

Kristallstrukturen von 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat und -dihydrochlorid: Von einer intramolekularen Wasserstoffbrücke bei Einfachprotonierung zu einem intermolekularen Netzwerk bei Zweifachprotonierung

Hans Bock*, Tran T. H. Van, Holger Schödel und Mark Sievert

Chemische Institute der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, D-60439 Frankfurt/Main, Germany

Crystal Structures of 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline-tetraphenylborate and -dihydrochloride: From an Intramolecular Hydrogen Bridge upon Single Protonation to an Intermolecular Network upon Twofold Protonation

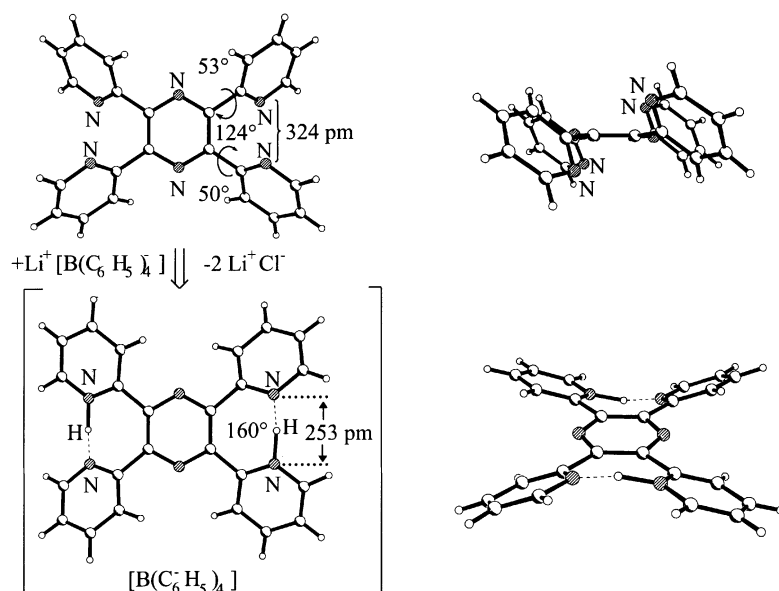
Summary. 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline presents another example for structural distortions upon protonation and for the dominating influence of the anion on the crystal packing: An intramolecular hydrogen bridge forms upon monoprotection and with the sterically wrapped tetraphenylborate anion, whereas upon diprotection in concentrated HCl a dichloride dihydrate with an intermolecular H-bridge network crystallizes.

Keywords. Mono- and diprotected bis(2-pyridyl)quinoxaline salts; Structure determination.

Einleitung

Tetra(2-pyridyl)pyrazin wurde erstmals 1959 synthetisiert [2]; seine Einkristallstruktur ist 1992 bestimmt worden [3, 4] (Abb. 1A). Hiernach sind die vier Pyridylringe um 50° und 53° derart aus der Pyrazinringebene gedreht, daß ortho-ständige Ringe der Überlappung ihrer raumerfüllenden N-Elektronenpaare ausweichen können. Der resultierende Abstand $N \cdots N$ beträgt 324 pm und liegt damit außerhalb der *van der Waals*-Radiensumme zweier N-Zentren von $2r_N^{\text{vdW}} = 2 \times 150 = 300$ pm [5]. Die Verdrillung aller vier Pyridinsubstituenten legt zugleich nahe, daß in Tetra(2-pyridyl)pyrazin mit der Zusammenstzung $C_{24}H_{16}N_6$ und daher $3N-6 = 3 \times 46-6 = 132$ Freiheitsgraden jene vier der Pyridinringrotation erwartungsgemäß [6] die geringsten Aktivierungsenergien aufweisen.

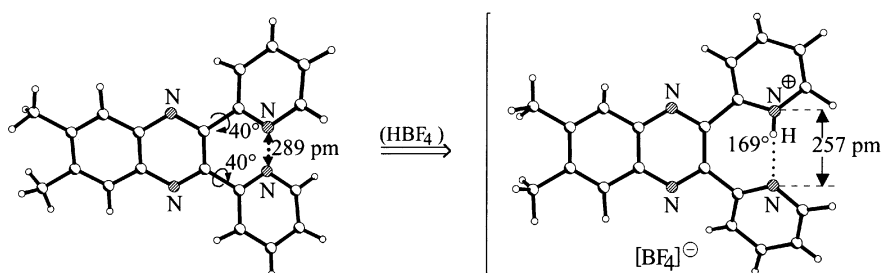
* Corresponding author



Schema 1

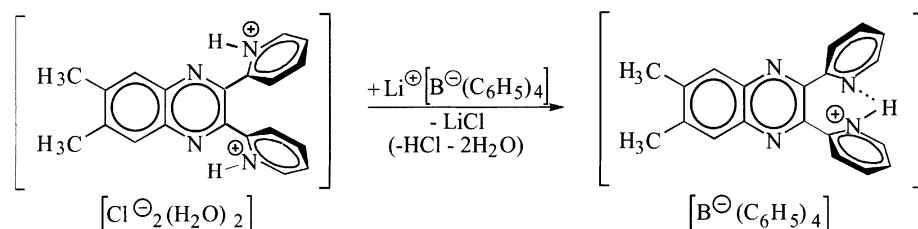
Protonierung in Gegenwart des inerten Anions $[B^-(C_6H_5)_4]$ führt zu weitgehender Einebnung des Molekülgerüsts [3, 4] und einer hierdurch hervorgerufenen Gelbfärbung. Ursache sind zwei außergewöhnlich kurze, nahezu symmetrische Wasserstoffbrücken zwischen den N-Elektronenpaaren der jeweils *ortho*-ständigen Pyridinringe (Schema 1), deren N···N-Abstände von nur 254 pm die Summe der *van der Waals* – Radien, $2r_N^{vdW} = 2 \times 150 = 300$ pm [5] um 15% unterschreiten.

Literaturbekannt ist auch, daß sich 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridyl)-chinoxalin [7] mit HBF_4 in Butanol als Mono(tetrafluorborat) kristallisieren läßt, dessen Strukturbestimmung [8] eine um etwa 5 pm längere Wasserstoffbrücke $N^+(H) \cdots N$ ergibt (Schema 2).



Schema 2

Zahlreiche weitere organische Moleküle wie 2,3-*Bis*(2-pyridyl)chinoxalin [8] oder 2,3-*Bis*(2-pyridyl)pyrazin [9] enthalten benachbarte 2-Pyridylsubstituenten. Hier wird am Beispiel von 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridyl)chinoxalin die Anion-abhängigkeit der Kristallisation von Salzen infolge Ausbildung unterschiedlicher



Schema 3

Wasserstoffbrücken [10–13] untersucht, welche mit dem unter den gewählten Bedingungen nicht protonierbaren Tetraphenylboratanion zu einem Molekülkation mit intramolekularer Wasserstoffbrücke [3, 4, 10, 11, 14, 15] (Schemata 1 und 3) führt.

Es wird über Kristallisation und Strukturbestimmung der Titelverbindungen berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

6,7-Dimethyl-2-(2-pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat

Umsalzen des Di(chlorid)-Salzes mit Lithiumtetraphenylborat (Schema 2) in Isopropanol liefert das gelbe Mono(tetraphenylborat)-Salz von 6,7-Dimethyl(2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin (vgl. Experimentelles). Einkristalle lassen sich durch Eindiffusion eines 1:1-Gemisches von *n*-Hexan/Essigester in die Acetonitrillösung des Tetraphenylboratsalzes als gelbe Rauten züchten.

Die Strukturbestimmung des Tetraphenylboratsalzes ergibt eine trikline Elementarzelle ($P\bar{1}$) mit $Z=2$ Formeleinheiten (Abb. 1A). Die einfach protonierten Molekülkationen sind paarweise und mit einem mittleren Abstand von 328 pm zwischen den Chinoxalineinheiten in Richtung der kristallographischen X-Achse gestapelt und werden durch die dazwischen eingelagerten Tetraphenylboratanionen voneinander getrennt.

Die Molekülstruktur des 6,7-Dimethyl-2-(pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-Kations weist eine ungewöhnlich kurze Wasserstoffbrücke $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{N}$ zwischen den beiden Pyridin-N-Zentren auf, welche nach einer CSD-Recherche [3] mit einem Abstand $\text{N}\cdots\text{N}$ von nur 252 pm bei einem Winkel $\text{N}-(\text{H})\cdots\text{N}$ von 163° zu den stärksten H-Brücken dieses Typs gehört (Abb. 1B und 1C). Die unabhängig verfeinerte Position des Brückenwasserstoffes (Abb. 1B; H_2O) belegt mit den angenäherten Abständen N^+-H von 119 pm und $\text{N}\cdots\text{H}$ von 136 pm seine Verschiebung in Richtung des Akzeptorzentrums N10, d.h. die Tendenz zur Ausbildung einer symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung. In der literaturbekannten, jedoch durch Fehlordnung beeinträchtigten Kristallstruktur von 6,7-Dimethyl-2-(2-pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetrafluoroborat [8] (Schema 2) ist die analoge Wasserstoffbrücke $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{N}$ bei einem vergleichbaren Winkel von 169° mit einem Abstand $\text{N}\cdots\text{N}$ von 257 pm deutlich länger.

Im Molekülkation ist das Chinoxalingerüst planar. Die ebenfalls planaren Pyridinsubstituenten sind durch Rotation um ihre C-C-Bindungen zum Heterocyclus aus dessen Ebene gegenseitig ausgeleitet: Der protonierte Pyridinring um

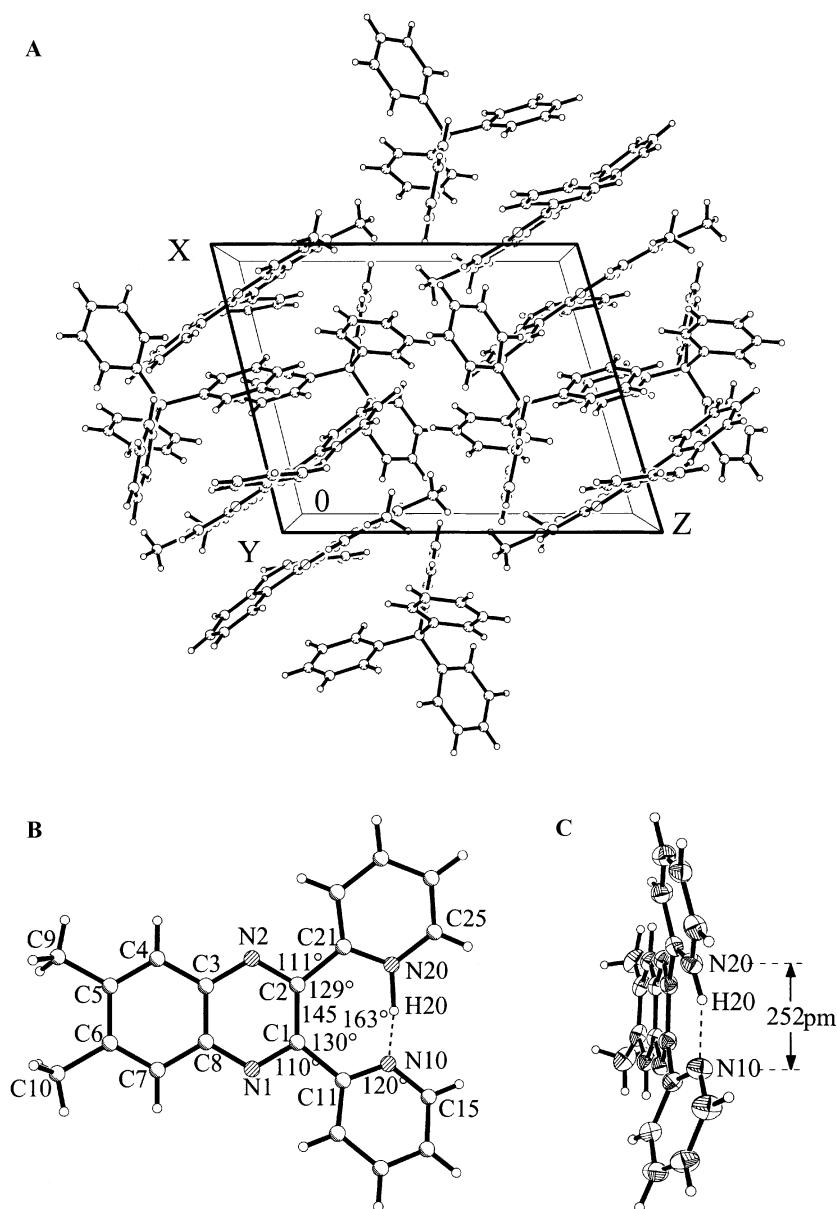
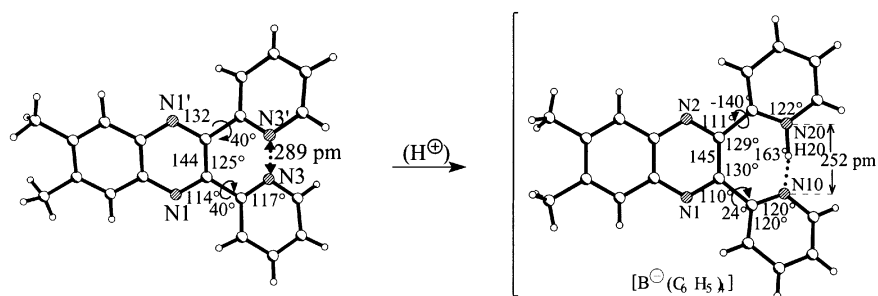


Abb. 1. Kristallstruktur von 6,7-Dimethyl-2-(pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat bei 150 K; A: Elementarzelle (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$) in Y-Richtung; B: Molekülkationstruktur ($\odot=N$, $\circ=C$, $\circ=H$) mit Zentrenummerierung sowie ausgewählten Strukturdaten; C: Seitenansicht mit 50% thermischen Ellipsoiden.

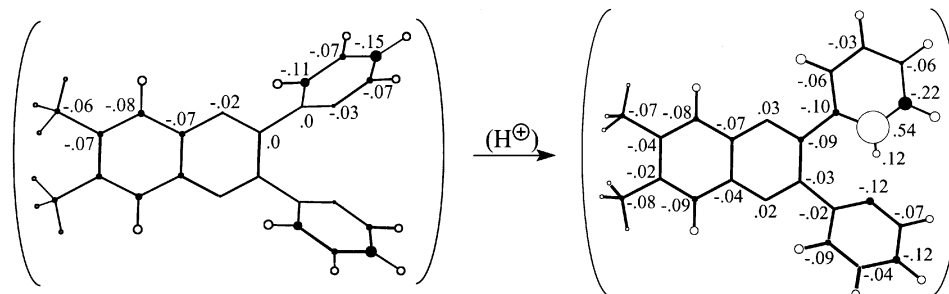
14° und der unprotonierte um -24° . Der Abstand $N(10)\cdots N(20)$ zwischen den Pyridinringen (Abb. 2B) wird durch die auf 145 pm verlängerte Bindung C1-C2 zwischen ihren Chinoxalin-Substitutionszentren und die auf 129° sowie 130° aufgeweiteten Winkel C1-C2-C21 und C2-C1-C11 soweit vergrößert, daß sich die intramolekulare H-Brücke als Siebenring ausbilden kann. Die restlichen Strukturdaten (Tabelle 1) liegen innerhalb von Standardbereichen.



Schema 4

Ein Kristallstrukturvergleich mit der Neutralverbindung [7] (Schema 4) verdeutlicht die durch Protonierung bewirkten Strukturveränderungen: So werden die Außenwinkel CCC an den Chinoxalinringzentren C1 und C2 um etwa 5° (!) aufgeweitet und die Diederwinkel $\omega(\text{NC-CN})$ von jeweils 40° auf 14° sowie 24° verringert.

Die Protonierung eines Pyridinstickstoffes in 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)-chinoxalin ändert die mit dem PM3-SCF-Verfahren berechnete Ladungsdichteverteilung Q_μ^{PM3} im Dimethylchinoxalinsystem nur geringfügig.



Schema 5

Demgegenüber werden die Pyridinsubstituenten wesentlich stärker gestört: Wie ersichtlich (Schema 5), ist die positive Ladung überwiegend am protonierten N-Zentrum lokalisiert, wodurch die benachbarten Kohlenstoffe zwangsläufig negativ polarisiert werden. Im unprotonierten Pyridinring wird negative Ladungsdichte vor allem am Stickstoff und den hierzu β -ständigen Ring-C-Zentren vorausgesagt.

6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridinium)chinoxalin-dichlorid-dihydrat

Zur Darstellung wird 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin mit konzentrierter Salzsäure in Ethanol umgesetzt (siehe Experimentelles). Die Umkristallisation des Dichloridsalzes erfolgt vorteilhaft aus Ethanol durch Überschichten mit einem 1:1-Gemisch von *n*-Hexan/Essigester; es wachsen hellgelbe Prismen.

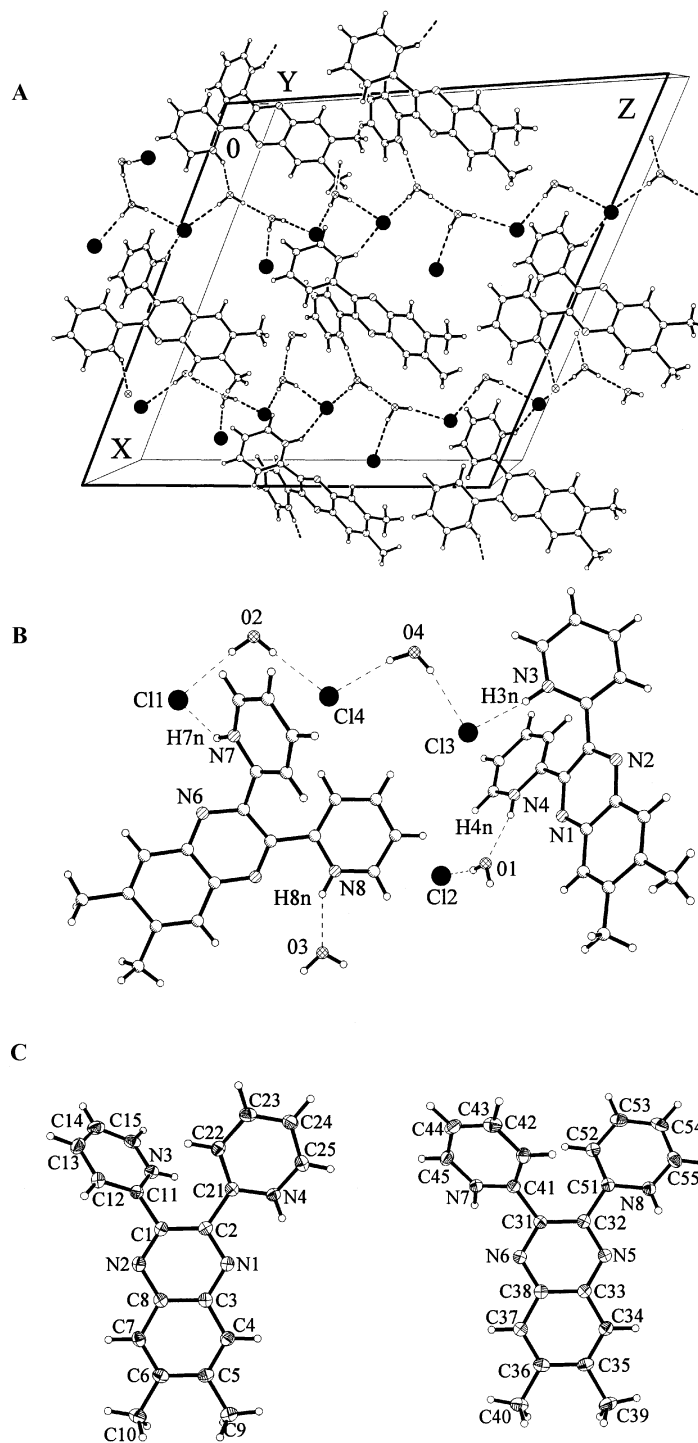
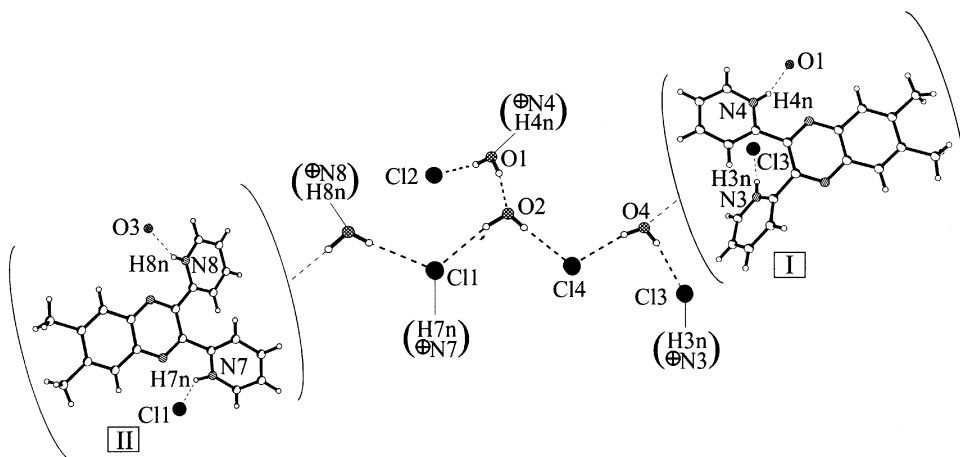


Abb. 2. Kristallstruktur von 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridinium)chinoxalin-dichlorid-dihydrat bei 150 K; A: Elementarzelle (monoklin, Raumgruppe Cc, Z=8) entlang Y-Richtung; B: Ausschnitt aus dem Wasserstoffbrücken-Netzwerk (● = Cl, ⊗ = O, ⊕ = N, ○ = C, o = H) und C: die beiden unabhängigen Molekülkationen (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrennumerierung

Die Kristallstrukturbestimmung von 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridinium)chinoxalin-dichlorid-dihydrat läßt eine asymmetrische Einheit mit zwei Formeleinheiten erkennen, welche in der monoklinen (Cc), C-zentrierten Elementarzelle insgesamt achtmal enthalten ist (Abb. 2A). Die absolute Struktur der in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisierenden Verbindung konnte nicht bestimmt werden. Durch die Schichten der zweifach protonierten 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridinium)chinoxalin-Moleküldikationen zieht sich ein Wasserstoffbrückennetzwerk aus Chloridanionen und Wassermolekülen; diese sind durch Kontakte $\text{O-H}\cdots\text{Cl}^-$ sowie $\text{OH}\cdots\text{O}$ miteinander verbunden und an den Heterocyclen durch Wasserstoffbrücken $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ sowie $\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O}$ fixiert.

Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk (Abb. 2A und 2B) läßt sich wie folgt kennzeichnen: Der Ausschnitt (Schema 6), welcher einem Tetrachloridtetrahydrat entspricht ($\bullet = \text{Cl}$, $\otimes = \text{O}$, $\oplus = \text{N}$, $\circ = \text{C}$, $\circ = \text{H}$) ist an zwei Chinoxalindikationen **I** und **II** mit je zwei H-Brücken $^+\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$ (\cdots) sowie $^+\text{N-H}\cdots\text{O}$ ($- - -$) befestigt und enthält sechs Kontakte $\text{O-H}\cdots\text{Cl}^-$ (\cdots) sowie 3 Kontakte $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ($- - -$).



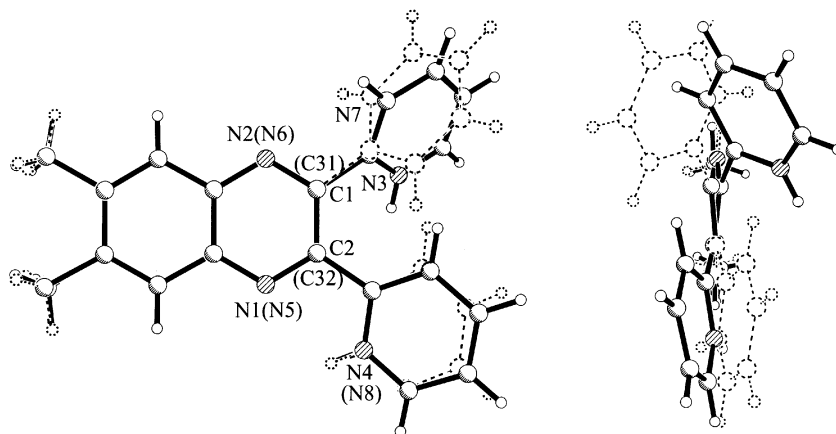
Schema 6

Die ins Auge fallende unendliche und teils verzweigte Kette aus Chloridanionen und Wasserstoffbrücken-Ketten zeigt zwei charakteristische Untereinheiten: Drei Cl^- , die durch zwei HOH gewinkelt verknüpft werden (Schema 6: $\text{Cl}(1)^-\cdots\text{HO}(2)\text{H}\cdots\text{Cl}(4)^-\cdots\text{HO}(4)\text{H}\cdots\text{Cl}(3)^-$), und drei Verzweigungen mit Dihydratwasserstoffbrücken (Schema 6: $\text{Cl}(2)^-\cdots\text{HO}(1)\text{H}\cdots\text{HO}(2)\text{H}\cdots\text{Cl}(4)^-$ oder $\text{Cl}(1)^-$ sowie analog $\text{Cl}(1)^-\cdots\text{HO}(3)\text{H}\cdots(\text{HOH}\cdots\text{Cl}^-)$ oder $\text{Cl}(4)^-\cdots\text{HO}(4)\text{H}\cdots(\text{HOH}\cdots\text{Cl}^-)$) als weiterführenden Kettenglieder. Die Abstände in den verschiedenartigen Wasserstoffbrücken (Tabelle 2) betragen für $(\text{N}^+\text{H}\cdots\text{O})$ 269 ± 2 pm, für $(\text{N}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-)$ 305 ± 3 pm und für $\text{OH}\cdots\text{Cl}^-$ zwischen 301 und 327 pm.

Hinzuweisen ist darauf, daß die 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridinium)chinoxalindikationen (Schema 6: **I** und **II**) mit ihren beiden protonierten Pyridinstickstoffen jeweils zwei verschiedene Chloridhydrat-Ketten unter Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerkes verknüpfen (Abb. 2A und 2B); das

Dikation **I** verbindet die Ketten in Y-Richtung und das Dikation **II** verbrückt in der X, Z-Ebene (Abb. 2A).

Die beiden kristallographisch unabhängigen 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridinium)-chinoxalin-Dikationen weisen weitgehend übereinstimmende Bindungslängen und Bindungswinkel auf (Tabelle 2). Sie unterscheiden sich dagegen in der Verdrillung der 2-Pyridin-Substituenten relativ zum Molekülgerüst (Schema 7: **I**: —, **II**: - - -), für welche der vermutlich packungsbedingte Enthalpieunterschied literaturbekannt gering ist [6].



Schema 7

Die Pyridiniumringe an C2 in **I** und an C32 in **II** sind mit -18° und $+18^\circ$ jeweils nur geringfügig aus der idealisierten Ebene des 6,7-Dimethyl-chinoxalin-Gerüsts gedreht (Schema 7), und die Bindungen N-H sind vergleichbar angeordnet. Die beiden anderen Pyridiniumringe sind mit 46° und -51° deutlich stärker verdrillt, und die N-H-Bindungen zeigen in entgegengesetzte Halbräume des Dikations.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit 6,7-Dimethyl-2,3-*bis*(2-pyridyl)chinoxalin als ausgewählter Modellverbindung ist es durch Variation der Protonierungsbedingungen erneut [2, 11, 15] gelungen, aus wässrigen Lösungen Salze mit verschiedenartigen Wasserstoffbrücken zu kristallisieren. Mit Tetraphenylborat als lipophil umhülltem und daher nicht protonierbarem Anion bildet sich unter Einebnung der Pyridinsubstituenten eine außergewöhnlich kurze intramolekulare ($N^+H \cdots N$)-Brücke. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht dagegen unter zweifacher Protonierung ein Dichlorid-Dihydrat mit dreidimensionalem H-Brücken-Netzwerk. Die Kombination beider sich ergänzender Methoden liefert vielfältige Informationen.

Wasser ist in Kristallen zahlreicher Aminosäuren, Peptide und Nucleotide ein unerlässlicher Bestandteil; Proteinkristalle können sich ohne Wasser nicht bilden [16]. Der Einbau von Wasser in organische Molekülkristalle wird insbesondere durch eine Ausbildung energetisch vorteilhafter Wasserstoffbrückenbindungen

begünstigt; hierbei entstehende Wasserstoffbrückennetzwerke können Kristalle erheblich stabilisieren [16]. Insbesondere wirken Halogenidanionen und vor allem das Chloridanion Cl^- als starke Wasserstoffbrückenakzeptoren, welche bis zu vierfach koordiniert werden können [16]. Das Wassermolekül wirkt oft gleichzeitig als Wasserstoffbrückenakzeptor und -donator. Nach einer Theorie der Ionensolvatation [17–19] sollten zwei Chloridanionen in wässriger Lösung ihre *Coulomb*-Abstoßung in Assoziaten der Form $\text{Cl}^- \cdots \text{HOH} \cdots \text{Cl}^-$ erheblich erniedrigen. Quantenchemische Berechnungen [20] stützen diese Annahme ausgehend von Strukturen aus der Cambridge Structural Database [21] mit mittleren Abständen $\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}^-$ unter 600 pm. Die meisten der CSD-registrierten Chloridhydrate enthalten Wasserstoffbrücken $(\text{H})\text{O} \cdots \text{Cl}^-$, $^+\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}^-$ und $^+\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}(\text{H})$ mit Abständen $\text{O} \cdots \text{Cl}^-$ zwischen 310 bis 325 pm und Abständen $^+\text{N} \cdots \text{Cl}^-$ zwischen 315 bis 332 pm. Bislang sind “inselartige” Chloridhydrate der Zusammensetzung $[(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[(\text{Cl}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ oder $[(\text{Cl}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ veröffentlicht worden sowie zahlreiche unendliche Ketten, Bänder, Schichten oder Netzwerke der Stöchiometrie $[(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})]_\infty$, $[(\text{Cl}^-)(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$, $[(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ oder $[(\text{Cl}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$.

Die Wasserstoffbrückennetzwerke um starke H-Brückenakzeptoren wie Cl^- beeindrucken als Selbstorganisationsprototypen durch ihre Vielfalt und sollten daher verstärkt untersucht werden. Trotz ihres beträchtlichen Kristallstabilisierungsbeitrages lassen sich die Chloridhydrat-Netzwerke – wie hier an der Ausbildung einer extrem kurzen intramolekularen Brücke $^+\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ im Tetraphenylborat (Schema 3) aufgezeigt – unter geeigneten Reaktionsbedingungen wieder auflösen.

Experimentelles

6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin

Das Handelsprodukt (Janssen 15.532.12) hat einen Schmelzpunkt von nur 191–193°C und wurde daher aus Ethanol umkristallisiert. Hierbei resultieren hellbraune Quader, Fp. = 197–198°C.

6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin-Dichlorid-Dihydrat

220 mg 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin werden in 20 ml heißem Ethanol gelöst, 20 ml ethanolische 0.2 N HCl zugegeben und 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Rückstand, der bei 10^{-2} mbar getrocknet wird und zwischen 190–191°C schmilzt. Das Chloridsalz spaltet sich bei 10^{-4} mbar und 80°C in die Ausgangssubstanz zurück. Elementaranalyse: C 57.31 (ber. 57.29), H 4.99 (ber. 5.29), N 13.26 (ber. 13.36).

Einkristallzüchtung: 50 mg 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin-dichlorid-dihydrat werden in 5 ml Ethanol gelöst und die Lösung mit einem 1:1-Gemisch *n*-Hexan/Essigester überschichtet. Nach 1 d kristallisieren hellgelbe Prismen.

6,7-Dimethyl-2-(2-pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat

320 mg 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin-dichlorid-dihydrat werden in 15 ml Isopropanol heiß gelöst und 550 mg Lithiumtetraphenylborat in 10 ml Isopropanol zugegeben. Der sofort

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinoxalin-Dichlorid-Dihydrat

	X	Y	Z	U_{eq}^1		X	Y	Z	U_{eq}^1
Cl(1A)	3208(1)	-9262(1)	6(1)	32(1)	N(5)	6089(1)	-10928(2)	677(1)	19(1)
Cl(1B)	2993(5)	-9512(12)	3(5)	44(2)	N(6)	5088(1)	-8789(2)	544(1)	19(1)
Cl(2)	6276	-910(1)	4098	39(1)	N(7)	4085(1)	-8316(2)	-583(1)	22(1)
Cl(3)	4352(1)	-5471(1)	2005(1)	33(1)	N(8)	6167(1)	-12589(2)	-236(1)	22(1)
Cl(4)	3510(1)	-8203(1)	3243(1)	34(1)	C(31)	5123(1)	-9470(3)	58(1)	19(1)
N(1)	5852(1)	-3670(2)	1691(1)	19(1)	C(32)	5613(1)	-10673(3)	130(1)	19(1)
N(2)	5247(1)	-4872(2)	476(1)	20(1)	C(33)	6094(1)	-10087(3)	1166(1)	19(1)
N(3)	3890(1)	-4664(2)	657(1)	22(1)	C(34)	6613(1)	-10256(3)	1753(1)	22(1)
N(4)	5268(1)	-2008(2)	2239(1)	19(1)	C(35)	6604(1)	-9479(3)	2255(1)	23(1)
C(1)	4934(1)	-4080(3)	740(1)	18(1)	C(36)	6069(1)	-8474(3)	2194(1)	22(1)
C(2)	5244(1)	-3373(3)	1340(1)	18(1)	C(37)	5562(1)	-8303(3)	1627(1)	21(1)
C(3)	6171(1)	-4599(3)	1448(1)	19(1)	C(38)	5564(1)	-9087(3)	1104(1)	19(1)
C(4)	6811(1)	-5039(3)	1818(1)	22(1)	C(39)	7154(1)	-9638(3)	2880(1)	33(1)
C(5)	7139(1)	-5983(3)	1581(1)	23(1)	C(40)	6069(1)	-7584(3)	2744(1)	30(1)
C(6)	6843(1)	-6489(3)	945(1)	23(1)	C(41)	4666(1)	-8703(3)	-530(1)	20(1)
C(7)	6228(1)	-6053(3)	578(1)	22(1)	C(42)	4830(1)	-8167(3)	-983(1)	23(1)
C(8)	5874(1)	-5130(3)	823(1)	19(1)	C(43)	4406(1)	-7214(3)	-1473(1)	28(1)
C(9)	7803(1)	-6524(3)	1985(1)	32(1)	C(44)	3822(1)	-6813(3)	-1510(1)	29(1)
C(10)	7210(1)	-7524(3)	690(1)	33(1)	C(45)	3667(1)	-7417(3)	-1058(1)	26(1)
C(11)	4239(1)	-4103(3)	374(1)	20(1)	C(51)	5612(1)	-11798(3)	-360(1)	19(1)
C(12)	3937(1)	-3668(3)	-238(1)	24(1)	C(52)	5096(1)	-12188(3)	-905(1)	22(1)
C(13)	3284(1)	-3742(3)	-546(1)	29(1)	C(53)	5160(1)	-13326(3)	-1318(1)	28(1)
C(14)	2941(1)	-4324(3)	-244(1)	31(1)	C(54)	5736(1)	-14083(3)	-1178(1)	30(1)
C(15)	3261(1)	-4797(3)	363(1)	26(1)	C(55)	6240(1)	-13679(3)	-624(1)	28(1)
C(21)	4948(1)	-2200(3)	1623(1)	18(1)	O(1)	6323(1)	-3251(3)	3134(1)	32(1)
C(22)	4410(1)	-1223(3)	1311(1)	21(1)	O(2)	2472(1)	-10073(3)	-1464(1)	36(1)
C(23)	4201(1)	-142(3)	1638(1)	25(1)	O(3)	7374(1)	-12599(3)	637(1)	36(1)
C(24)	4525(1)	-52(3)	2272(1)	26(1)	O(4)	3060(1)	-6983(4)	1868(1)	56(1)
C(25)	5073(1)	-986(3)	2563(1)	24(1)					

¹ Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Isopropanol gewaschen und bei 10^{-2} mbar getrocknet. Fp. = 158–159°C; Elementaranalyse: C 82.70 (ber. 83.54), H 5.87 (ber. 5.90), N 8.48 (ber. 8.86).

Einkristallzuchtung: 100 mg des Tetraphenylborats werden in 7 ml CH_3CN gelöst und die Lösung mit einem 1:1-Gemisch *n*-Hexan/Essigester überschichtet. Nach etwa 6 h wachsen gelbe Rauten.

Kristallstrukturbestimmungen

6,7-Dimethyl-2,3-bis(2-pyridyl)chinaxalin-dichlorid-dihydrat

Gelbe Prismen ($0.61 \times 0.38 \times 0.23 \text{ mm}^3$); $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ (421.33); $a = 2362.9(4)$, $b = 781.7(2)$, $c = 2422.6(4)$ pm, $\beta = 116.03(1)^\circ$, $V = 4020.84 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.392 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, monoklin, Cc (Nr. 9), $Z = 8$. Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\mu = 0.34 \text{ mm}^{-1}$, 6376 gemessene Reflexe im Bereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 5921 unabhängige zur Verfeinerung verwendet und

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) für 6,7-Dimethyl-2-(2-pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat

	X	Y	Z	U_{eq}^1		X	Y	Z	U_{eq}^1
N(1)	689(1)	6723(1)	-1353(1)	26(1)	C(31)	4378(1)	1998(1)	3052(1)	25(1)
N(2)	1526(1)	5092(1)	-50(1)	25(1)	C(32)	3268(1)	2378(1)	2687(1)	28(1)
C(1)	1380(1)	7082(1)	-406(1)	24(1)	C(33)	2186(2)	1991(1)	3045(1)	34(1)
C(2)	1816(1)	6236(1)	275(1)	23(1)	C(34)	2172(2)	1191(1)	3793(1)	38(1)
C(3)	840(1)	4737(1)	-1023(1)	25(1)	C(35)	3248(2)	804(1)	4189(1)	37(1)
C(4)	546(1)	3528(1)	-1387(1)	29(1)	C(36)	4325(2)	1207(1)	3827(1)	32(1)
C(5)	-94(1)	3169(1)	-2383(1)	30(1)	C(41)	6283(1)	3936(1)	3201(1)	25(1)
C(6)	-476(1)	4026(1)	-3067(1)	31(1)	C(42)	6173(1)	4229(1)	4173(1)	30(1)
C(7)	-252(1)	5183(1)	-2707(1)	29(1)	C(43)	6661(2)	5377(1)	4648(1)	35(1)
C(8)	419(1)	5564(1)	-1684(1)	25(1)	C(44)	7264(2)	6294(1)	4158(1)	37(1)
C(9)	-385(2)	1890(1)	-2779(1)	40(1)	C(45)	7389(2)	6044(1)	3200(1)	37(1)
C(10)	-1057(2)	3662(2)	-4180(1)	42(1)	C(46)	6924(1)	4887(1)	2744(1)	32(1)
N(10)	1857(1)	8881(1)	736(1)	32(1)	C(51)	6712(1)	1764(1)	3034(1)	25(1)
C(11)	1611(1)	8403(1)	-219(1)	25(1)	C(52)	6353(1)	508(1)	2900(1)	29(1)
C(12)	1555(1)	9127(1)	-1025(1)	30(1)	C(53)	7208(2)	-179(1)	3220(1)	33(1)
C(13)	1752(2)	10337(1)	-834(1)	35(1)	C(54)	8481(2)	370(1)	3682(1)	35(1)
C(14)	1975(2)	10810(1)	150(1)	37(1)	C(55)	8882(2)	1602(1)	3809(1)	33(1)
C(15)	2032(2)	10055(1)	920(1)	39(1)	C(56)	800991)	2276(1)	3489(1)	27(1)
N(20)	2835(1)	7486(1)	1893(1)	27(1)	C(61)	5295(1)	2562(1)	1408(1)	25(1)
C(21)	2635(1)	6453(1)	1351(1)	24(1)	C(62)	4742(1)	3421(1)	895(1)	29(1)
C(22)	3211(1)	5596(1)	1804(1)	30(1)	C(63)	4354(2)	3410(1)	-160(1)	34(1)
C(23)	4015(2)	5831(1)	2771(1)	34(1)	C(64)	4518(2)	2531(1)	-763(1)	34(1)
C(24)	4242(2)	6920(1)	3300(1)	33(1)	C(65)	5083(2)	1680(1)	-292(1)	33(1)
C(25)	3619(2)	7725(1)	2838(1)	31(1)	C(66)	5458(1)	1701(1)	764(1)	27(1)
B(1)	5680(2)	2557(1)	2664(1)	24(1)					

¹ Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

5694 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ($R_{\text{int}} = 0.034$). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 581 Parameter, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0002 F^2)$, $R = 0.0294$, $R_w = 0.0318$, GOOF = 1.7035, Restelektronendichte 0.50/-0.47 eÅ³. Die C, N, O und Cl sind anisotrop verfeinert worden. Die ideal positionierten Wasserstoffe wurden mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Durch Absorptionskorrektur konnte keine signifikante Verbesserung erzielt werden.

6,7-Dimethyl-2-(2-pyridinium)-3-(2'-pyridyl)chinoxalin-tetraphenylborat

Gelbe Rauten ($0.56 \times 0.52 \times 0.34 \text{ mm}^3$); C₄₄H₃₇N₄B (632.59); $a = 1123.6(1)$, $b = 1162.4(1)$, $c = 1361.1(1)$ pm, $\alpha = 90.28(1)^\circ$, $\beta = 104.75(1)^\circ$, $\gamma = 104.83(1)^\circ$, $V = 1657.18 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.268 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$. Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, 6994 gemessene Reflexe im Bereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 6643 unabhängige zur Verfeinerung verwendet und 5335 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ($R_{\text{int}} = 0.015$). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 456 Parameter, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.00013 F^2)$, $R = 0.0393$, $R_w = 0.0396$, GOOF = 1.9522, Restelektronendichte 0.27/-0.17 eÅ³. Die Zentren C, N, O und Cl sind anisotrop

verfeinert worden. Die ideal positionierten Wasserstoffe wurden mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-408589 (Dichlorid-Dihydrat-Salz) und CSD-408590 (Tetraphenylborat-Salz), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- [1] 142. Mitteilung über Wechselwirkungen in Kristallen; 141. Mitteilung: Bock H
- [2] Goodwin HA, Lions F (1959) *J Am Chem Soc* **81**: 6415
- [3] Bock H, Vaupel T, Näther C, Ruppert K, Havlas Z (1992) *Angew Chem* **104**: 348; *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 299
- [4] Bock H, Ruppert K, Näther C, Havlas Z, Hermann H-F, Arad C, Göbel I, John A, Meuret J, Nick S, Rauschenbach A, Seitz A, Vaupel T, Solouki B (1992) *Angew Chem* **104**: 564; *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 550
- [5] Vgl Pauling L (1962) *Die Natur der Chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim
- [6] Vgl Bernstein J (1987) *Conformational Polymorphism*. In: Desiraju GR (ed) *Organic Solid State Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, p 471
- [7] Wozniak K, Krygowski TM, Kariuki B, Jones W (1990) *Acta Crystallogr Sect* **C46**: 1946
- [8] Ramusen SC, Richter MM, Yi E, Place H, Brewer KJ (1990) *Inorg Chem* **29**: 3926
- [9] Huang N-T, Pennington WT, Petersen J (1991) *Acta Crystallogr Sect* **C47**: 2011
- [10] Bock H (1994) *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **87**: 23
- [11] Bock H, Van TTH, Schödel H (1997) *J prakt Chem* **39**: 525
- [12] Bock H, Seitz W, Sievert M, Kleine M, Bats JW (1996) *Angew Chem* **108**: 2382; *Angew Chem Int Ed Engl* **35**: 2244
- [13] Bock H, Seitz W, Sievert M, Kleine M, Bats JW (1996) *Liebigs Ann Chem* 1929
- [14] Bock H, Vaupel T, Schödel H, Koch U, Egert E (1994) *Tetrahedron Lett* **35**: 7355
- [15] Bock H, Vaupel T, Schödel H (1997) *J prakt Chem* **339**: 26
- [16] Jeffrey GA, Saenger W (1991) *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Springer, Berlin
- [17] Pettitt BM, Rossky PJ (1986) *J Chem Phys* **84**: 5836
- [18] Dang LX, Pettitt BM (1987) *J Chem Phys* **86**: 6560
- [19] Dang LX, Pettitt BM (1987) *J Am Chem Soc* **109**: 5531
- [20] Gao J, Boudon S, Wipff G (1991) *J Am Chem Soc* **113**: 9610
- [21] Vgl zB, Allen FH, Kennard O, Taylor R (1983) *Acc Chem Res* **16**: 146
- [22] Übersicht: Van TTH (1995) *Dissertation*, Universität Frankfurt

Received October 30, 1997. Accepted (revised) January 8, 1998