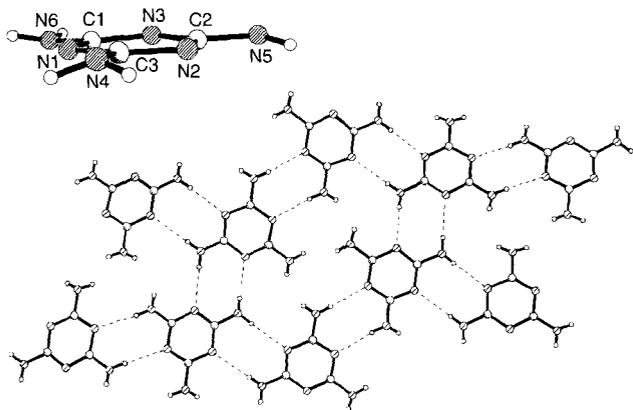
1,3,5-Triazin-Derivate sind eine industriell [2] wie biochemisch [3] wichtige Stoffklasse und gelten zum Teil als Prototypen molekularer Selbstorganisation [4]. Eine Recherche in der Cambridge Structural Database (Version 5.08) nach bekannten Strukturen ermittelt 120 Einträge. Ein Strukturvergleich der Grundverbindung 1,3,5-Triazin (Schema 1: A) [5], welches nach PM3-Rechnungen [6] eine ausgeglichene Ladungsverteilung q_μ^{PM3} aufweist, mit seinem 2,4,6-Triamino-Derivat (Melamin, Schema 1: B) [7] sowie seinen Trichloro- [8] oder Tris(dimethylamino)-Derivaten [9] belegt, daß die Störungen des planaren Triazin-Ringes durch Substituenten vernachlässigbar gering sind.



Schema 1

Die meist planaren Triazin-Ringe aller Derivate weichen mit durchschnittlichen Ring-Innenwinkeln $\approx \text{N-}$

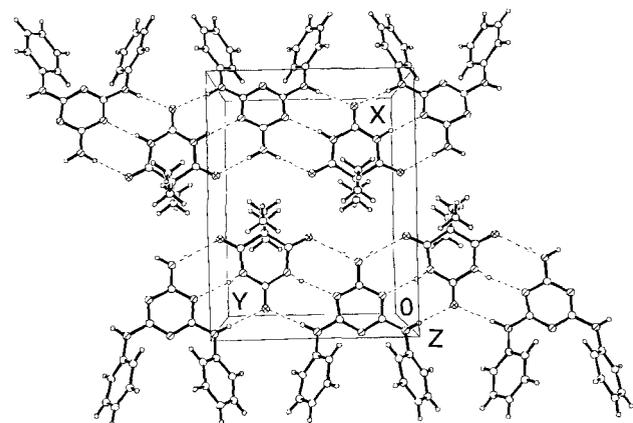
C–N von 127° und \angle C–N–C von etwa 113° (Schema 1) von ungesättigten Kohlenstoff-Sechsringen deutlich ab. In 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin), welches mit einem pK_B -Wert von 9,0 [10] eine geringfügig stärkere Base ist als Anilin mit pK_B -Wert = 9,5, findet sich der Triazin-Ring geringfügig zur Wannenform verzerrt, und die Aminogruppen sind um etwa 10 pm sowie mit Torsionswinkeln zwischen 1° und 3° aus der gemittelten Ringebene ausgelenkt [8]. Die Kristallstruktur enthält ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk zwischen den Melamin-Molekülen (Schema 2), in welchem die Abstände N...N zwischen 302 und 312 pm und die Winkel N–H...N zwischen 166° und 175° variieren [8].



Schema 2

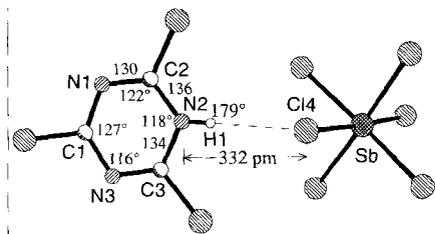
Allgemein ermöglichen die drei Donor- und die drei Akzeptor-Stickstoffzentren in Melamin-Derivaten zahlreiche Wasserstoffbrücken-Netzwerke [5, 8, 11, 12].

2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin ist ein in Wasser unlösliches und in organischen Lösungsmitteln gut lösliches Melamin-Derivat [13], welches chemotherapeutisch gegen Krebs eingesetzt wird [14]. Seine Kristallstrukturanalyse [9] belegt ein planares Molekül-



Schema 3

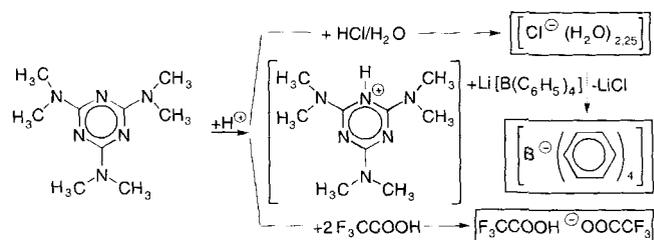
gerüst und 137 pm kurze CN-Bindungen zu den Dimethylamino-Gruppen (Schema 1: D). Die Protonierung der relativ starken Base [13] ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht worden [13]. Strukturen protonierter 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazinsalze sind nach CSD-Recherche unbekannt; letztere macht jedoch auf die Struktur von 1,3,5-Trichlortriazinium-hexachloroantimonat $[\text{Cl}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{H}]^+ \cdot [\text{SbCl}_6]^-$ aufmerksam (Schema 4) [15].



Schema 4

Der protonierte Triazin-Stickstoff bildet eine angenähert lineare Wasserstoff-Brücke $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{Cl}$ mit einem Abstand N...Cl von 332 pm aus [15].

Im folgenden wird die Protonierung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin unter verschiedenartigen Säure/Base-Reaktionsbedingungen sowie die Kristallzucht der entstehenden Salze beschrieben. Ausgehend von den Kristallstrukturen des Tetraphenylborates, des Trifluoracetates und des Chlorid-Hydrates werden die Strukturänderungen durch Protonierung sowie die resultierenden intermolekularen Wechselwirkungen diskutiert.



Schema 5

Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-tetraphenylborat

Das Salz läßt sich aus dem Hydrochlorid mit Lithium-tetraphenylborat in Isopropanol gewinnen (Schema 5), farblose Quader kann man durch Eindiffusion von *n*-Hexan in eine Aceton-Lösung züchten. Für diese wird die (nicht zentrosymmetrische) Raumgruppe Pca_2 mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 1: A) bestimmt. Die absolute Struktur läßt sich wegen zu geringer anomaler Dispersion nicht ermitteln; in der aus-

gewählten Anordnung steht der Bindungsvektor N1-H1 im Winkel von $\pm 38^\circ$ zur positiven Richtung der kristallographischen Z-Achse, welche die z_1 -Achse ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$) trägt.

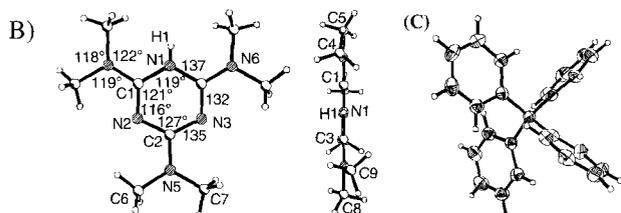
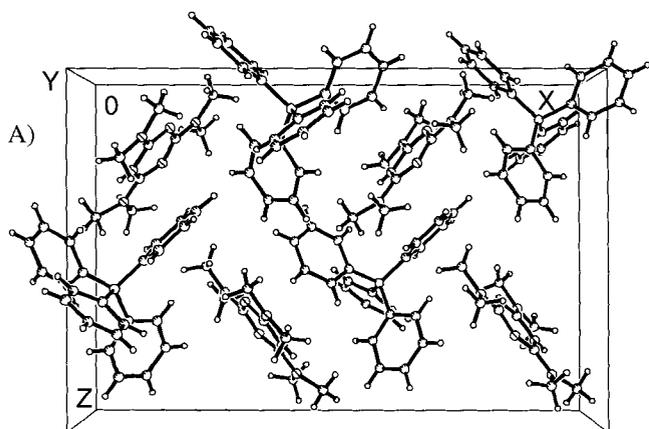


Abb. 1 Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-ium-tetraphenylborat bei 200 K: (A) Elementarzelle (orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 4$) entlang der Y-Achse, (B) Molekülstruktur in Aufsicht sowie Seitenansicht (\bullet : N; \circ : C) und (C) Tetraphenylborat-Anion mit 50 % thermischen Ellipsoiden.

Im Kristall von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-ium-tetraphenylborat (Abb. 1: A) bilden die Molekülkationen ein Fischgräten(Herringbone)-Muster [16] aus, dessen Zwischenräume durch die eingelagerten Tetraphenylborat-Anionen aufgeweitet werden. Die Umhüllung des Wasserstoffzentrums am Triazin-Stickstoff durch Methylgruppen behindern eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Molekülkationen. Die Dimethylamino-N-Zentren, welche mit Winkelsummen $\sum \text{CNC}$ zwischen 117° und 118° geringfügig pyramidal sind (Tab. 1), liegen in der Triazin-Ringebene (Abb. 1: B). Aus dieser ist die Dimethylamino-Gruppe an C3 mit einem Diederwinkel $\omega(\text{N1C3}\dots\text{N6C9}) = 10^\circ$ am stärksten ausgelenkt, und die Zentren C9 und C8 ragen um + 27 sowie - 9 pm aus der Sechsring-Ebene.

Die Protonierung des Triazin-Stickstoffatoms N1 verändert die Ringgeometrie deutlich: Relativ zu 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin [9] wird der Winkel

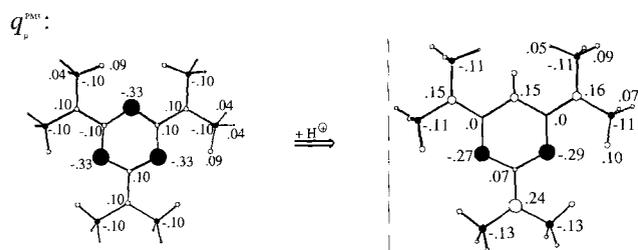
Tab. 1 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-ium-tetraphenylborat.

N(1)-C(3)	137.0(3)	N(4)-C(1)	133.0(3)
N(1)-C(1)	137.7(3)	N(4)-C(4)	145.8(3)
N(2)-C(1)	131.6(3)	N(1)-H(1)	73 (3)
N(2)-C(2)	134.8(3)		
C(3)-N(1)-C(1)	119.4(2)	C(1)-N(4)-C(4)	122.2(2)
C(1)-N(2)-C(2)	115.8(2)	C(1)-N(4)-C(5)	119.1(2)
C(3)-N(3)-C(2)	116.2(2)	C(4)-N(4)-C(5)	118.4(2)

C1-N1-C3 von 113 auf 119° vergrößert und der Innenwinkel an den α -ständigen Kohlenstoff-Positionen von 127 auf 121° (Abb. 1: B) verkleinert. Mit zunehmendem Abstand vom H^\oplusN -Störzentrum verringern sich die Strukturänderungen über eine geringe Aufweitung der Innenwinkel an N2 und N3 um 3° bis zum Winkel $\angle \text{N2-C2-N3}$ von 127° . Die C-N-Bindungen des Triazin-Ringes sind am protonierten Stickstoff N1 von 133 auf 137 pm und am *para*-ständigen Kohlenstoff C2 auf 135 pm verlängert, die Bindungen C1-N2 und C3-N3 geringfügig auf 132 pm verkürzt. Gleichzeitig verkürzen sich die CN Bindungen zu den planaren (!) Dimethylaminogruppen um 2 bis 4 pm (Tab. 1). Die dem H^\oplusN -Wasserstoff am Triazinring benachbarten Methylgruppen weichen diesem mit Winkeln $\angle \text{C1-N4-C4} = 122^\circ$ sowie $\angle \text{C3-N6-C9} = 124^\circ$ und mit aus der Ebene ausgelenkten Zentren C4 und C9 um + 24 bzw. - 29 pm geringfügig aus. Insgesamt stimmt die Struktur des protonierten 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazins (Abb. 1 und Tab. 1) weitgehend mit der bereits bekannten des protonierten 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazins [15] (Schema 4) überein.

Zur weiteren Kennzeichnung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin und seines Proton-Adduktes sind ausgehend von den Kristallstrukturdaten zusätzlich die PM_3 -Ladungsdichten $q\mu^{\text{PM}_3}$ berechnet worden (Schema 6). Wie ersichtlich, befinden sich im neutralen 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin negative Ladungen vor allem an den N-Zentren des Sechsringes. Die in der Ladungsverteilung angedeuteten n_{N}/π -Wechselwirkungen ebnet die Dimethylamino-Stickstoffe ein und verstärken nach Maßgabe der effektiven Kernladungen $C < N_{\text{Amino}} < N_{\text{Ring}}$ die Ladungslokalisation an den Triazin-N-Zentren.

Die Protonierung eines N-Zentrums im Triazin-Ring ändert die Ladungsdichte-Verteilung im Molekül durch



Schema 6

die zusätzliche positive Ladung beträchtlich (Schema 6). Mit $\Delta q^{PM3} = +0,48$ (!) wird die Ladung am protonierten N-Zentrum erwartungsgemäß am stärksten erhöht, gefolgt von $\Delta q^{PM3} = +0,14$ am *para*-ständigen Dimethylaminostickstoff. Die Ladungsänderungen lassen sich – wie an der am stärksten verkürzten Bindung C3-N3 erläutert sei – zum Teil mit den beobachteten Strukturänderungen korrelieren (Tab. 1).

Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-trifluoressigsäure

Umsetzung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin in Aceton mit Trifluoressigsäure und Eindiffusion von Ether in die Lösung liefert einkristalline farblose Blöcke. Ihre Kristallstrukturanalyse belegt zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und vier in der triklinen Elementarzelle (Abb. 2).

Die beiden kristallographisch unabhängigen Molekulkationen MH^+ ordnen sich im Gitter in "Sandwich"-Untereinheiten an (Abb. 2: A und B), welche beidseits von den H-verbrückten Molekülanionen $[F_3C-COO^- \cdots HOOC-CF_3]$ umklammert werden. In diesen "Dimeren" sind die planaren Triazin-Sechsringe planparallel in einem Ebenenabstand von 352 pm angeordnet, so daß ein Centroid/Centroid-Abstand von 373 pm resultiert (Abb. 2: B).

In den 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triaziniumkationen sind die CN_2 -Ebenen der das protonierte Stickstoff-Zentrum flankierenden Dimethylamino-Substituenten zwischen 7 und 12° aus der Triazin-Sechsebene gedreht (Abb. 2: C). Die dem N^+H -Wasserstoff benachbarten Methylgruppen mit den Kohlenstoff-Zentren C4, C9, C17 und C18 sind um $30 \pm 3^\circ$ aus der Gerüstebene geknickt und weichen so den Wasserstoffbrücken $N3-H3' \cdots O4$ und $N12-H12' \cdots O5$ oberhalb derselben zu je einem Sauerstoff der Trifluoressigsäure-Anionen aus (Abb. 2: C I und C II).

Die beiden verschiedenartigen Wasserstoffbrücken $N-H \cdots O^{\delta-}$ und $O^{\delta-} \cdots HO$ besitzen mittlere Abstände $N \cdots O$ von 292 pm sowie $O \cdots O$ von nur 246 pm sowie Winkel $\angle NHO$ von 154° und Winkel $\angle OHO$ von 163° .

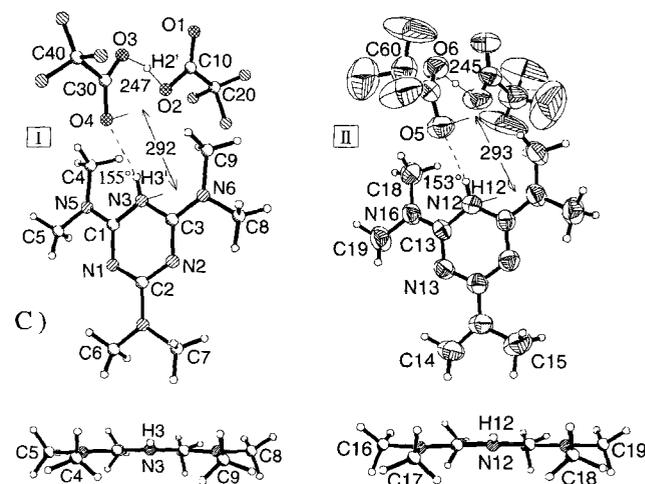
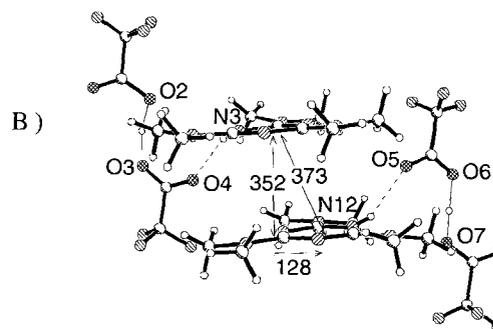
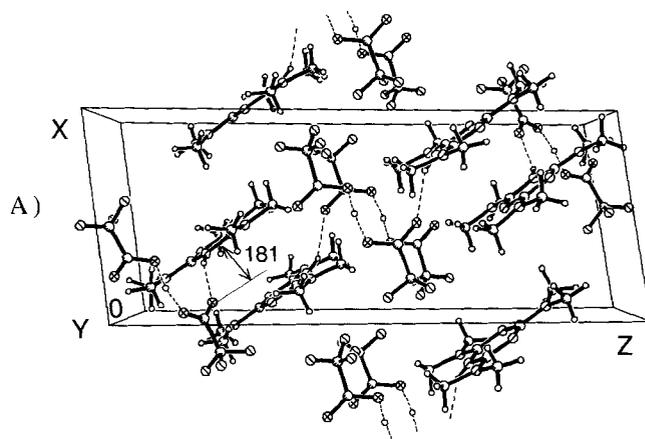
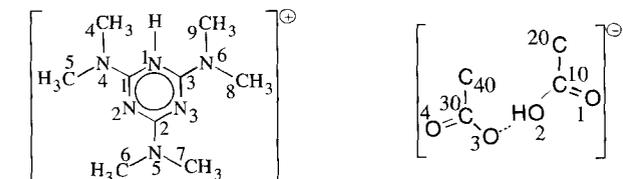


Abb. 2 Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-Trifluoressigsäure bei 200 K: (A) Elementarzelle (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$) in Y-Richtung, (B) Packungsausschnitt und (C) Aufsicht auf die voneinander unabhängigen Untereinheiten I (● = N; ⊙ = F; ⊗ = O; mit Zentrenummerierung) und II (50 % thermische Ellipsoide) mit Kontakten $NH \cdots O$ und $OH \cdots O$.

Die Fehlordnung der Trifluormethyl-Gruppen infolge Rotation um ihre C-C-Bindung schränkt die Strukturdiskussion ein: Die beidseits identisch bestimmten

Tab. 2 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-trifluoracetat-trifluoressigsäure.

N(1)-C(1)	131.4(4)	N(3)-C(1)	137.4(4)
N(1)-C(2)	134.5(4)	C(1)-N(4)	132.5(4)
N(2)-C(3)	131.9(4)	N(4)-C(4)	145.9(5)
N(2)-C(2)	135.1(4)	N(4)-C(5)	146.6(5)
N(3)-C(3)	137.2(4)		
C(1)-N(1)-C(2)	116.1(3)	C(12)-N(11)-C(11)	116.2(3)
C(3)-N(2)-C(2)	116.0(3)	C(12)-N(12)-C(13)	118.9(3)
C(3)-N(3)-C(1)	119.2(3)	C(13)-N(13)-C(11)	116.2(3)
N(1)-C(1)-N(3)	121.2(3)	C(1)-N(4)-C(4)	123.1(3)
N(1)-C(2)-N(2)	126.2(3)	C(1)-N(4)-C(5)	119.4(3)
N(2)-C(3)-N(3)	121.1(3)	C(4)-N(4)-C(5)	117.4(3)

Wasserstoffbrücken-Bindungsabstände

O2 - H2'	123 (8)	N3 - H3'	78 (3)
O7 - H7'	116 (7)	N12 - H12'	79 (4)
H2'...O3	127 (8)	O2...O3	247.2(4)
H7'...O6	131 (7)	O7...O6	245.0(4)
H3'...O4	219 (4)	N3...O4	292.4(4)
H12'...O5	220 (4)	N12...O5	293.1(4)

Winkel

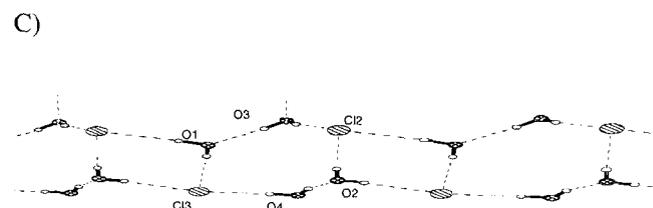
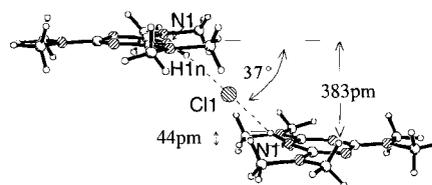
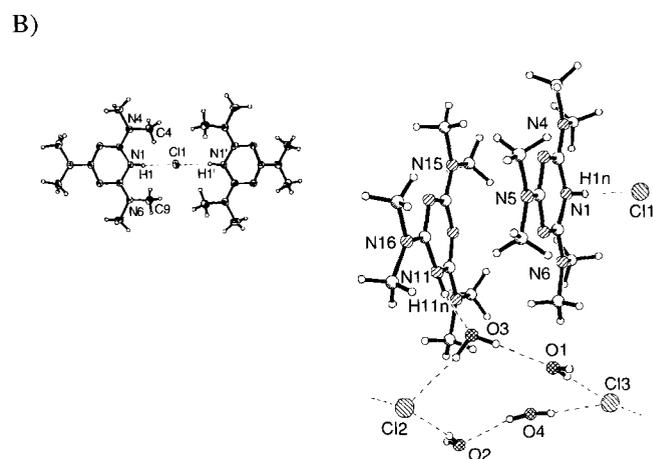
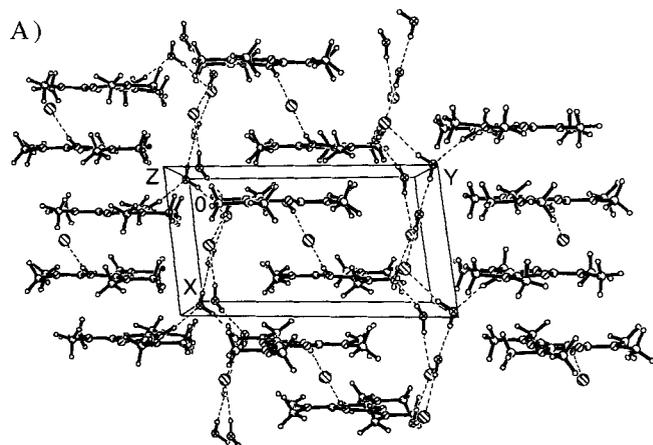
O2 - H2'...O3	163 (6)	N3 - H3'...O4	155 (3)
O7 - H7'...O6	164 (6)	N12 - H12'...O5	153 (4)

Abstände C–O zu den Sauerstoffen der Wasserstoffbrücken O–H...O suggerieren zwischen den ununterscheidbaren H-Donatoren und - Akzeptoren eine nahezu symmetrische H-Brückenbindung.

Insgesamt beeinflussen die H-verbrückten Anionen $[F_3CCOOH \cdots O^{\ominus}OCCF_3]$ die Struktur des Salzes 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-trifluoracetat-trifluoressigsäure so erheblich, daß ein eindrucksvoller Kontrast zu der des gleichen Molekülkations mit dem nicht-protonierbaren Tetraphenylborat-Anion (Abb. 1) entsteht.

Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-chlorid-hydrat

Umsetzung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin in Diethyletherlösung mit etherischer 1N Salzsäure liefert das Hydrochlorid, von dem sich durch Umkristallisation aus heißem Aceton unter langsamem Verdampfen des Lösungsmittels farblose nadelförmige Einkristalle züchten lassen. Die Kristallstrukturbestimmung zeigt, daß die asymmetrische Einheit zwei und die triklinen Elementarzelle vier Formeleinheiten enthält (Abb. 3).

**Abb. 3** Kristallstruktur von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-chlorid-hydrat bei 150 K: (A) Elementarzelle (triklin, Raumgruppe P1, Z = 4) in Z-Richtung (⊙ = N; ⊗ = Cl; ○ = O), (B) Molekülkationen (50 % thermische Ellipsoide sowie Zentren-Numerierung (Tab. 3)) mit Doppelbrücke $N^{\oplus}H \cdots Cl^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$ in Aufsicht sowie Seitenansicht und Gitteranordnung der beiden unabhängigen Moleküle mit der Anbindung an die (C) formal in Doppelstränge unterteilbare Chlorid-Hydrat-Schicht (vgl. Text).

Im Kristallgitter (Abb. 3: A) ist eines der beiden unabhängigen protonierten Tris(dimethylamino)triazinium-Molekülkationen (Abb. 3: B) durch Wasserstoffbrücken $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{H}\text{-N}^{\oplus}$ über ein Chloridanion, welches auf dem Inversionszentrum in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ lokalisiert ist, mit seinem Symmetrieäquivalent verknüpft (Abb. 3: A und B). Die Abstände $\text{Cl}\cdots\text{N}$ betragen 313 pm und die Winkel $\angle\text{NHCl}$ 166° (Tab. 3). Die Ebenen der beiden symmetrieäquivalenten Molekülkationen sind 383 pm voneinander entfernt und gegeneinander so verschoben, daß die Brückenachse $\text{Cl}\cdots\text{N}$ zur Triazin-Ringachse einen Winkel von 37° bildet (Abb. 3: B), und der $\text{N1}^{\oplus}\text{H}$ -Wasserstoff aus der Triazin-Ringebene um 44 pm ausgelenkt ist (Abb. 3: B). Beide unabhängigen Molekülkationen weisen nahezu identische Strukturen mit planaren Triazin-Ringen, zwischen 4 und 11° aus der Triazin-Ringebene gedrehten Dimethylamino-Substituenten und 20 bis 40 pm aus der Ringebene ausgelenkten $\text{N}^{\oplus}\text{H}$ flankierenden Methylgruppen auf (Abb. 3: B und Tab. 3). Das zweite, kristallographisch unabhängige Molekülkation richtet eine Wasserstoffbrücke $\text{N}^{\oplus}\text{-H}\cdots\text{O}$ auf das Wasserstoffbrücken-Netzwerk der Chloridanionen-Hydrat-Schicht, welche sich in X-Richtung durch das Gitter zieht (Abb. 3: A). H-Brücken-Akzeptor ist das Wassermolekül O3H_2 des Chlorid-Hydrat-Stranges; der Abstand $\text{N11}^{\oplus}\cdots\text{O}$ beträgt 276 pm und der Winkel $\angle\text{N11}^{\oplus}\text{-H11n}\cdots\text{O}$ 166° . Der Wasserstoff H11n ist – wie der des anderen unabhängigen Molekülkations – 40 pm aus der Triazin-Ringebene ausgelenkt.

Das H-Brücken-Netzwerk läßt sich vereinfachend in zweikettige Doppelstränge $\cdots(\text{Cl}^{\ominus}\cdots\text{H}\text{-O}\text{-H}\cdots\text{O}(\text{H})\text{-H}\cdots\text{Cl}^{\ominus})_2\cdots$ unterteilen (Abb. 3: C), welche durch hierzu senkrechte, alternierend von jedem zweiten Wassermolekül ausgehende H-Brücken $\text{O}\text{-H}\cdots\text{O}$, verbunden werden. Ähnliche Wasserstoffbrücken-Netzwerke finden sich auch in den Kristallstrukturen von $\text{N,N}'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridiniumchlorid-Dihydrat [17] sowie anderen literaturbekannten Chlorid-Hydraten [3, 18].

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Vergleichend betrachtet sind die Ergebnisse der drei hier vorgestellten Kristallanalysen ein Lehrbeispiel dafür, wie in protonierten Molekülkation-Salzen die Strukturen und insbesondere die Gitteranordnung durch die Gegenanionen und deren Wasserstoffbrücken beeinflusst werden: Die Protonierung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin erfolgt unter den gewählten Bedingungen stets nur einfach und stets an einem der Triazin-Stickstoffe; die Dimethylamino-Gruppen bleiben unberührt. In allen 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazinium-Molekülkationen ist die aus den Beugungsdaten näherungsweise ermittelte $\text{N}^{\oplus}\text{H}$ -Wasserstoffposition aus der Triazin-Ringebene in Richtung des H-Brücken-Akzeptors ausgelenkt, und die der $\text{N}^{\oplus}\text{H}$ -Bindung benachbarten Dimethylamino-C-Zentren finden sich zwischen 20 und 40 pm in den entgegengesetzten Halbraum gedrängt.

Tab. 3 Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-chlorid-hydrat (Zentren-Numerierung vgl. Abb. 3).

N(1)-C(1)	137.9(2)	C(1)-N(4)	133.4(2)			
N(1)-C(3)	138.0(2)	N(4)-C(4)	146.1(2)			
N(2)-C(1)	132.4(2)	N(4)-C(5)	146.3(2)			
N(2)-C(2)	135.1(2)					
C(1)-N(1)-C(3)	117.9(1)	C(1)-N(4)-C(4)	124.7(1)			
C(1)-N(2)-C(2)	115.7(1)	C(1)-N(4)-C(5)	120.1(1)			
C(3)-N(3)-C(2)	115.4(1)	C(4)-N(4)-C(5)	115.0(1)			
Wasserstoffbrücken-Bindungsabstände						
N1-H1n...Cl1	N1...Cl1	312.6	H1n...Cl1	227	N1-H1n	87
N11-H11n...O3	N11...O3	277.5	H11n...O3	193	N11-H11n	87
O1-H1A...Cl3	O1...Cl3	321.4	H1A...Cl3	243	O1-H1A	78
O1-H1B...Cl2'	O1...Cl2'	318.2	H1B...Cl2'	232	O1-H1B	86
O2-H2A...Cl2	O2...Cl2	317.1	H2A...Cl2	246	O2-H2A	71
O2-H2BA...Cl3''	O2...Cl3''	293.2	H2BA...Cl3''	223	O2-H2BA	71
O3H3A...O1	O3...O1	272.4	H3A...O1	192	O3-H3A	81
O3H3B...Cl2	O3...Cl2	311.4	H3B...Cl2	228	O3-H3B	84
O4H4AB...Cl3	O4...Cl3	300.2	H4AB...Cl3	220	O4-H4AB	81
O4H4BA...O2	O4...O2	274.0	H4BA...O2	195	O4-H4BA	82
Winkel						
N1-H1n-Cl1	166	O2-H2BA-Cl3''	168			
N11-H11n-O3	166	O3-H3A-O1	173			
O1-H1A-Cl3	178	O3-H3B-Cl2	168			
O1-H1B-Cl2'	175	O4-H4AB-Cl3	171			
O2-H2A-Cl2	174	O4-H4BA-O2	164			

Folgende Anion-Effekte auf die Kristallstrukturen werden beobachtet:

– Das Tetraphenylborat-Salz (Abb. 1) enthält keinerlei intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen, da die $N^{\oplus}H$ -Bindung des Triazin-Ringes durch die H_3C -Gruppen der flankierenden Dimethylamino-Substituenten abgeschirmt wird und die phenylumhüllten, nicht protonierbaren Tetraphenylborat-B-Anionzentren keine zur H-Brücken-Ausbildung ausreichende Annäherung zu lassen.

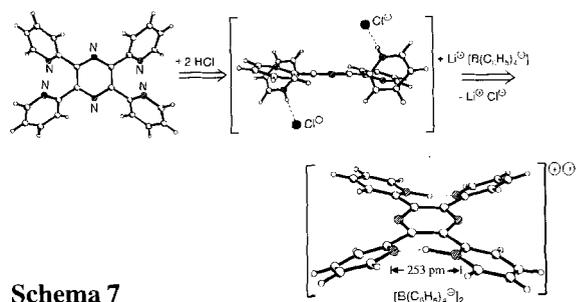
– Im Trifluoracetat-Salz (Abb. 2) mit seinem H-verbrückten Anion $[F_3CCOO^{\ominus} \cdots HOOCF_3]$ wirkt die Triazinium- $N^{\oplus}H$ -Gruppe als Wasserstoffbrücken-Donator, obwohl hierzu wegen ihrer zweifachen $(H_3C)_2N$ -Umhüllung die Brücke $N^{\oplus}H \cdots O$ um 154° geknickt und der Brückenakzeptor-Sauerstoff des Trifluoracetats 181 pm unter die idealisierte Triazin-Ebene ausgelenkt werden muß.

– Im Chlorid-Hydrat (Abb. 3) wirken sowohl die Chlorid-Anionen als auch Wassermoleküle als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren für die 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazinium-Molekülkationen. Ein Chlorid-Anion übernimmt eine selten beobachtete Brückenfunktion $N^{\oplus}H \cdots Cl^{\ominus} \cdots H^{\oplus}N$, wobei seine Auslenkung um 191 pm unter die Triazin-Ebene zu einem zugehörigen Winkel von 37° führt und erneut die $N^{\oplus}H$ -Umhüllung durch die flankierenden $(H_3C)_2N$ -Substituenten demonstriert. Das zweite, kristallographisch unabhängige Molekülkation bildet eine Brücke $N^{\oplus}H \cdots O$ zu einem Wassermolekül der Chlorid-Hydrat-Schichten aus, welche formal in Doppelstränge $\cdots (Cl^{\ominus} \cdots H-O-H \cdots O(H)-H \cdots Cl^{\ominus})_2 \cdots$ mit abwechselnden 8- und 12-Ringen unterteilbar sind, durch alternierende $O \cdots HO$ -Brücken verknüpft werden und sich in X-Richtung durch den Kristall erstrecken.

Ursachen dieser beträchtlichen Unterschiede in den Gitteranordnungen sind somit die Größe und Protonierbarkeit der Gegenanionen, die hier wegen der Abschirmung des $N^{\oplus}H$ -Wasserstoffbrücken-Donatorzentrums im Triazin-Ring durch zwei flankierende $(H_3C)_2N$ -Gruppen besondere Bedeutung erlangen.

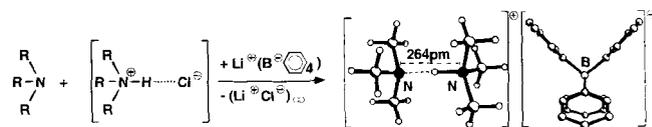
Die Strukturunterschiede lassen sich mit zahlreichen Literaturbefunden in Beziehung setzen, von denen hier folgende ausgewählt seien:

– In Tetrakis(2'-pyridyl)pyrazin, das dominante vier (aus insgesamt $3N-6 = 3 \times 46-6 = 132$!) Freiheitsgrade der Rotation um die Ringverknüpfungs-Bindungen aufweist, sind die Pyridinringe um jeweils 50° aus der Pyrazin-Ringebene gedreht [19]. Bei Protonierung mit HCl bilden sich unter Änderung der Ringverdrillungswinkel Wasserstoffbrücken $>N^{\oplus}H \cdots Cl^{\ominus}$ zu den elektronenreichen Chlorid-Anionen aus (Schema 7). Austausch der topotaktisch günstigen Protonenakzeptorzentren Cl^{\ominus} gegen phenylumhüllte und daher unter den Reaktionsbedingungen nicht protonierbare Tetraphenylborat-Anionen führt zur "mimetischen" Einebnung des



Schema 7

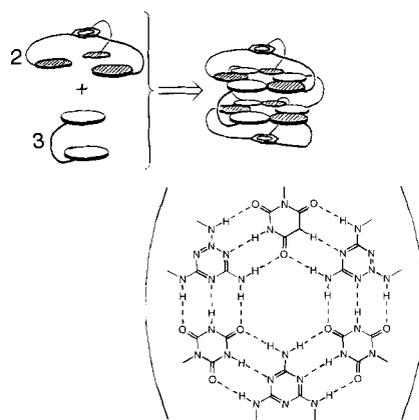
Molekülgerüsts unter Gelbfärbung, da zwei extrem kurze und nahezu symmetrische intramolekulare Wasserstoffbrücken $N^{\oplus}H \cdots N$ ausgebildet werden [19–21]. – Mit dem unter den Kristallisationsbedingungen nicht protonierbaren Tetraphenylborat-Anion lassen sich allgemein intramolekulare Protonierungen erzwingen, so die Herstellung ungewöhnlicher Wasserstoffbrücken-Molekülaggregate wie Trimethylammonium-trimethylamin durch Umkristallisation von Onium-Salzen protonierbarer Anionen wie Cl^{\ominus} mit wasserfreiem Lithium-Tetraphenylborat [22] (Schema 8).



Schema 8

Das $C_3N \cdots NC_3$ -Gerüst weist angenähert D_{3d} -Symmetrie auf, und die Brücke $N^{\oplus}H \cdots N$ ist erneut (Schema 7) nahezu symmetrisch.

– Die Bedeutung von H-Brücken-Netzwerken für biologisch wichtige Aggregate liegt auf der Hand [3, 4]. Aus der Literaturflut sei ein kürzliches Beispiel herausgegriffen [4] (Schema 9). Ein Netzwerk aus 18 Brücken $NH \cdots O$ und $NH \cdots N$ mit beträchtlichem kooperativen Effekt und insgesamt wohl über $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Bil-



Schema 9

dungsenthalpie erlaubt, aus Lösung gezielt facettenreiche H-Brücken-Molekülaggregate zu kristallisieren [4] (Schema 9). Selbsterkenung und Selbstorganisation finden sich überzeugend demonstriert.

Insgesamt liefern die hier vorgestellten Strukturen von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazinium-tetraphenylborat (Abb. 1), -trifluoacetat (Abb. 2) und -chloridhydrat (Abb. 3) mit ihren, vom jeweiligen Gegenanion beeinflussten Kristallisationen deren Erweiterungsmöglichkeit – ähnlich wie die Metallkation-Solvatation für die Struktur von Molekülanion-Salzen ausschlaggebend ist [21, 23–26].

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

Beschreibung der Versuche

2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin

Wird durch Umsetzung von 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) in kaltem, wäßrigen Aceton (90% Aceton und 10% Wasser) mit wasserfreiem Dimethylamin [13] dargestellt. Das Rohprodukt kristallisiert aus Methanol in weißen Nadeln aus. Alle Lösungsmittel können ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Züchtung der Einkristalle von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-tetra-phenylborat

150 mg (0,51 mmol) Hydrochlorid-Salz von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin in 10 ml Isopropanol werden mit 160 mg (0,51 mmol) Lithiumtetraphenylborat in 5 ml Isopropanol umgesetzt. Die sofort ausfallenden weißen, glänzenden Plättchen werden abfiltriert und bei 10–2 mbar getrocknet. 30 mg (0,057 mmol) Tetraphenylboratsalz werden in 1 ml Aceton gelöst und durch Eindiffusion von *n*-Hexan in die Lösung einkristalline, farblose Quader erhalten.

Kristallstrukturbestimmung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-tetraphenylborat

$C_{33}H_{39}N_6B$ ($M_r = 530.51 \text{ g mol}^{-1}$): farblose Plättchen gezüchtet aus Aceton, Kristallformat $0.82 \times 0.64 \times 0.22 \text{ mm}^3$, Meßtemperatur: $200 \pm 1 \text{ K}$, $a = 2145.4(1)$, $b = 957.7(1)$, $c = 1445.6(1) \text{ pm}$, $V = 2970.2(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.186 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 4345 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$, 3684 unabhängige Reflexe, davon 3132 mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [27]), 368 Parameter verfeinert an F^2 (SHELXL 93 [28]), $R1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.0958$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0527 \cdot P)^2 + 0.4315 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$, Restelektronendichte: $+0.18/-0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 1.032$. Die C-, N- und B-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die N-H-Position wurde der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Restliche H-Lagen wurden ideal

positioniert ($d_{\text{C-H(Phenyl)}} = 95 \text{ pm}$, $d_{\text{C-H(Methyl)}} = 98 \text{ pm}$) 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-406904, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Züchtung der Einkristalle von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-trifluoacetat-trifluoressigsäure

0,10 ml F_3CCOOH werden mit 30 mg (0,14 mmol) 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin, gelöst in 2 ml Aceton, umgesetzt. Beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels kristallisieren farblose Blöcke aus.

Kristallstrukturbestimmung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-trifluor-acetat-trifluoressigsäure

$C_{13}H_{20}N_6O_4F_6$ ($M_r = 438.35 \text{ g mol}^{-1}$): farblose Blöcke, gezüchtet aus Aceton, Kristallformat: $0.65 \times 0.58 \times 0.46 \text{ mm}^3$, Meßtemperatur: $200 \pm 1 \text{ K}$, $a = 870.8(1)$, $b = 1088.4(1)$, $c = 2164.5(2) \text{ pm}$, $\alpha = 95.69(1)$, $\beta = 97.30(1)$, $\gamma = 96.73(1)^\circ$, $V = 2007.2(4) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.451 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 5508 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, 5109 unabhängige Reflexe davon 3867 mit $I > 2s(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [27]), 638 Parameter verfeinert an F^2 (SHELXL 93 [28]), $R1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.1466$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0619 \cdot P)^2 + 2.0616 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$, Restelektronendichte: $+0.43/-0.36 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 1.066$, C-, N-, O- und F-Positionen wurden inklusive der Fehllagen anisotrop verfeinert, O–H- und N–H-Positionen sind der Differenzfourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Die restlichen H-Lagen wurden ideal positioniert ($d_{\text{C-H(Methyl)}} = 96 \text{ pm}$) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Hinterlegungsnummer: CSD-406903.

Züchtung der Einkristalle von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-chloridhydrat

1,0 g (4,76 mmol) 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin werden in 50 ml Ether in der Hitze gelöst und mit 40 ml etherischer 1n HCl umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand bei 10–2 mbar getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. 50 mg (0,17 mmol) Chloridsalz werden in 2 ml Aceton in der Hitze gelöst. Langsames Eindampfen der Lösung bei Raumtemperatur führt zur Kristallisation farbloser Nadeln.

Kristallstrukturbestimmung von 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triazin-1-inium-chloridhydrat

$C_9H_{23.5}N_6O_{2.25}Cl$ ($M_r = 287.29 \text{ g mol}^{-1}$): farblose Nadeln, gezüchtet aus Aceton, Kristallformat: $0.72 \times 0.38 \times 0.24 \text{ mm}^3$, Meßtemperatur: $150 \pm 1 \text{ K}$, $a = 718.1(1)$, $b = 1314.2(1)$, $c = 1606.2(1) \text{ pm}$, $\alpha = 82.54(1)$, $\beta = 83.63(1)$, $\gamma = 82.29(1)^\circ$,

$V = 1482.6(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.287 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, triklin, Raumgruppe $P \bar{1}$ (Nr. 2), Siemens-P4 Vierkreisdiffraktometer, 8199 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 58^\circ$, 7609 unabhängige Reflexe davon 6308 mit $I > 2s(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS [27]), 378 Parameter verfeinert an F^2 (SHELXL 93 [28]), $R1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.1030$, $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0580 \cdot P)^2 + 0.3343 \cdot P]$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$, Restelektronendichte: $+ 0.28/-0.24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 1.049$. C-, N-, O- und Cl-Lagen wurden anisotrop verfeinert, O5 wurde mit isotropem Auslenkungsparameter verfeinert. Die O-H- und N-H-Positionen wurden der Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern bei Fehlordnung nach dem Reitermodell, ohne Fehlordnung frei verfeinert. Methyl-H-Lagen wurden ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 98 \text{ pm}$) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

Die spezielle Lage des Chlorid-Anions Cl1 bedingt einen Besetzungsfaktor von 0.5, so daß neben den zwei protonierten Moleküllkationen in allgemeiner Lage mit dem halbbesetzten Cl1 und dem ebenfalls in allgemeiner Lage befindlichen Cl2 ein weiteres Chlorid-Ion Cl3 mit einer Besetzung von 0.5 vorliegen muß. Die Position von Cl3 ist zur Hälfte durch ein Wassermolekül besetzt, dessen um 30 pm von Cl3 entfernte Sauerstofflage O5 nur isotrop verfeinert werden konnte. Die Besetzung dieser Position durch ein Wassermolekül wird wegen der nicht auffindbaren Wasserstoff-Positionen nicht diskutiert und lediglich die Chlorid-Lage berücksichtigt (Abb. 3: C). Die Wasserstoff-Positionen der benachbarten Wassermoleküle an O2 und O4 sind entsprechend der unterschiedlichen Besetzung der Position Cl3/O5 fehlgeordnet. Aus diesen Grunde werden diejenigen Wasserstofflagen, welche nicht auf Cl3 ausgerichtet sind, ebenfalls nicht diskutiert. Hinterlegungsnummer: CSD-406905.

PM3-Berechnungen sind mit der Programmversion MO-PAC 6.0/QCPE Nr.455 auf einer VAX 11/70 durchgeführt worden.

Literatur

- [1] 97. Mitt.: H. Bock, T. T. H. Van, H. Schödel, Monatsh. Chem. **127** (1996) 391
- [2] B. Bahn, S. A. Miller; Chem. Rev. **58** (1958) 131
- [3] Vgl. z. B. G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1991
- [4] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, Acc. Chem. Res. **28** (1995) 37
- [5] P. Coppens, Science **158** (1967) 1577; vgl. auch P. I. Wheatley, Acta Crystallogr. **8** (1955) 224
- [6] J. J. P. Stewart; J. Comp. Chem. **10** (1989) 209 und 221
- [7] K. Xu, D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 105 sowie R. A. Pascal, Jr., D. M. Ho, Tetrahedron Lett. **33** (1992) 4707
- [8] J. N. Varghese, A. M. O'Connell, E. N. Maslen, Acta Crystallogr. **B33** (1977) 2102; vgl. auch E. W. Hughes, J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 1737
- [9] G. J. Bullen, D. J. Corney, F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **5** (1972) 642
- [10] J. K. Dixon, N. T. Woodberry, G. W. Costa, J. Am. Chem. Soc. **69** (1947) 599
- [11] A. Colombo, L. Menabue, A. Motori, G. C. Pellacani, W. Porzio, F. Sandrolini, R. D. Willett, Inorg. Chem. **24** (1985) 2900 oder W. J. Kroenke, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazany, ibid. **22** (1983) 2412
- [12] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 9025
- [13] S. K. Das, T. Gündüz, R. A. Shaw, B. C. Smith, J. Chem. Soc. **A 1969** 1403 und zit. Lit.
- [14] Vgl. z. B. A. Manetta, C. Macneill, J. A. Lyter, B. Scheffler, E. S. Podczaski, J. E. Larson, P. Schein, Gynecol. Oncol. **36** (1990) 93 oder J. D. Hainsworth, H. W. Jones, L. S. Burnett, D. H. Johnson, F. A. Greco, Am. J. Clin. Oncol. Cancer Clin. Trials **13** (1990) 410 und zit. Lit.
- [15] F. Weller, F. Schmock, K. Dehnicke, K. Findeisen, Z. Naturforsch. **49b** (1994) 360
- [16] G. R. Desiraju, Crystal Engineering – The Design of Organic Solids, Materials Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam 1989
- [17] H. Bock, H. Schödel, N. Rösch, S. Köstlmeier; unveröffentlichtes Resultat, vgl. Dissertation H. Schödel, Universität Frankfurt 1995
- [18] Vgl. z. B. die Recherche in der Cambridge Structural Database durch J. Gao, S. Bondon, G. Wipff, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 9610
- [19] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, Angew. Chem. **104** (1992) 348, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **31** (1992) 299
- [20] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, 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
- [21] H. Bock, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **240** (1994) 155 und Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El. **87** (1994) 23
- [22] H. Bock, T. Vaupel, H. Schödel, U. Koch, E. Egert, Tetrahedron Lett. **35** (1994) 7355 und Lit. Zit.
- [23] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106** (1994) 931; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33** (1994) 875
- [24] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, Z. Naturforsch. **B49** (1994) 1012
- [25] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, Z. Naturforsch. **B49** (1994) 1339
- [26] H. Bock, A. John, C. Näther, Helv. Chim. Acta. **77** (1994) 41
- [27] G. M. Sheldrick, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1985)
- [28] G. M. Sheldrick, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1993)

Address for correspondence:
 Professor Dr. Drs. h.c. H. Bock
 Universität Frankfurt
 Anorganische Chemie
 Marie-Curie-Str. 11
 D-60439 Frankfurt/Main