

## *Kurze Mitteilung*

# Kristallstruktur von Morpholinium- 2,3-dicyano-hydrochinolat [1]

H. Schödel, W. Seitz, H. Bock\* und J. W. Bats

Chemische Institute der J.-W.-Goethe Universität, D-60439 Frankfurt/Main, Germany

Crystal Structure of Morpholinium-2,3-dicyano-hydroquinolate [1] (Short Comm.)

**Summary.** On deprotonation of 2,3-dicyano-*p*-hydroquinone by morpholine, a network of hydrogen bonds is formed in which the chains of hydroquinone monoanions are connected by strong  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{O}$  and by weak  $\text{N}^{\oplus}\text{H}\cdots\text{N}$  bonds *via* the morpholinium nitrogens.

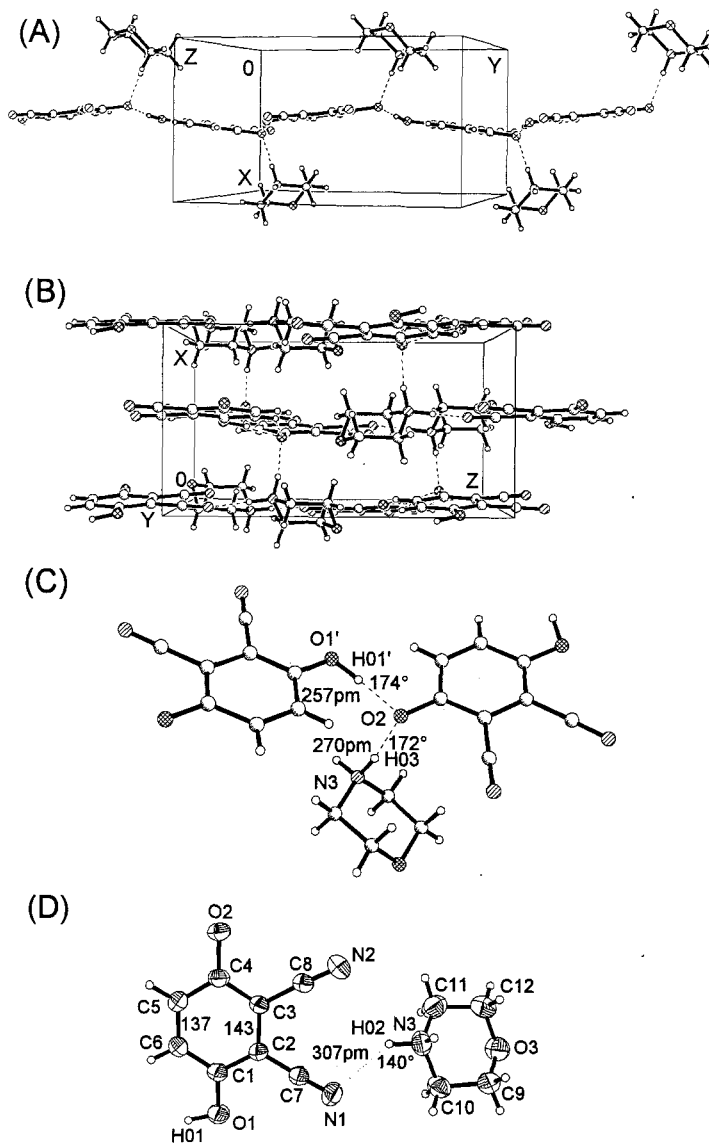
**Keywords.** Crystal structure determination; Hydroquinone; Multiple hydrogen bonding.

## Einleitung

Cyano-substituierte Hydrochinone sind Synthesezwischenprodukte zu den entsprechenden *p*-Benzochinonen, welche sich als Akzeptorkomponenten in Komplexen mit geeigneten Donatoren bewähren [2] und sich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in ihren Festkörperstrukturen auszeichnen [3]. So kristallisiert 2,3,5,6-Tetracyanohydrochinon, dessen *p*-Benzochinon der bislang stärkste in neutraler Form isolierte  $\pi$ -Akzeptor ist [4], mit der kürzesten bekannten  $\text{OH}\cdots\text{NC}$ -Brücke ( $d_{\text{O}\cdots\text{N}} = 277$  pm [3]). Die herausragende und auf der Bildung des energetisch günstigen Dianions beruhende Acidität des vierfach cyano-substituierten Biphenols ermöglicht die Protonierung von Morpholin unter Bildung eines Dimorpholiniumsalzes, welches ein Netzwerk verzweigter Wasserstoffbrücken zwischen Hydrochinon-Dianion-Sauerstoffen und den Morpholinium-Stickstoffen enthält [3]. Das weniger acide 2,3-Dicyanohydrochinon wird durch Morpholin in methanolischer Lösung nur an einer der beiden O–H-Gruppen deprotoniert. Die Kristallstruktur des erhaltenenen Morpholinium-2,3-dicyanohydrochinolats wird hier vorgestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur der Titelverbindung, welche durch  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}^{\ominus}$  verbrückte Ketten zwischen den einfach deprotonierten Hydrochinolatanionen entlang der  $2_1$ -Schraubenachse in der kristallographischen  $y$ -Richtung gekennzeichnet ist (Abb. 1: A und B), enthält drei verschiedenartige Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abb. 1.** Details der Kristallstruktur von Morpholinium-2,3-dicyano-hydrochinolat: (A) O-H...<sup>⊖</sup> verbrückte Anion-Ketten mit den angelagerten Morpholiniumkationen; (B) <sup>⊕</sup>N-H...O<sup>⊖</sup>-verbrückte Schichten in der y, x-Ebene; (C) H-Brücken-Verzweigung am anionischen Sauerstoff O2; (D) schwache Wechselwirkungen <sup>⊕</sup>N-H...N mit Numerierung der asymmetrischen Einheit und Auslenkungsparametern mit 50% iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit (⊗ = O; ⊙ = N; ○ = C)

- i) Die Hydroxylfunktion eines Molekülanions richtet eine H-Brücke mit einem Abstand OH...O<sup>⊖</sup> von 256.9(4) pm und einem Winkel OHO von 174(3)° auf den deprotonierten Sauerstoff des benachbarten Anions, so daß eine zickzackförmige Kette mit einem Interplanarwinkel von 14.6° zwischen den Ringebenen benachbarter Moleküle entsteht (Abb. 1: C).
- ii) Eine <sup>⊕</sup>N-H...O<sup>⊖</sup> - Bindung von 267.9(5) pm Länge und einem Winkel NHO von 172(2)° verbrückt den protonierten Stickstoff des Morpholins mit dem anionischen Sauerstoff des Hydrochinons (Abb. 1: C).

- iii) Eine schwache Wechselwirkung mit einem Abstand  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  von 307.0(5) pm und unter einem Winkel  $\text{NHN}$  von  $140(2)^\circ$  ist zwischen der  $(\text{H})^\oplus\text{N}-\text{H}$ -Gruppe des protonierten Morpholins und einem Nitrilstickstoff zu erkennen (Abb. 1: D).

Das resultierende Wasserstoffbrückennetzwerk wird zusätzlich wie folgt kommentiert: Ketten  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^\ominus$ -verbrückter Anionen finden sich in zahlreichen literaturbekannten [2–4] Kristallstrukturen einfach deprotonierter, cyano- substituierter Hydrochinone. In diesen sind jedoch häufig die beiden Sauerstoffe infolge eines Inversionszentrum in der Sechsringmitte kristallographisch äquivalent, so daß entgegen dem hier vorgelegten Bericht exakte Aussagen über die H-Brückengeometrie offen bleiben müssen. Die  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^\ominus$ -Brücke mit dem 257 pm langem  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand liegt im Bereich zwischen 245 und 260 pm, der den stärkeren Wechselwirkungen entspricht [5]. Die Bindungslänge  $\text{O}-\text{H}$  von 100(3) pm paßt in die literaturbekannte Korrelation mit dem zugehörigen  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand [6]. Die Kopf/Schwanz-Anordnung der Hydrochinolat-Anionen führt zu Ketten mit Morpholiniumkationen als Zwischengliedern. Beide beteiligten H-Brücken sind mit Knick-Winkeln  $\varphi(\text{C}-\text{O}^\ominus\cdots\text{O}) = 114^\circ$  und  $\varphi(\text{C}-\text{O}^\ominus\cdots\text{N}) = 118^\circ$  weitgehend auf die O2-Elektronenpaare des Hydrochinon-H-Akzeptors ausgerichtet (Abb. 1: C). Die zweite Morpholin- $^\oplus\text{NH}$ -Bindung ermöglicht die zusätzliche schwache Wechselwirkung mit einem der Nitrilstickstoffe und damit die Verknüpfung der Hydrochinolatanion/Morpholiniumkation-Stränge zu Schichten parallel der kristallographischen  $y, z$ -Ebene, welche ihrerseits durch  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^\ominus$ -Brücken zusammengehalten werden (Abb. 1: B). In Richtung der  $x$ -Achse sind Morpholiniumkationen und 2,3-Dicyanhydrochinolatanionen jeweils in getrennten Stapeln gepackt.

Die Molekülstrukturdaten (Tabelle 1) belegen eine deutliche Verzerrung des Sechsringes. Die C2-C3-Bindung zwischen den cyanosubstituierten Kohlenstoffen ist mit 142.5(2) pm deutlich länger als die gegenüberliegende zwischen C5 und C6 (136.8(3) pm). Der, *ipso*'-Winkel  $\sphericalangle\text{C3}-\text{C4}-\text{C5}$  des innerhalb der Standardabweichung völlig planaren Hydrochinonanions wird durch den Elektronendonatoreffekt des  $\text{O}^\ominus$ -Substituenten auf  $116.9(3)^\circ$  verringert [7]. Das Morpholingerüst besitzt die übliche Sesselkonformation.

Die Ausbildung der starken  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^\ominus$ -Brückenbindung bestätigt die literaturbekannte Regel zur energetischen Bevorzugung der H-Brücke zwischen dem stärksten Protonendonator und dem stärksten Protonenakzeptor [8]. Hierauf beruht auch die unterschiedliche Kristallstruktur des zweifachen Morpholiniumsalses des 2,3,5,6-Tetracyanohydrochinondianions [3], in welcher die anionischen Sauerstoffe jeweils oberhalb und unterhalb der Molekülebene durch Morpholinium- $^\oplus\text{NH}_2$ -Einheiten verbrückt sind. Das hieraus resultierende H-Brückenmuster wäre zwar auch zu dem anionischen Sauerstoff der Titelverbindung vorstellbar, wird jedoch wegen der energetisch bevorzugten, starken  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^\ominus$ -Brücke nicht realisiert.

## Experimentelles

[Morpholinium] $^\oplus$ -[2,3-Dicyanohydrochinon] $^\ominus$

Zu 5 g (31 mmol) 2,3-Dicyanohydrochinon in 10 ml Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 0.55 ml (62 mmol) Morpholin in 5 ml wasserfreiem Diethylether getropft und die rotbraun gefärbte

**Tabelle 1.** Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)

2,3-Dicyanohydrochinonanion			
O(1)–C(1)	134.3(2)	O(1)–C(1)–C(2)	119.0(2)
O(2)–C(4)	131.8(2)	O(1)–C(1)–C(6)	123.2(2)
N(1)–C(7)	113.9(2)	C(2)–C(1)–C(6)	117.8(2)
N(2)–C(8)	113.9(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120.5(2)
C(1)–C(2)	138.8(2)	C(1)–C(2)–C(7)	120.3(1)
C(1)–C(6)	139.5(2)	C(3)–C(2)–C(7)	119.2(1)
C(2)–C(3)	142.5(2)	C(4)–C(3)–C(2)	121.5(2)
C(2)–C(7)	143.2(2)	C(4)–C(3)–C(8)	120.0(1)
C(3)–C(4)	139.4(2)	C(2)–C(3)–C(8)	118.5(1)
C(3)–C(8)	143.6(2)	O(2)–C(4)–C(3)	122.1(2)
C(4)–C(5)	141.1(2)	O(2)–C(4)–C(5)	121.8(2)
C(5)–C(6)	136.8(3)	C(3)–C(4)–C(5)	116.2(1)
		C(6)–C(5)–C(4)	122.4(2)
		C(5)–C(6)–C(1)	121.6(2)
		N(1)–C(7)–C(2)	178.1(2)
		N(2)–C(8)–C(3)	178.0(2)
Morpholiniumkation			
O(3)–C(9)	142.1(3)	O(9)–O(3)–C(12)	109.9(2)
O(3)–C(12)	142.6(3)	C(11)–N(3)–C(10)	111.5(2)
N(3)–C(11)	148.6(3)	O(3)–C(9)–C(10)	111.4(2)
N(3)–C(10)	148.9(3)	N(3)–C(10)–C(9)	108.8(2)
C(9)–C(10)	149.4(3)	N(3)–C(11)–C(12)	109.5(2)
C(11)–C(12)	149.4(3)	O(3)–C(12)–C(11)	110.9(2)

Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach Versetzen mit weiteren 20 ml Diethylether kristallisieren innerhalb von 2 d zunächst 2.26 g (29.3%) braune Quader von [Morpholinium]<sup>⊕</sup>-[2,3-Dicyanohydrochinon]<sup>⊖</sup> mit Schmp. 170° (Zers.). Ber.: 58.28% C, 5.3% H; gef.: 58.74% C, 5.13% H; IR-Spektrum (KBr): 3220 cm<sup>-1</sup> (s) O–H, 2240 cm<sup>-1</sup> (s) C≡N, 1620 cm<sup>-1</sup> (m) C=C, 1050 cm<sup>-1</sup> (m) C–O–C. Einen Tag nach deren Isolierung erhält man 1.24 g (14.3%) rote Nadeln von 2,5-Di-N-morpholin-*p*-benzochinon [9] mit Schmp. 248 °C (Zers. Lit. [10]: 250 °C). Ber.: 60.4% C, 6.52% H; gef. 60.93% C, 6.67% H; IR-Spektrum (KBr): 3040 cm<sup>-1</sup> (m) C=C–H; 2840 cm<sup>-1</sup> (m) CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>; 1630 cm<sup>-1</sup> (s) C=O; 1560 cm<sup>-1</sup> (s) C=C [11].

#### Kristallstrukturbestimmung

Ein brauner, transparenter Einkristall (Abmessungen 0.88 × 0.55 × 0.45 mm<sup>3</sup>) wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 1.5418) bei RT vermessen. Zellkonstanten: a = 716.5(1) pm, b = 1280.7(1) pm, c = 1305.1(1) pm, V = 1197.6(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Z = 4, ρ<sub>calc</sub> = 1.371. Es wurden 4911 Reflexe im Bereich 10° ≤ 2θ ≤ 140° registriert; davon wurden 1325 unabhängige und 1320 mit I > 2σ(I) zur Verfeinerung verwendet. Eine L<sub>p</sub>-Korrektur und eine empirische Absorptionskorrektur (μ = 0.84 mm<sup>-1</sup>) über psi-Scan mit 6 Reflexen wurde durchgeführt. Äquivalente Reflexe

**Tabelle 2.** Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ )

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
O(1)	5035(3)	1355(1)	3555(1)	59(1)
O(2)	4072(2)	5615(1)	3212(1)	45(1)
N(1)	4748(4)	2180(2)	6123(1)	62(1)
N(2)	4245(4)	5161(1)	5921(1)	62(1)
C(1)	4810(3)	2390(1)	3452(1)	40(1)
C(2)	4636(3)	3000(1)	4326(1)	35(1)
C(3)	4396(2)	4101(1)	4246(1)	34(1)
C(4)	4306(3)	4598(1)	3297(1)	37(1)
C(5)	4499(3)	3949(1)	2428(1)	44(1)
C(6)	4739(3)	2892(1)	2504(1)	45(1)
C(7)	4703(3)	2528(1)	5321(1)	42(1)
C(8)	4297(3)	4705(1)	5172(1)	41(1)
O(3)	-1041(2)	6425(1)	4949(1)	57(1)
N(3)	586(3)	6347(1)	2983(1)	52(1)
C(9)	425(3)	7119(2)	4677(2)	51(1)
C(10)	417(3)	7348(1)	3555(2)	51(1)
C(11)	-864(4)	5584(2)	3304(2)	60(1)
C(12)	-794(3)	5450(2)	4441(2)	55(1)
H(01)	5299(46)	1069(23)	2857(22)	85(9)
H(02)	443(43)	6468(21)	2263(22)	78(8)
H(03)	1813(46)	6085(23)	3131(20)	81(9)

Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

wurden gemittelt ( $R_{\text{int}} = 0.011$ ). Die Strukturlösung erfolgte in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) durch direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-86 [12]. Die C-, N- und O-Lagen wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, O-H- und N-H-Positionen wurden der Fourier-Differenz-Synthese entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Die restlichen Wasserstoffe wurden ideal positioniert ( $d_{\text{C-H(Phenyl)}} = 93 \text{ pm}$ ,  $d_{\text{C-H(Methylen)}} = 97 \text{ pm}$ ) und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung von 164 Parametern erfolgte basierend auf  $F^2$  mit dem Programm SHELXL-93 [13] und dem Wichtungsschema  $1/[\sigma^2(F_{\text{O}^2}) + (0.0566 \cdot P)^2 + 0.1566 \cdot P]$  mit  $P = (\text{Max}(F_{\text{O}^2}, 0) + 2 \cdot F_{\text{C}^2})/3$ ,  $RI = 0.0349$ ,  $wR2 = 0.0896$ ,  $S = 1.093$ ,  $\Delta\rho: 0.23/-0.15 \text{ e/\AA}^3$ . Die absolute Struktur ließ sich nicht bestimmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59207, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem Land Hessen und der *A. Messer-Stiftung* gefördert.

## Literatur

- [1] 84. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen. 83. Mitteilung: Näther C, John A, Bock H (1995) Acta Cryst C51 (zur Publikation eingereicht)
- [2] Bock, H (1994) Mol Cryst Liq Cryst **240**: 155
- [3] Bock, H, Seitz W, Havlas Z, Bats JW (1993) Angew Chem **105**: 410; Angew Chem Int Ed Engl **32**: 411
- [4] Vazquez C, Calabrese JC, Dixon DA, Miller JS (1993) J Org Chem **58**: 65
- [5] Hibbert F, Emsley J (1990) Adv Phys Org Chem **26**: 255
- [6] Ichikawa M (1978) Acta Cryst **B34**: 2074
- [7] Bock H, Ruppert K, Näther C, Havlas Z, Herrmann H-F, Arad C, Göbel I, John A, Meuret J, Nick S, Rauschenbach A, Seitz W, Vaupel T, Solouki B (1992) Angew Chem **104**: 564; Angew Chem Int Ed Engl **31**: 550
- [8] Etter MC (1990) Acc Chem Res **23**: 120
- [9] Bock H, Nick S, Seitz W, Näther C, Bats JW (1995) B Naturforsch B (zur Publikation eingereicht)
- [10] Seitz W (1995) Dissertation Universität Frankfurt, Bundesrepublik Deutschland
- [11] Henry RA, Dehn WM (1952) J Am Chem Soc **74**: 278
- [12] Sheldrick GM (1986) SHELXS-86. Programm für die Lösung von Kristallstrukturen. Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland
- [13] Sheldrick GM (1993) SHELXL-93. Programm für die Verfeinerung von Kristallstrukturdaten. Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

*Received March 23, 1995. Accepted July 25, 1995*