

## Full Paper

## Wechselwirkungen in Kristallen. 136 [1]

**Protonierte Di(pyrid-2-yl)amin-Salze mit verschiedenen Anionen: Monomeres Tetraphenylborat sowie Bis(trifluormethylsulfonat), dimeres Squarat und polymeres Chlorid-Dihydrat**

Hans Bock, Holger Schödel, T. T. Han Van, Rüdiger Dienelt und Matthias Gluth

Frankfurt/Main, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Eingegangen am 12. November 1997 bzw. 18. August 1998

**Interactions in Crystals. 136. Protonated Dipyridylamine Salts with Different Anions: Monomeric Tetraphenylborate as well as Bis(trifluormethylsulfonate), Dimeric Squarate and Polymeric Chloride Dihydrate**

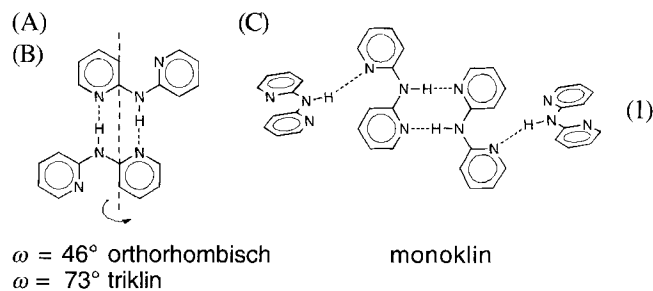
**Abstract.** Di(pyrid-2-yl)amine is monoprotated by acetic, squaric as well as hydrochloric acid and diprotated by trifluoromethylsulfonic acid. To explore the anion and hydrogen-bridge dependency of its salts, crystals of the monomeric tetraphenylborate, the dimeric squarate as well as the bis(trifluoromethylsulfonate) and the polymeric chloride hydrate have been grown and their structures determined: Separated by bulky tetraphenylborate anions, pyrid-2-yl(2'-pyridinium) amine cation contains an intramolecular hydrogen bridge  $N^{\oplus}H \cdots N$  and is slightly folded. The squarate salt dimer exhi-

bits additional bridges,  $N-H \cdots O^{\ominus}$  and  $O-H \cdots O$ . The severely twisted di(2-pyridinium)amine dication is connected to its trifluoromethylsulfonate counter anions by altogether three H-bridges, two  $N^{\oplus}H \cdots O$  and one  $N-H \cdots O$ . The chloride dihydrate crystallizes in layers of 16-membered rings, formed from three Cl anions and five water molecules. The diversity of the hydrogen-bridge dominated salt structures is discussed based on comparison with selected literature examples and on PM3 calculations.

**Ausgangspunkt: Di(pyrid-2-yl)amin und Derivate als Wasserstoffbrücken-Baukasten**

Di(pyrid-2-yl)amin, erstmals 1914 aus 2-Chlor- und 2-Aminopyridin mit Zinkchlorid hergestellt [2], ist ein interessanter Ligand für Metallkomplexe [3–5]. Seine Bor-Chelate hemmen sowohl DNA- als auch RNA-enthaltende Viren [5]. Allgemein finden sich Dimere von 2-Aminopyridin-Derivaten mit Wasserstoffbrücken-Paaren ( $N-H \cdots N$ )<sub>2</sub> in zahlreichen biologisch bedeutsamen Molekülen wie Cytosin- und Folsäure-Derivaten [7].

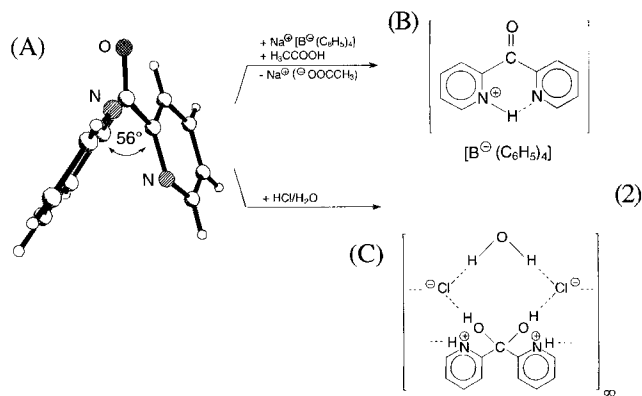
Die biologische Wirksamkeit von Dipyridyl-Derivaten wird durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken gefördert. Diese herausragende Moleküleigenschaft zeigt sich bereits darin, daß von Di(pyrid-2-yl)amin bereits drei Polymorphe kristallisiert und strukturell charakterisiert werden konnten, je ein orthorhombisches [8–10] (1: A) sowie ein triklines Dimer [8, 11] (1: B) und 1996 ein monoklines Tetramer [8] (1: C).



Das orthorhombische und das trikline Polymorph unterscheiden sich in der relativen Orientierung der Pyridinring-Ausgleichsebenen innerhalb der Dimeren, deren Interplanarwinkel  $\omega$  sich von  $46^\circ$  in der orthorhombischen Modifikation auf beachtliche  $73^\circ$  in der triklinen vergrößern läßt, ohne das Wasserstoffbrücken-Paar zu zerstören – ein Musterbeispiel für die konformationelle Flexibilität von Wasserstoffbrücken-Dimeren. Allgemein

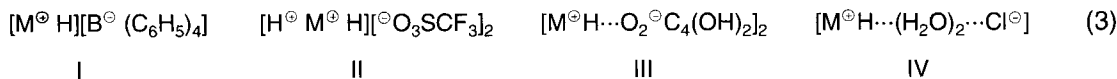
repräsentieren die Kristallstrukturen polymorpher Modifikationen lokale Minima auf der Gesamtenergie-Hyperfläche mit Enthalpiedifferenzen zwischen etwa 4 und 10 kJ mol<sup>-1</sup>, welche damit im Aktivierungsbarrieren-Bereich von Torsionen um Einfachbindungen liegen [12, 13].

Di(2-pyridyl)keton sei als Beispiel für eine der zahlreichen verwandten Verbindungen mit zwei Pyridinringen beidseits einer verknüpfenden Kohlenstoffbrücke angeführt. Verstärkt durch die Gitterpackung des elektronenreichen Moleküls mit insgesamt drei n<sub>N</sub>- und n<sub>O</sub>-Elektronenpaaren beträgt der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Interplanarwinkel zwischen den beiden Pyridinringen 56° [1], eine Beobachtung (2: A), die sich durch näherungsweise PM3-Energiehyperflächen-Berechnungen verstehen läßt [14]. Umsetzungen mit verschiedenen Säuren unter unterschiedlichen Bedingungen belegen, daß sowohl Mono- als auch Diprotonierung möglich ist.



Das aus Essigsäure kristallisierte Tetraphenylborat (2: B) besitzt eine Kristallpackung, in welcher die Kationen mit intramolekularer Brücke N<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>N durch die voluminösen Anionen voneinander getrennt sind [1]. Im Gegensatz hierzu wird mit wäßriger Salzsäure zweifach zu einem Dipyridinium-Salz protoniert und zu einem Ketal hydratisiert (2: C). Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk bezieht die beiden Chlorid-Anionen ein, welche zusätzlich von einem Wassermolekül überbrückt werden [1].

Beide vorgestellten Befunde, die Wasserstoffbrücken-Flexibilität von Di(pyrid-2-yl)amin (1) und die je nach Umsetzungsbedingungen mögliche Ein- oder Zweifach-Protonierung des chemisch verwandten Dipyridylketons (2) regen dazu an, Di(pyrid-2-yl)amin gleichfalls zu untersuchen. Beschrieben werden hier folgende Salze (M = (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH):

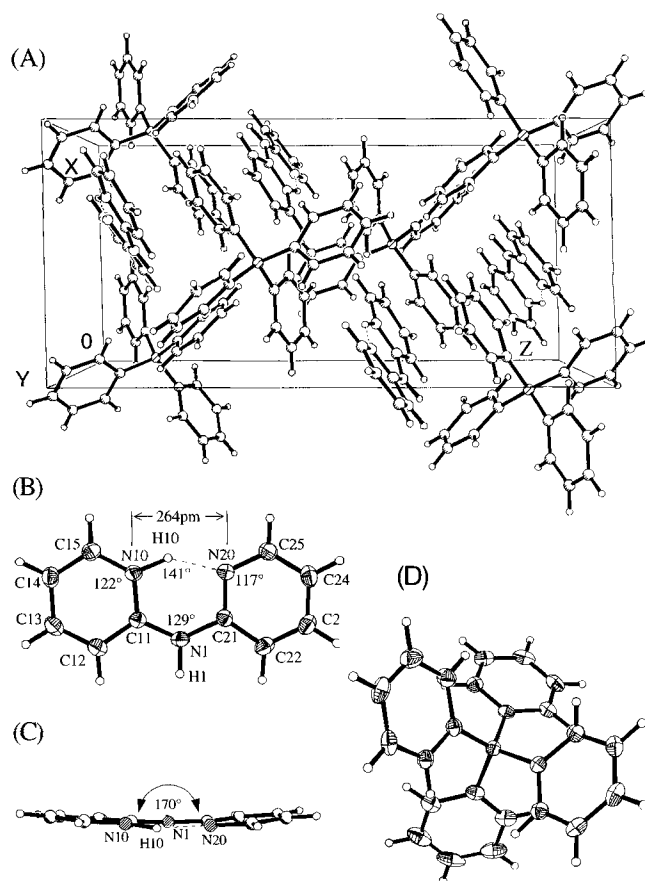


Die zunächst vorgestellten Kristallstrukturen I bis IV werden anschließend vergleichend sowie anhand von Literaturbeispielen und quantenchemischen Berechnungen diskutiert.

## Kristallstrukturbestimmungen

### 1) Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Tetraphenylborat

Das monomere Salz kristallisiert in farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit Z = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 1: A). Zwischen die voluminösen Tetraphenylborat-Anionen sind in y-Richtung die Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Kationen eingelagert.



**Abb. 1** Kristallstruktur von Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Tetraphenylborat bei 120 K: (A) Elementarzelle (monoklin, P2<sub>1</sub>/n, Z = 4) in Y-Richtung, (B) protoniertes Molekülkation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke N<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>N in Aufsicht (⊙: N, ○: C, o: H) sowie (C) mit Blickrichtung entlang der Bindungsachse N1-H1 und (D) Tetraphenylborat-Anion (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

**Tab. 1** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^{\circ}$ ) von (2-Pyridyl)(2'-pyrimidinium)amin-Tetraphenylborat

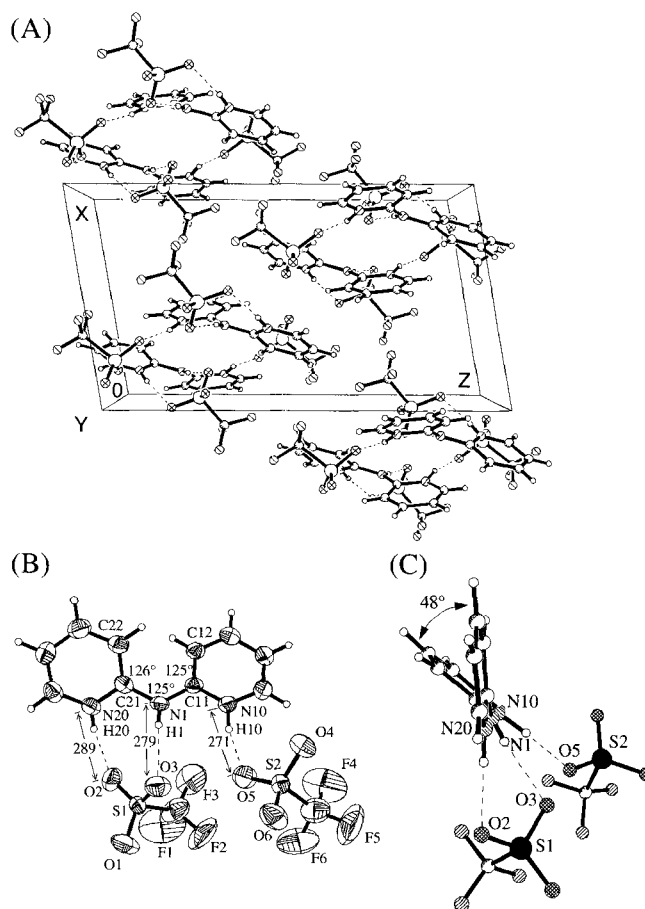
N(1)–C(11)	135.7(3)	N(20)–C(21)	133.5(3)	B(1)–C(31)	164.2(3)
N(1)–C(21)	140.4(3)	N(20)–C(25)	134.7(3)	B(1)–C(51)	164.7(3)
N(10)–C(11)	134.7(3)	N(10)–N(20)	264.3(3)	B(1)–C(41)	164.7(3)
N(10)–C(15)	135.4(3)	B(1)–C(61)	163.5(3)		
C(11)–N(1)–C(21)	129.2(2)	C(21)–N(20)–C(25)	116.8(2)	C(61)–B(1)–C(31)	112.2(2)
C(11)–N(10)–C(15)	121.7(2)	N(20)–C(21)–C(22)	123.6(2)	C(61)–B(1)–C(51)	103.9(2)
N(10)–C(11)–N(1)	119.4(2)	N(20)–C(21)–N(1)	117.4(2)	C(31)–B(1)–C(51)	113.6(2)
N(10)–C(11)–C(12)	119.6(2)	C(22)–C(21)–N(1)	119.0(2)	C(61)–B(1)–C(41)	114.1(2)
N(1)–C(11)–C(12)	121.0(2)	N(20)–C(25)–C(24)	123.3(2)	C(31)–B(1)–C(41)	103.5(2)
C(14)–C(15)–N(10)	120.1(2)	N(10)–H(10)–N(20)	141 (2)	C(51)–B(1)–C(41)	109.8(2)

Die Pyridinringe des protonierten Molekülkations sind durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung  $N^{\oplus}H \cdots N$  mit Abstand  $N \cdots N$  von 264 pm und einem Winkel  $\angle NHN$  von  $141^{\circ}$  verknüpft. Die Aufweitung des Innenwinkels  $\angle C11-N10-C15 = 122^{\circ}$  gegenüber dem des unprotonierten Pyridinringes mit Winkel  $\angle C21-N20-C25 = 117^{\circ}$  bestätigt die Wasserstoff-Position am Stickstoff N10 (Abb. 1: B). Beide Pyridin-Substituenten befinden sich mit Torsionswinkeln um die Bindungen C–N zum Amino-Stickstoff N1 von  $7^{\circ}$  und  $9^{\circ}$  nahezu in der Ebene der zentralen Einheit CNC. Der Interplanarwinkel zwischen beiden Pyridinringen entlang der Bindungsachse N1–H1 beträgt  $170^{\circ}$  (Abb. 1: C), und der zentrale Winkel  $\angle C11-N1-C21 = 129^{\circ}$  ist von  $120^{\circ}$  um  $9^{\circ}$  aufgeweitet. Die Molekülstruktur ist der des Pyrid-2-yl-(2'-pyridinium)keton-Tetraphenylborates (2) [1] ähnlich, dessen protoniertes Molekülkation ebenfalls geknickt ist. Das Tetraphenylborat-Anion (Abb. 1: D) besitzt Standard-Bindungslängen und -Winkel [15].

## II) Di(2-pyridinium)amin-Bis(trifluormethylsulfonat)

Ein zweifach protoniertes Salz entsteht bei Umsetzung von Di(pyrid-2-yl)amin mit zwei Äquivalenten der „Super“-Trifluormethansulfonsäure und kristallisiert aus Trichlormethan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abb. 2: A). Die Molekülonen-Tripel bilden eine Schichtstruktur in der Diagonalfäche zwischen den Achsen OY und XY aus.

Das Molekül-Dikation mit zwei protonierten Pyridin-Substituenten ist mit den beiden Trifluormethansulfonat-Anionen über je eine Wasserstoff-Brücke  $N^{\oplus}H \cdots O$  und zusätzlich mit einem Anion über eine vom Amino-Stickstoff ausgehende Brücke  $N-H \cdots O$  verknüpft (Abb. 2: B). Die Wasserstoffbrücken-Bindung  $N^{\oplus}H \cdots O$  zum einfach gebundenen Trifluormethansulfonsäure-Anion ist mit einem Abstand  $N \cdots O$  von 271 pm (Winkel  $\angle N10-H10-O5 = 164^{\circ}$ ) wesentlich kürzer als diejenige mit 289 pm zum zweiten und zusätzlich vom Amino-Stickstoff ( $N-H \cdots O$ )-überbrückten Molekülanion (Winkel  $\angle N20-H20-O2 = 169^{\circ}$ ). Der Abstand  $N \cdots O$  dieser ungeladenen Brücke  $NH \cdots O$  liegt mit 279 pm (Winkel  $\angle N1-H1-O3 = 178^{\circ}$ ) unerwartet zwischen den Längen der beiden geladenen H-Brücken  $N^{\oplus}H \cdots O$  (Abb. 2: B).



**Abb. 2** Kristallstruktur von 2,2'-Dipyridiniumamin-bis(trifluormethansulfonat) bei 220 K: (A) Elementarzelle (monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ) in Y-Richtung und (B) Molekül-Dikation mit drei Wasserstoffbrücken-Bindungen  $N-H \cdots O$  zu zwei Molekülanionen in Aufsicht (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide mit Numerierung) und (C) in Seitenansicht ( $\odot$ : O,  $\ominus$ : N,  $\bullet$ : S,  $\circ$ : C,  $\circ$ : H).

$O3 = 178^{\circ}$ ) unerwartet zwischen den Längen der beiden geladenen H-Brücken  $N^{\oplus}H \cdots O$  (Abb. 2: B).

Der Interplanarwinkel zwischen den beiden protonierten Pyridin-Ringen des Molekül-Dikations beträgt  $47^{\circ}$  und bewirkt eine „Fächer-artige“ Anordnung der drei

**Tab. 2** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^{\circ}$ ) von Di(2-pyridinium)amin-Bis(trifluormethansulfonat)

N(1)–C(11)	137.0(5)	N(20)–C(21)	135.5(5)	S(1)–O(3)	145.4(3)
N(1)–C(21)	137.3(5)	C(21)–C(22)	139.5(5)	S(1)–C(1)	179.8(6)
N(10)–C(11)	134.5(5)	N(1)–O(3)	278.9(5)	S(2)–O(4)	142.4(3)
N(10)–C(15)	135.4(5)	N(10)–O(5)	271.4(5)	S(2)–O(5)	143.6(3)
C(11)–C(12)	139.3(5)	S(1)–O(1)	140.9(3)	S(2)–O(6)	144.1(3)
N(20)–C(25)	134.8(5)	S(1)–O(2)	144.3(3)	S(2)–C(2)	181.0(6)
C(11)–N(1)–C(21)	124.6(3)	N(20)–C(25)–C(24)	119.7(4)	O(2)–S(1)–C(1)	104.7(3)
C(11)–N(10)–C(15)	121.9(4)	N(1)–H(1)–O(3)	178 (5)	O(3)–S(1)–C(1)	102.8(3)
N(10)–C(11)–N(1)	116.2(3)	N(10)–H(10)–O(5)	164 (5)	O(4)–S(2)–O(5)	114.0(2)
N(10)–C(11)–C(12)	119.0(4)	N(20)–H(20)–O(2)	169 (4)	O(4)–S(2)–O(6)	116.7(2)
N(1)–C(11)–C(12)	124.7(3)			O(5)–S(2)–O(6)	113.9(2)
C(25)–N(20)–C(21)	122.7(4)	O(1)–S(1)–O(2)	119.0(2)	O(4)–S(2)–C(2)	103.9(2)
N(20)–C(21)–N(1)	115.7(3)	O(1)–S(1)–O(3)	113.0(2)	O(5)–S(2)–C(2)	103.2(3)
N(20)–C(21)–C(22)	118.7(4)	O(2)–S(1)–O(3)	110.3(2)	O(6)–S(2)–C(2)	102.8(3)
N(1)–C(21)–C(22)	125.6(3)	O(1)–S(1)–C(1)	105.2(3)		

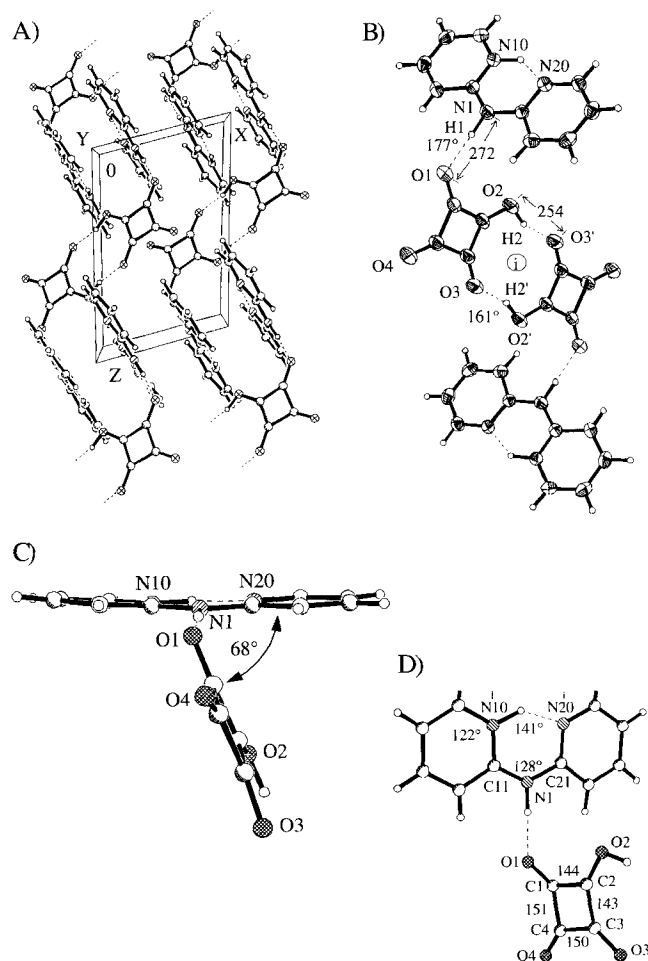
NH-Bindungsvektoren (Abb. 2: C): Die Molekülanionen nehmen gestaffelte Konformationen ein und sind nach den vergrößerten Auslenkungsparametern der Fluor-Positionen (Abb. 2: B) um die Bindungsachse S–O rotations-fehlgeordnet. Beide Innenwinkel  $\angle$  C–N–C der Pyridin-Substituenten werden durch die Protonierung auf  $122^{\circ}$  und  $123^{\circ}$  vergrößert. Der zentrale Winkel  $\angle$  CNC =  $125^{\circ}$  am Amin-Stickstoff ist kleiner als in den einfach protonierten Molekülkationen mit Winkel  $\angle$  CNC =  $129^{\circ}$  und  $128^{\circ}$  (Abb. 1: B und Abb. 3: D). Die beiden benachbarten Winkel  $\angle$  N1–C11–C12 und  $\angle$  N1–C21–C22 sind auf  $125^{\circ}$  sowie  $126^{\circ}$  vergrößert (Abb. 2: B).

Insgesamt bewirkt die Zweifach-Protonierung von Di(pyrid-2-yl)amin durch Trifluorsulfonsäure, bei der zwei H-Brücken N $^{\oplus}$ H $\cdots$ O und eine Brücke NH $\cdots$ O entstehen, beträchtliche Strukturänderungen (Abb. 2 und Tab. 2).

### III) Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Squarat

Die Quadratsäure mit ihrer hohen Acidität ( $pK_A^1 = 1.2$ – $1.7$  und  $pK_A^2 = 3.2$ – $3.5$  [16]) und der außerordentlichen Stabilität ihres Dianions [17] könnte für eine Zweifachprotonierung vorteilhaft sein. Diese Annahme wird durch die Kristallstruktur des Salzes in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  jedoch nicht gestützt (Abb. 3: A). Die Quadratsäure-Monoanionen sind durch ein Wasserstoffbrücken-Paar (O–H $\cdots$ O) $_2$  verknüpft um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet und jeweils über eine H-Brücke N–H $\cdots$ O mit dem Amin-Stickstoff des nur einfach protonierten Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Kations verbunden. Die Ebenen der Molekülkationen und -anionen bilden in z-Richtung stufenartige Schichten aus (Abb. 1: A), und ihr Interplanarwinkel beträgt  $68^{\circ}$  (Abb. 3: C).

Der Amin-Stickstoff des Molekülkations ist mit dem Sauerstoff O1 des Quadratsäure-Monoanions durch eine Wasserstoffbrücke N–H $\cdots$ O mit einem Abstand N $\cdots$ O



**Abb. 3** Kristallstruktur von 2-Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Squarat bei 220 K: (A) Elementarzelle (triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ) in Y-Richtung, (B) inversionssymmetrisches Dimer (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) mit Wasserstoffbrücken-Bindungen N–H $\cdots$ O und O–H $\cdots$ O, (C) Orientierung von Molekülkation zu -anion in Seitenansicht und (D) Aufsicht mit ausgewählten Strukturparametern ( $\bullet$ : O,  $\circ$ : N,  $\circ$ : C,  $\circ$ : H).

**Tab. 3** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^{\circ}$ ) (2-Pyridyl)-(2'-pyridinium)amin-Monosquarat (Strukturdaten des Molekülkations vgl. Tab. 1).

O(2)–O(3)'	253.9 (2)	O(3)–C(3)	124.9(2)	C(1)–C(4)	150.6(2)
O(1)–C(1)	124.1(2)	O(4)–C(4)	121.7(2)	C(2)–C(3)	143.0(2)
O(2)–C(2)	131.9(2)	C(1)–C(2)	143.7(2)	C(3)–C(4)	149.8(2)
N(1)–H(1)–O(1)	177 (2)	O(2)–C(2)–C(3)	135.1(1)	C(2)–C(3)–C(4)	89.2(1)
O(2)–H(02)–O(3)'	161 (2)	O(2)–C(2)–C(1)	131.0(1)	O(4)–C(4)–C(3)	135.9(1)
O(1)–C(1)–C(2)	137.3(1)	C(3)–C(2)–C(1)	93.8(1)	O(4)–C(4)–C(1)	135.7(1)
O(1)–C(1)–C(4)	134.1(1)	O(3)–C(3)–C(2)	136.9(1)	C(3)–C(4)–C(1)	88.4(1)
C(2)–C(1)–C(4)	88.6(1)	O(3)–C(3)–C(4)	133.9(1)		

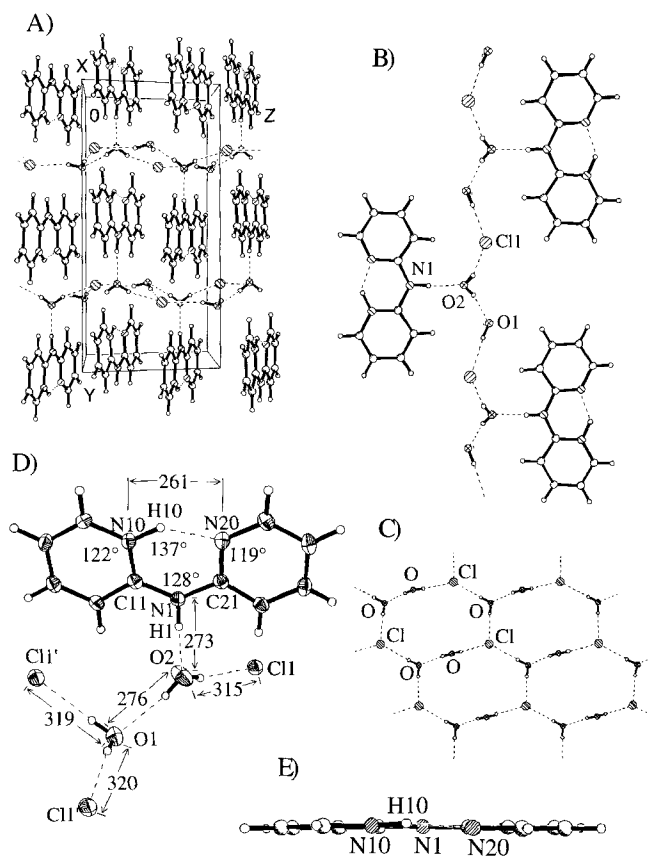
von 272 pm und einem Winkel  $\angle$  NHO von  $177^{\circ}$  verknüpft. Die Quadratsäure-Monoanionen dimerisieren über inversions-äquivalente Wasserstoffbrücken-Paare (O–H...O)<sub>2</sub> mit einem kurzen Abstand von O...O von nur 254 pm (Abb. 3: B, Winkel  $\angle$  OHO =  $161^{\circ}$ ). Wie in Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Tetraphenylborat (Abb. 1) verbindet eine intramolekulare H-Brücke N<sup>+</sup>H...N beide Pyridin-Substituenten im Abstand N...N von 261 pm (Abb. 3: D, Winkel  $\angle$  NHN =  $141^{\circ}$ ). Die Struktur des Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Kations zeigt einen zentralen Winkel  $\angle$  C11–N1–C21 von  $128^{\circ}$  sowie einen Innenwinkel  $\angle$  C11–N10–C21 am protonierten Pyridin-Stickstoff von  $122^{\circ}$ , welche jeweils mit den Strukturdaten des Tetraphenylborat-Salzes übereinstimmen (Tab. 1).

Das Quadratsäure-Monoanion weist am Zentrum C4 Bindungslängen C–C von 150 pm auf, während die restlichen mit 144 pm bei Innenwinkeln  $\angle$  C–C–C zwischen  $88$  bis  $94^{\circ}$  kürzer sind (Abb. 3: D). Die Bindung C–O der O–H-Gruppe ist mit 132 pm deutlich länger als die Bindungen C1–O1 = 124 pm, C3–O3 = 125 pm und C4–O4 = 122 pm.

Insgesamt wird die Kristallisation des einfach protonierten Salzes sowohl durch die intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung N<sup>+</sup>H...N des protonierten Molekülkations als auch durch die intermolekulare H-Brücke N–H...O zwischen Molekülkation und Squarat-Anion begünstigt. Zusätzlich wird das Aggregat, in welchem jeweils zwei Quadratsäure-Monoanionen intermolekular verknüpft sind, durch die kooperativ wirkenden Wasserstoffbrücken O–H...O stabilisiert.

#### IV) Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat

Umsetzung von 2,2'-Dipyridylamin mit HCl in wässriger Lösung ergibt einen Niederschlag, dessen Umkristallisation aus Ethanol Nadeln der monoklinen Raumgruppe Cc mit Z = 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle liefert (Exp. Teil). Die absolute Struktur ließ sich nicht bestimmen. Die Kristallpackung (Abb. 4: A) läßt H-verbrückte Chlorid-Hydrat-Schichten parallel zur x,z-Ebene erkennen.



**Abb. 4** Kristallstruktur von 2-Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat bei 150 K: (A) Elementarzelle (monoklin, Cc, Z = 4) entlang X mit den protonierten Molekülkationen zwischen den parallel zur X, Z-Ebene verlaufenden Chlorid-Hydrat-Schichten, (B) Schnitt durch die Chlorid-Hydrat-Schicht mit den über Brücken N–H...O verknüpften, protonierten Molekülkationen ( $\ominus$  : N,  $\bullet$  : Cl,  $\otimes$  : O,  $\circ$  : C,  $\circ$  : H) mit (D) Aufsicht auf die Chlorid-Hydrat-Schicht, (C) protoniertes Molekülkation in Aufsicht mit Wasserstoffbrücken sowie Numerierung (50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide) und (E) in Seitenansicht.

Die nur einfach protonierten Molekülkationen in den Schichten sind jeweils mit einem Wassermolekül durch eine Wasserstoffbrücke NH...O verknüpft (Abb. 4: B) und zwischen diese eingelagert. Dieses Wassermolekül

**Tab. 4** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -Winkel ( $^{\circ}$ ) von (2-Pyridyl)(2'-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat (Strukturdaten des Moleküllkations vgl. Tab. 1).

N(1)–O(2)	272.5(2)	N(1)–H(1)–O(2)	175 (3)
O(1)–O(2)	275.9(2)	O(1)–H(02B)–O(2)	168 (3)
O(2)–Cl(1)	314.6(2)	O(1)–H(01A)–Cl(1)'	169 (2)
O(1)–Cl(1)'	319.2(2)	O(1)–H(01B)–Cl(1)''	174 (3)
O(1)–Cl(1)''	320.2(2)	O(2)–H(02A)–Cl(1)	164 (2)

(O2)H<sub>2</sub> verbrückt das Chlorid-Anion Cl11 mit dem zweiten kristallographisch unabhängigen Wassermolekül (O1)H<sub>2</sub>, welches seine Wasserstoffe auf zwei symmetrieäquivalente Chlorid-Anionen ausrichtet (Abb. 4: B). Die resultierende Chlorid-Hydrat-Schicht (Abb. 4: D) wird wie ersichtlich durch ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk zusammengehalten.

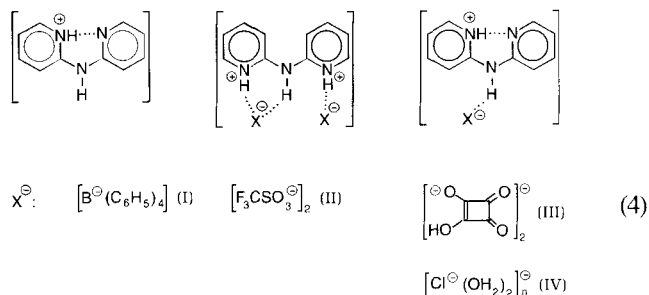
Im Moleküllkation fixiert die intramolekulare Wasserstoffbrücke N<sup>⊕</sup>H...N mit Abstand N...N von 261 pm und einem Brückenwinkel  $\angle$  NHN von 137 $^{\circ}$  den protonierten an den unprotonierten Pyridin-Ring (Abb. 4: C) und ebnet das (Pyrid-2-yl)(2'-pyridinium)amin-Ion ein (Abb. 4: E). Die H-Brücke N1–H1...O2 besitzt einen Abstand N...O von 273 pm und einen Winkel  $\angle$  NHO von 175 $^{\circ}$ ; der Abstand O2(H)...O1 beträgt 276 pm bei einem Winkel OHO von 168 $^{\circ}$ . Die Wasserstoffbrücken-Bindungen ausgehend von O1 zu den Chlorid-Anionen sind mit Abständen O...Cl von 319 pm und 320 pm sowie Winkeln  $\angle$  OHCl von 169 $^{\circ}$  und 174 $^{\circ}$  nahezu identisch (Abb. 4: C).

Die Struktur des protonierten Kations stimmt mit Ausnahme seiner Planarität mit derjenigen im Tetraphenylborat-Salz (Abb. 1: B und C) überein: Der vergrößerte Innenwinkel des protonierten Pyridin-Stickstoffes ermöglicht im Vergleich zu dem am unprotonierten Pyridin-Stickstoff, die Position des Protons zu ermitteln. Der zentrale Winkel  $\angle$  CNC am Amin-Stickstoff beträgt 128 $^{\circ}$  (Abb. 4: C).

Bei der Umsetzung von Di(pyrid-2-yl)amin mit wässriger HCl kristallisiert somit im Gegensatz zum zweifach protonierten Di(pyrid-2-yl)keton [1] das einfach protonierte Chlorid-Dihydrat: Vermutlich sind sowohl die intramolekulare Wasserstoffbrücke N<sup>⊕</sup>H...N als auch die Ausbildung der Chlorid-Hydrat-Schicht über die Brücke N–H...O vom Amino-Stickstoff zu einem Wassermolekül (Abb. 4: B und D) energetisch begünstigt, da ihr Zusammenwirken einen beträchtlichen kooperativen Effekt [7,13,18–20] erwarten läßt.

## Diskussion der Strukturdaten

Die Strukturen von vier (Pyrid-2-yl)(2'-pyridinium)amin-Salzen mit den Anionen Tetraphenylborat (Abb. 1), Squarat (Abb. 2), Trifluormethylsulfonat (Abb. 3) und Chlorid-Hydrat (Abb. 4), stellen drei verschiedenartige Protonierungstypen der Dreistickstoff-Base dar (4).

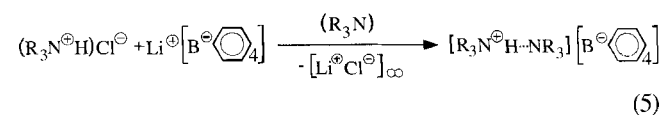


Die teils durch quantenchemische Berechnungen gestützte Diskussion erfolgt vorteilhaft nach steigender Komplexität der Strukturen (3): Einfachprotonierung zum isolierten Kation mit wechselwirkungsfreiem Gegenanion (4: I), Zweifachprotonierung durch eine starke Säure (4: II) und Ausbildung einer zusätzlichen Wasserstoffbrücke NH...X<sup>⊖</sup> der Amin-Gruppe zum dimeren Squarat-Salz (4: III) sowie zum polymeren H-Brücken-Netzwerk des Chlorid-Dihydrates (4: IV). Vorab sei festgestellt, daß nach einer Recherche in der Cambridge Structural Database Kristallstrukturen protonierter (Pyrid-2-yl)(2'-pyridinium)amin-Salze mit intramolekularer H-Brücke N<sup>⊕</sup>H...N bislang unbekannt sind. Für den 1:2-Komplex mit Bis(tetracyanodimethan)-Monoanion [21] ist aus anderen experimentellen Befunden eine intramolekulare Wasserstoffbrücke N<sup>⊕</sup>H...N im Moleküllkation postuliert worden.

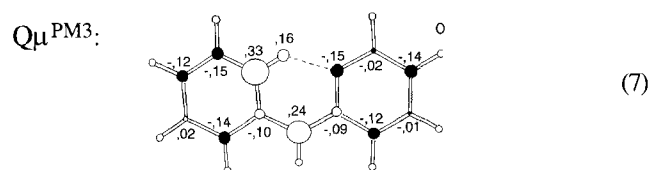
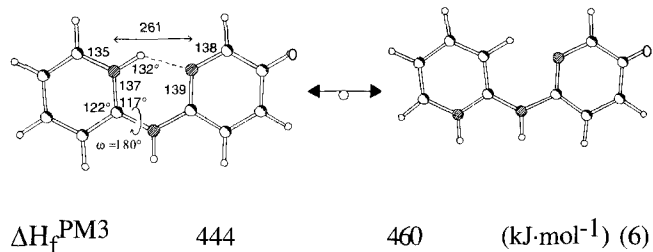
### 1) Die Einfach-Protonierung von (Di(pyrid-2-yl)amin

Ein wechselwirkungsfreies (Pyrid-2-yl)(2'-pyridinium)amin-Kation läßt sich mit Hilfe des „Tetraphenylborat-Tricks“ kristallisieren. Dieser besteht darin, daß ein geeignetes Ammonium-Salz mit einem Alkali-Tetraphenylborat „umgesalzt“ wird und das voluminöse Anion ( $V_m = 323 \times 10^6 \text{ pm}^3$  [22]) unter Normalbedingungen nicht einmal die stärkste Lewisäure (H<sup>⊕</sup>) koordiniert [23]. Es gelingt daher beispielsweise, Ammonium–Amin-Kationen auch mit kleinen Resten R als H-Brücken-Prototypen N<sup>⊕</sup>H...N darzustellen und strukturell zu charakterisieren [24].

Das farblose Tetra(pyrid-2-yl)pyrazin-Dihydrochlorid wird bei Umsalzen mit Lithium-Tetraphenylborat durch zweifache Wasserstoff-Verbrückung (N<sup>⊕</sup>H...N)<sub>2</sub> eingeplant [25]. Weitere Beispiele sind Di(pyrid-2-yl)keton (2: B), Hexamethylmelamin [26] oder 6,7-Dimethyl-2,3-bis(pyrid-2-yl)chinoxalin [27]. In allen Fällen lassen sich die Strukturen der wechselwirkungsfrei kristallisierenden protonierten Moleküllkationen bestimmen.



Das (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Kation (4: I) ist nach Strukturbestimmung (Abb. 1, Tab. 1) nahezu eben, und seine intramolekulare Wasserstoffbrücke weist einen Abstand  $N\cdots N$  von 264 pm und einen Winkel  $\angle NHN$  von  $143^\circ$  auf. Die Stärke der H-Brücke läßt sich quantenchemisch ausgehend von der zusätzlich PM3-optimierten Kristallstruktur (siehe Beschreibung der Versuche) dadurch abschätzen, daß der protonierte Pyridin-Ring um  $\omega = 180^\circ$  gedreht wird (6).

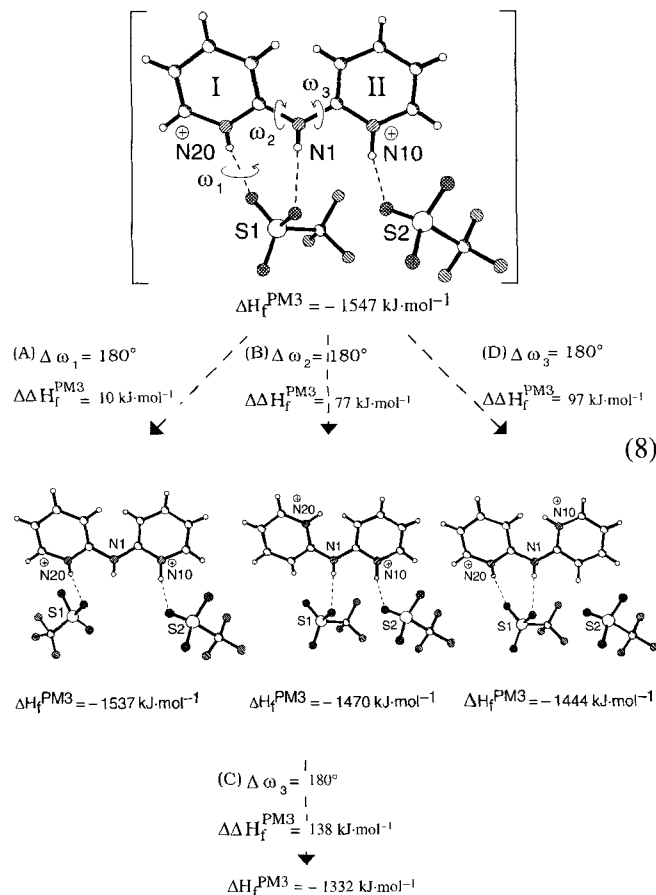


Nach den geometrie-optimierten PM3-Berechnungen, welche mit einem in Richtung der NH-Achse in 600 pm Abstand positionierten Cl<sup>-</sup>-Anion erfolgten, ergibt sich für die gewinkelte intramolekulare Brücke N<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>N eine Enthalpiedifferenz  $\Delta\Delta H_f^{PM3} \sim 15$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Die PM3-Ladungsordnungen  $Q_{\mu}^{PM3}$  (7) weisen erwartungsgemäß die stärkste positive Ladung in der N<sup>⊕</sup>H-Gruppierung sowie ihre Delokalisierung zum Aminstickstoff-Zentrum aus.

## II) Die Zweifach-Protonierung in Di(2-pyridinium)amin-Bis(trifluormethylsulfonat)

Mit der starken Trifluormethylsulfonsäure wird an beiden Pyridin-Stickstoffzentren protoniert (Abb. 2), zusätzlich bilden sich zwei Wasserstoffbrücken N<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>O und eine vom Amin-Stickstoff NH<sup>⋯</sup>O zu drei Trifluormethylsulfonat-O-Zentren aus (Abb. 2: B). Zur Abschätzung der Enthalpiedifferenzen werden ausgehend von den Strukturdaten umfangreiche PM3-Berechnungen unter Drehung eines der beiden Anionen oder der Pyridinium-Ringe (8) durchgeführt.

Drehen des Anions S1 um  $\Delta\omega_1 = 180^\circ$  um die Achse N(20)<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>O (2) löst die zusätzliche Wasserstoffbrücke N(1)H<sup>⋯</sup>O zu einem weiteren O-Zentrum des Triflat-Anions (8: A), und es resultiert als Enthalpie-Differenz



$\Delta\Delta H_f^{PM3} \sim 10$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Mit Annahme vernachlässigbarer sterischer Wechselwirkungen ist das Umklappen des Pyridinium-Ringes I um  $\Delta\omega_2 = 180^\circ$  relativ zur zugehörigen C–N(1)-Achse verknüpft, für welches mit  $\Delta\Delta H_f^{PM3} \sim 77$  kJ·mol<sup>-1</sup> ein für die Wasserstoffbrücke N(20)<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>O möglicherweise zu hoher Betrag berechnet wird; ein gleiches gilt für das Lösen der zusätzlichen Wasserstoffbrücke zum Anion-Stickstoff (8: C,  $\Delta\Delta H_f^{PM3} \sim 138$  kJ·mol<sup>-1</sup>). Drehen des Pyridinium-Ringes II um  $\omega = 180^\circ$  bezüglich der anderen N(1)–C-Achse liefert ebenfalls eine unerwartet große Differenz  $\Delta\Delta H_f^{PM3} \sim 97$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Nach den Strukturdaten (Abb. 2: B) ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Wasserstoffbrücke N(10)<sup>⊕</sup>H(10)<sup>⋯</sup>O(5) mit einem Abstand N<sup>⋯</sup>O von 271 pm um 18 pm (!) kürzer ist als N(20)<sup>⊕</sup>H(20)<sup>⋯</sup>O(2); die ungeladene Aminstickstoff-H-Brücke N(1)H(1)<sup>⋯</sup>O(3) liegt mit 279 pm Entfernung N<sup>⋯</sup>O dazwischen.

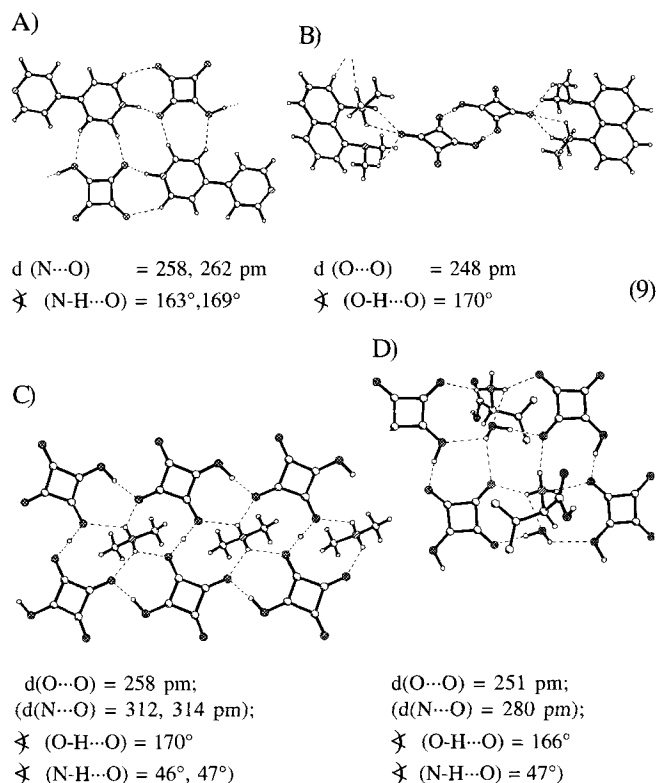
Aus den Enthalpiedifferenzen  $\Delta\Delta H_f^{PM3}$  (8), welche sich offensichtlich mit den Strukturdaten korrelieren lassen, ergibt sich zusammenfassend: Die ungeladene H-Brücke NH<sup>⋯</sup>O des Amin-Stickstoffes ist mit etwa 10 kJ·mol<sup>-1</sup> erwartungsgemäß wesentlich schwächer als die beiden geladenen N<sup>⊕</sup>H<sup>⋯</sup>O, von denen die 271 pm kurze zum H-Brücken-Netzwerk mit etwa 97 kJ·mol<sup>-1</sup> –

wiederum erwartet – stärker beiträgt als die 289 pm lange mit  $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ihr Unterschied von  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  würde einem kooperativen Effekt von rund 25% entsprechen, welcher beispielsweise dem ab initio-berechneten für ein dimeres aci-Diphenylnitromethan [19] vergleichbar ist.

### (III und IV) Zusätzliche Anion-Wasserstoffbrücken

Zwei der vorgestellten (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Salze lassen in ihren Strukturen außer der intramolekularen  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücke zwischen den Pyridin-Ringen weitere Wasserstoffbrücken erkennen: Das Squarat-Salz ist dimer (Abb. 3: B), und das Chlorid-Dihydrat (Abb. 4: A bis D) bildet ein polymeres Netzwerk aus. Für beide soll durch Vergleich mit literaturbekannten analogen Strukturen belegt werden, daß es sich um häufig anzutreffende „normale“ Packungen in Kristallen mit Molekülen handelt, welche geeignete Wasserstoffbrücken-Donator- und -Akzeptor-Zentren aufweisen.

Für Metallkation-freie Hydrogensquarat-Salze liefert eine kürzliche Recherche in der Cambridge Structural Database Einträge für isolierte Squarat-Anionen wie in 4,4'-Bipyridinium-squarat [28] (9: A), für Anionen-Dimere wie in 1,8-Di-(dimethylamino)-naphthalin-hydrogensquarat [29] (9: B), für Anion-Polymerstränge wie in Dimethylammonium-hydrogen-bis-(hydrogensquarat) [30] (9: C) oder für zusätzlich eingebautes Hydratwasser wie in (*R*)-(-)-1-Phenylglycinium-hydrogensquarat-Monohydrat [31] (9: D, ohne Phenylringe).



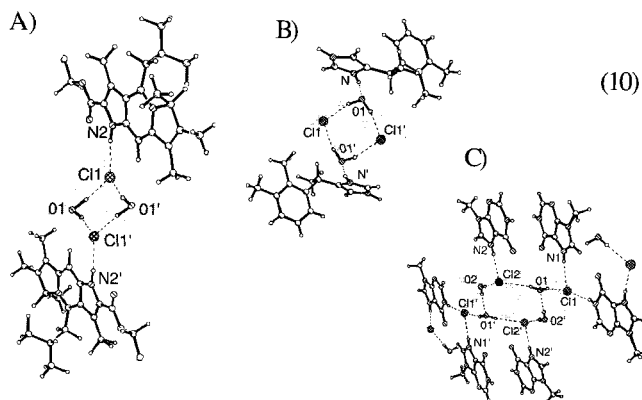
Die Wasserstoffbrücken  $\text{OH}\cdots\text{O}$  sind mit Abständen um 250 pm am kürzesten (9: B, C und D), gefolgt von solchen an N-Zentren  $\text{NH}\cdots\text{O}$  mit etwa 260 pm (9: A), wobei stark von der Linearität abweichende Winkel ( $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) diese teils um mehrere pm verlängern (9: C und D). Im dimeren (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Squarat (Abb. 3: B) ist die zusätzliche H-Brücke vom Amin-Zentrum zu einem formal negativ geladenen O-Zentrum des Squarates 270 pm lang ( $\sphericalangle \text{NHO} 177^\circ$ ) und daher wie die im Bis(trifluormethylsulfonat) mit 279 pm (Abb. 2: B) als durchschnittlich einzustufen. Das H-Brücken-Paar  $(\text{OH}\cdots\text{O})_2$  zwischen den Squarat-Anionen ist mit einem Abstand  $\text{O}\cdots\text{O}$  von 254 pm ( $\text{OHO} 161^\circ$ ) markanter ausgeprägt.

Di(pyrid-2-yl)amin bildet mit Tetraphenylborat als lipophil umhülltem und daher nicht protonierbarem Anion unter Einebnung der Pyridin-Substituenten eine sehr kurze intramolekulare ( $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$ )-Brücke aus. In Gegenwart protonierbarer Anionen bilden sich zusätzliche Wasserstoffbrücken aus (Abb. 2 und 3) und mit Chlorid-Anionen als vorzüglichen H-Brücken-Akzeptoren sogar ein dreidimensionales H-Brücken-Netzwerk (Abb. 4).

Allgemein ist Wasser in Kristallen zahlreicher Aminosäuren, Peptide und Nucleotide ein unerläßlicher Bestandteil; Protein-Kristalle können sich ohne Wasser nicht bilden [7]. Der Einbau von Wasser in organische Molekülkristalle wird insbesondere durch energetisch vorteilhafte Wasserstoffbrücken-Bindungen begünstigt, und die entstehenden Wasserstoffbrücken-Netzwerke können Kristalle erheblich stabilisieren [7]. In diesen wirken vor allen Chlorid-Anionen  $\text{Cl}^\ominus$  als starke Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und Wassermoleküle oft gleichzeitig als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und -Donatoren. Die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten sollen hier an drei der einfachsten Chlorid-Hydrate vorgestellt werden (10): Im 6*H*-Pyrrolo-[3,2-*f*]indolizin-Derivat [32] (10: A) ist das Dichlorid-Dihydrat mit Brücken  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{Cl}^\ominus$  zwischen zwei Heterocyclen fixiert, im 2,3-Di(methylphenyl)ethyl-1*H*-imidazol-Chlorid-Hydrat [33] (10: B) dagegen über Brücken  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{O}$ . Das 9-Methylhypoxanthinium-Chlorid-Hydrat [34] (10: C) ist als Beispiel für ein cyclisches Trichlorid-Trihydrat ausgewählt worden; der Sechsering  $(\text{Cl}^\ominus\text{OH}_2)_3$  ist wiederum über  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{Cl}^\ominus$ -Brücken im organischen Hohlraum aufgehängt.

Die Cambridge Structural Database enthält eine Vielzahl analoger Strukturen. Ihre Rationalisierung gelingt teilweise nach einer Theorie der Ionen-Solvatation [35, 36], nach der zwei Chlorid-Anionen in wäßriger Lösung ihre Coulomb-Abstoßung in Assoziaten  $\text{Cl}^\ominus\cdots\text{HOH}\cdots\text{Cl}^\ominus$  erheblich erniedrigen sollten. Quantenchemische Berechnungen [37] stützen diese Annahme ausgehend von den Strukturen aus der Cambridge Structural Database [37] mit mittleren Abständen  $\text{Cl}^\ominus\cdots\text{Cl}^\ominus$  unter 600 pm.





Die meisten der CSD-registrierten Chlorid-Hydrate enthalten Wasserstoffbrücken (O)H...Cl<sup>⊖</sup>, N<sup>⊕</sup>H...Cl<sup>⊖</sup> und N<sup>⊕</sup>H...O(H) mit Abständen O...Cl<sup>⊖</sup> zwischen 310 bis 325 pm und Abständen N...Cl<sup>⊖</sup> zwischen 315–332 pm. Bislang sind „insel-artige“ Chlorid-Hydrate der Zusammensetzung [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] oder [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] veröffentlicht worden sowie zahlreiche unendliche Ketten, Bänder, Schichten oder Netzwerke der Stöchiometrie [(Cl<sup>⊖</sup>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>∞</sub>, [(Cl<sup>⊖</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub>, [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> oder [(Cl<sup>⊖</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>.

Im Kristall von (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat (Abb. 4) bilden sich Schichten, in denen Wasser-Dimere durch Chlorid-Anionen verknüpft und über Brücken >NH...OH<sub>2</sub> an den Amin-Zentren der Heterocyclen aufgehängt sind.

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Kristallstrukturen protonierter Dipyridylamin-Salze demonstrieren erneut [1, 18, 20, 24–26] den Einfluß der Anionen auf das Wasserstoffbrücken-Muster: Im einfach protonierten (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Salz mit intramolekularer Wasserstoffbrücke N<sup>⊕</sup>H...N verhindert das unter den Reaktionsbedingungen unprotonierbare und voluminöse Tetrphenylborat-Anion zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen. Die Supersäure Trifluormethansulfonsäure protoniert Di(pyrid-2-yl)amin zweifach und bildet bei Kristallisation drei Wasserstoffbrücken N–H...O aus. Quadratsäure protoniert Di(pyrid-2-yl)amin nur einfach, jedoch wird das entstehende Squadrat-Monoanion im Kristall durch kooperative Wasserstoffbrücken (O–H...O)<sub>2</sub> unter Dimerisierung stabilisiert. Der effektive H-Brücken-Akzeptor Chlorid-Anion führt bei Protonierung von Di(pyrid-2-yl)amin mit wäßriger HCl zu zweidimensionalen Cl<sup>⊖</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-Schichten, welche über H-Brücken >NH...OH<sub>2</sub> an den Amin-Zentren der gestapelten (Pyrid-2-yl)(2-pyridinium)amin-Heterocyclen befestigt sind. PM3-Berechnungen erlauben eine Enthalpie-Abschätzung sowohl für die intramolekulare N<sup>⊕</sup>H...N-Brücke

als auch des kooperativen Effektes bei Zweifachprotonierung.

In einer Zeit, in der Selbsterkennungs- und Selbstorganisationsphänomenen verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet wird [38–41], sind Kristallisationen desselben heterocyclischen Molekülkations mit verschiedenartigen Anionen unter unterschiedlichen Bedingungen von Interesse: Sie können Details des der Kristallisation vorgelegten Netzwerkes aus Gleichgewichten [42] – hier solche der Protonierung, der Ionen-Assoziation oder Solvataion – aufzeigen. Insbesondere die Mehrfach-Wasserstoffbrücken-Koordinationen starker H-Brückenakzeptoren wie Cl<sup>⊖</sup>-Anionen beeindrucken als Selbstorganisations-Prototypen durch ihre Vielfalt und sollten daher verstärkt untersucht werden.

Unsere Untersuchungen sind vom Land Hessen, der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert worden.

## Beschreibung der Versuche

*Di(pyrid-2-yl)amin* (Fluka: 43650 wird aus Aceton umkristallisiert. *Fp.* (monoklin) 96 °C.

*Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Tetrphenylborat*

1,5 g (9 mmol) Di(pyrid-2-yl)amin (Fluka: 43650), 3,5 g (10 mmol) Natrium-Tetrphenylborat und 10 ml konz. Essigsäure werden unter Rühren in 150 ml Isopropanol gelöst. Der nach 1 h Rühren bei RT gebildete farblose Niederschlag wird abfiltriert und aus Isopropanol umkristallisiert; *Fp.* 185 °C.

*Einkristall-Züchtung:* 150 mg Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Tetrphenylborat werden in 5 ml Isopropanol gelöst. In *n*-Hexan-Atmosphäre kristallisieren nach 2 d farblose Prismen.

*Kristallstrukturbestimmung:* Kristallformat 0,50 × 0,30 × 0,15 mm. C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>B (M.W. = 491,44 g mol<sup>-1</sup>). *a* = 931,6(5) pm, *b* = 1447,1(6) pm, *c* = 1959,8(7) pm, α = γ = 90°, β = 91,02(2)°, *V* = 2641,6 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub>: 1,239 g cm<sup>-3</sup> (RT), μ(Cu-Kα) = 0,07 mm<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P21/n (Int. Tables Nr. 14). SIEMENS/STOE-AEDII-4-Kreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4890 Reflexe im Bereich 3° < 2θ < 52°, davon 4479 unabhängige mit *I* > 2σ(*I*), Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) und (SHELXL93), *N* = 4479, *N<sub>p</sub>* = 352, *R* = 0,0410, *wR2* = 0,1026, *w* = 1/[σ<sup>2</sup>(*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup>) + (0,0552 · *P*)<sup>2</sup> + 0,4264 · *P*] mit *P* = (Max(*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup>, 0) + 2 · *F<sub>c</sub>*<sup>2</sup>) / 3. Restelektronendichte: max. 0,30 e/Å<sup>3</sup>, min. –0,25 e/Å<sup>3</sup>. GOOF = 1,055, Die C-, N- und B-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

*Di(2-pyridinium)amin-Bis(trifluormethylsulfonat)*

1 g (6 mmol) Di(pyrid-2-yl)amin wird in 30 ml Chloroform unter Rühren mit zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure kurz zum Sieden erhitzt und der bei Abdestillieren des Lösungsmittels ausgefallene Feststoff bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet; *Fp.* 140 °C.

**Einkristall-Züchtung:** Aus einer gesättigten Lösung von Di(2-pyridinium)amin-Bis(tetrafluormethansulfonat) in Essigsäureethylester kristallisieren nach 2 d in Argon-Atmosphäre farblose Nadeln.

**Kristallstrukturbestimmung:** Kristallformat  $0,62 \times 0,48 \times 0,36$  mm.  $C_{12}H_{11}N_3O_6S_2F_6$  (M.W. = 471,36 g mol<sup>-1</sup>).  $a = 979,7(2)$  pm,  $b = 1104,6(1)$  pm,  $c = 1741,9(3)$  pm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,76(1)^\circ$ ,  $V = 1857,8(8) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}$ : 1,685 g cm<sup>-3</sup> (RT),  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 0,38$  mm<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Int. Tables Nr. 14). SIEMENS P4 4-Kreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3620 Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , davon 2359 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) und (SHELXL93),  $N = 2359$ ,  $N_p = 274$ ,  $R = 0,0594$ ,  $wR2 = 0,1490$ ,  $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0762 \cdot P)^2 + 2,7184 \cdot P]$  mit  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 \cdot \text{Fc}^2)/3$ . Restelektronendichte: max.  $0,54$  e/Å<sup>3</sup>, min.  $-0,36$  e/Å<sup>3</sup>, GOOF = 1,0032. Die C-, N-, S-, O- und F-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

#### Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Squarat

2 g (12 mmol) Di(pyrid-2-yl)amin in 200 ml Isopropanol werden mit 1,4 g (12 mmol) Quadratsäure (Aldrich: 23,104-5) versetzt, und die Suspension wird 6 h Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren unumgesetzter Quadratsäure kristallisiert aus dem Filtrat beim Abkühlen ein farbloses Pulver mit dem Schmelzpunkt 235 °C.

**Einkristall-Züchtung:** 20 mg Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Monosquarat werden in 10 ml Isopropanol in der Siedehitze gelöst, und nach Abkühlen der Lösung kristallisieren in *n*-Hexan-Atmosphäre nach 5 d farblose Prismen.

**Kristallstrukturbestimmung:** Kristallformat  $0,53 \times 0,38 \times 0,30$  mm.  $C_{14}H_{11}N_3O_4$  (M.W. = 285,26 g mol<sup>-1</sup>).  $a = 685,4(2)$  pm,  $b = 911,2(2)$  pm,  $c = 1128,6(2)$  pm,  $\alpha = 110,68(1)^\circ$ ,  $\beta = 102,33(2)^\circ$ ,  $\gamma = 94,92(1)^\circ$ ,  $V = 634,1 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}$ : 1,494 g cm<sup>-3</sup> (RT),  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 0,11$  mm<sup>-1</sup>, triklin, Raumgruppe P 1, (Int. Tables Nr. 2). SIEMENS/STOE-AEDII-4-Kreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 2909 Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ , davon 2450 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) und (SHELXL93),  $N = 2450$ ,  $N_p = 203$ ,  $R = 0,0377$ ,  $wR2 = 0,1041$ ,  $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0585 \cdot P)^2 + 0,1552 \cdot P]$  mit  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 \cdot \text{Fc}^2)/3$ . Restelektronendichte: max.  $0,28$  e/Å<sup>3</sup>, min.  $-0,18$  e/Å<sup>3</sup>, GOOF = 1,065. Die C-, N- und O-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

#### Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat

5 g (29 mmol) Di(pyrid-2-yl)amin und 5 ml (58 mmol) konz. HCl werden in 40 ml Ethanol 0,5 h zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Abkühlen der entstandenen gelben Lösung auf 20 °C bildet sich ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag, welcher abfiltriert und getrocknet wird; *Fp.* 182 °C.

**Einkristall-Züchtung:** Aus einer Lösung von 100 mg Pyrid-2-yl(2'-pyridinium)amin-Chlorid-Dihydrat in 5 ml Ethanol kristallisieren nach 3 d Eindiffusion von *n*-Hexan farblose Nadeln.

**Kristallstrukturbestimmung:** Kristallformat  $0,50 \times 0,34 \times 0,30$  mm.  $C_{10}H_{14}N_3O_2Cl$  (M.W. = 243,69 g mol<sup>-1</sup>).  $a = 952,3(2)$  pm,  $b = 1577,3(3)$  pm,  $c = 797,3(2)$  pm,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 106,09(2)^\circ$ ,  $V = 1150,7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}$ : 1,407 g cm<sup>-3</sup> (RT),  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 0,32$  mm<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe Cc (Int. Tables Nr. 9). SIEMENS/STOE AEDII-4-Kreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3409 Reflexe im Bereich  $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$ , davon 1869 unabhängige mit  $I > 2\sigma(I)$ , Strukturaufklärung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS) und (SHELXL93),  $N = 1869$ ,  $N_p = 170$ ,  $R = 0,0249$ ,  $wR2 = 0,0690$ ,  $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0500 \cdot P)^2 + 0,2647 \cdot P]$  mit  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 \cdot \text{Fc}^2)/3$ . Restelektronendichte: max.  $0,21$  e/Å<sup>3</sup>, min.  $-0,21$  e/Å<sup>3</sup>, GOOF = 1,039. Die C-, N-, O- und Cl-Lagen wurden anisotrop, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

PM3-Berechnungen [43] sind mit der Programmversion MO-PAC 6.0/QCPE Nr. 455 auf einer VAX 11/750 durchgeführt worden.

#### Literatur

- [1] 135. Mitt.: H. Bock, T. T. H. Van, H. Schödel, R. Dienelt, Liebigs Ann. **1998**, 585
- [2] A. E. Tschitschibabin, O. A. Zeide, Zh. Rus. Khim. Ova. **1914**, 46, 1216
- [3] A. N. Frolov, A. V. El'tsov, A. I. Ponyaev, Zh. Obshch. Khim. **1988**, 58, 1685
- [4] G. G. Hillebrand, D. L. Bisett, J. Soc. Cosmet. Chem. **1993**, 44, 129
- [5] H. Bock, H. Schödel, T. Vaupel, Z. Naturforsch. B **1997**, 52, 515
- [6] N. A. Lagutkin, N. I. Mitin, M. M. Zubairov, V. A. Dorokhov, B. M. Mikhailov, Pharm. Chem. J. **1982**, 464
- [7] G. A. Jeffrey, W. Saenger, 'Hydrogen Bonding in Biological Structures', Springer-Verlag, Berlin 1991
- [8] H. Schödel, C. Näther, H. Bock, F. Butenschön, Acta Crystallogr. Sect. B **1996**, 52, 842
- [9] H. Bock, H. Schödel, C. Näther, F. Butenschön, Helv. Chim. Acta **1997**, 80, 593
- [10] J. E. Johnson, R. A. Jacobson, Acta Crystallogr. Sect. B **1973**, 29, 1669
- [11] G. J. Pyrka, A. A. Pinkerton, Acta Crystallogr. Sect. C **1992**, 48, 91
- [12] J. Bernstein, 'Conformational Polymorphism', in 'Organic Solid State Chemistry', Hrsg. G. R. Desiraju, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 471
- [13] G. R. Desiraju, 'Crystal Engineering, the Design of Organic Solids', Material Science Monographs 54, Elsevier, Amsterdam 1989
- [14] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, T. H. Van, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Vgl. Structure Correlation (Eds. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz), Volume 2, VCH Verlag, Weinheim 1994, Appendix A.
- [16] E. Patton, R. West, J. Phys. Chem. **1970**, 74, 2512
- [17] Aihara, J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 1633
- [18] H. Bock, W. Seitz, Z. Havlas, J. W. Bats, Angew. Chem. **1992**, 105, 410; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1993**, 32, 411
- [19] H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, Angew. Chem. **1993**, 105, 1826; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1993**, 32, 1758
- [20] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, Angew. Chem. **1996**, 108, 2382; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1995**,

- 35, 2244
- [21] H. Strzelecka, J. Rivory, S. Flandrois, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *69*, 167
- [22] D. M. P. Mingos, A. L. Rohl, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3769
- [23] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927
- [24] H. Bock, T. Vaupel, H. Schödel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 26
- [25] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 299
- [26] H. Bock, T. T. H. Van, H. Schödel, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 525
- [27] H. Bock, T. T. H. Van, H. Schödel, M. Sievert, *Monatsh.* **1998**, 129
- [28] M. T. Reetz, S. Hoger, K. Harms, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 181
- [29] J. A. Kanters, A. Schouten, J. Kroon, E. Grech, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 807
- [30] Y. Wang, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1974**, 925
- [31] O. Angelova, R. Petrova, V. Radomirska, T. Kolev, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2218
- [32] L. G. Kuz'mina, Yu. T. Struchkov, A. F. Mironov, T. V. Abramenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 2354
- [33] U. Turpeinen, H. Ruotsalainen, R. Pekkonen, L. H. J. Lajunen, A. Karjalainen, *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 537
- [34] Belanger-Gariepy, A. L. Beauchamp, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 1165
- [35] B. M. Pettitt, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5836
- [36] L. X. Dang, B. M. Pettitt, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6560 sowie *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5531
- [37] J. Gao, S. Boudon, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9610
- [38] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Weinheim 1995
- [39] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 11. Vols. (Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac Nicol, F. Vögtle), Pergamon Press, Oxford 1996
- [40] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddard, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 10, 393
- [41] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Stauffer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1352 und H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Hermann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1355
- [42] 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.* **1992**, *104*, 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550
- [43] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Drs. h.c. Hans Bock  
Institut für Anorganische Chemie  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Marie-Curie-Str. 11  
D-60439 Frankfurt am Main  
FAX: 069/798-29188  
E-Mail: bock@www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de