

Synthese und Kristallstrukturen von *N*-[ω -(Dimethylammonio)alkyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium-chlorid-tetraphenylboraten

Synthesis and Crystal Structures of *N*-[ω -(Dimethylammonio)alkyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium Chloride Tetraphenylborates

Ioannis Tiritiris^{a,b}, Falk Lissner^c, Thomas Schleid^c und Willi Kantlehner^{a,b}

^a Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, 73430 Aalen, Germany

^b Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

^c Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(0)7361/5762250.

E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 907–915; received March 31, 2010

Professor Franz Xaver Effenberger zum 80. Geburtstag gewidmet

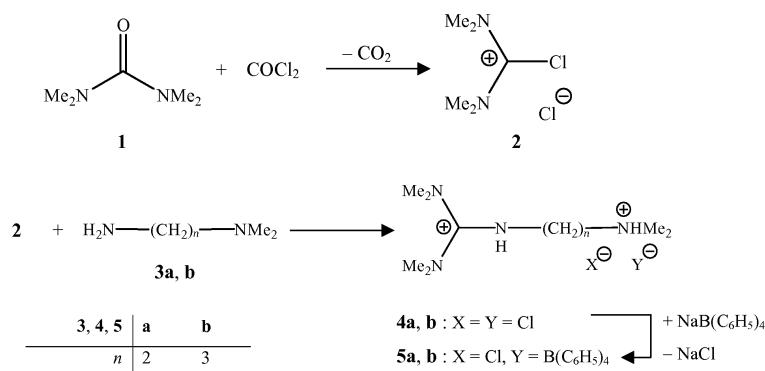
Dicationic *N,N',N',N'',N''*-pentasubstituted guanidinium dichlorides **4a, b** are obtained from the chloroformamidinium salt **2** and diamines **3a, b**. *N*-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium chloride tetraphenylborate (**5a**) and *N*-[3-(dimethylammonio)propyl]-*N',N',N'',N''*-tetramethylguanidinium chloride tetraphenylborate (**5b**) were synthesized from **4a, b** by anion metathesis with one equivalent of sodium tetraphenylborate. The thermal properties of the salts **5a, b** were studied by means of DSC methods, and their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. For **5a** a solid-solid phase transition is observed at $-156\text{ }^{\circ}\text{C}$ to a low-temperature structure. The room-temperature modification (α -**5a**) crystallizes in the centrosymmetric orthorhombic space group *Pbca* ($a = 13.1844(4)$, $b = 13.8007(4)$, $c = 34.7537(11)\text{ \AA}$). The guanidinium ions are interconnected *via* chloride ions through bridging $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds, providing isolated units. The tetraphenylborate ions show some dynamic disordering in the crystal structure. The low-temperature modification (β -**5a**) also crystallizes orthorhombically, but in the non-centrosymmetric space group *Pna2*₁ ($a = 13.1099(4)$, $b = 69.1810(11)$, $c = 13.5847(5)\text{ \AA}$) and consists of four crystallographically independent cations and anions in the unit cell. Compared with the room-temperature structure, a similar $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bond pattern is observed in the β -phase, but the tetraphenylborate ions are now completely ordered. **5b** crystallizes in the monoclinic space group *P2*₁/*c* ($a = 10.8010(3)$, $b = 14.1502(5)$, $c = 20.9867(9)\text{ \AA}$, $\beta = 94.322(1)^{\circ}$). In the crystal structure the guanidinium ions are linked *via* chloride ions through $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds, but in contrast to **5a** two infinite strands are formed along the *a* axis with the tetraphenylborate ions interspersed between them for charge compensation.

Key words: *N,N,N',N',N'',N''*-Pentasubstituted Guanidinium Salts, Mixed Chloride Tetraphenylborate Salts, Thermal Analysis, Phase Transition, X-Ray Crystal Structures

Einleitung

Guanidine sind Iminoderivate des Harnstoffs und zählen zu den stärksten organischen Neutralbasen. Viele verschiedenartig *N,N,N',N',N'',N''*-pentasubstituierte Guanidine sind bekannt. Zu ihrer Darstellung werden zunächst *N,N,N',N',N'',N''*-Tetraalkylharnstoffe mit Phosgen zu *N,N,N',N',N'',N''*-Tetraalkyl-chloroformamidinium-chloriden umgesetzt [1–12]. Durch

Kondensation dieser Iminiumsalze mit primären Aminen unter Zusatz einer Hilfsbase (z. B. Triethylamin) erhält man *N,N,N',N',N'',N''*-Pentaalkylguanidinium-Hydrochloride [5–12] als zumeist extrem hygroskopische Feststoffe, die in Wasser und Acetonitril sehr gut löslich sind. Guanidinium-Salze sind im neutralen Bereich hydrolysestabil, und die wässrigen Lösungen der Guanidinium-Chloride reagieren neutral. Sowohl bei höheren pH-Werten als



Schema 1.

auch bei erhöhten Temperaturen tritt jedoch Hydrolyse zum entsprechenden Harnstoff ein, da das Guanidinium-Ion durch die stärker nucleophilen Hydroxid-Ionen schneller angegriffen wird als durch Wasser. Bei der Behandlung von *N,N,N',N',N''*-Pentaalkylguanidinium-Hydrochloriden mit Alkalilauge werden aber überwiegend *N,N,N',N',N''*-Pentaalkylguanidine gebildet [5–12].

Guanidine, die eine weitere basische stickstoffhaltige Funktion enthalten, wie z. B. Dialkylamino-Gruppen, sind zweisäurige Basen, bei denen die Basizität der Guanidinium-Funktion die der Aminofunktion deutlich übertrifft. *N*-[ω -(Dialkylamino)alkyl]guanidine sollten daher sowohl monokationische als auch dikationische Salze bilden. Zur Darstellung dikationischer *N*-[ω -(Dimethylammonio)alkyl]- bzw. monokationischer *N*-[ω -(Dimethylamino)alkyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-Salze kommt die Reaktion von *N,N,N',N''*-Tetramethylchloroformamidinium-chlorid (**2**) [1, 4, 5, 7, 10–12] mit unsymmetrisch substituierten Dimethylaminoalkylaminen in Betracht. Von besonderem Interesse war es nun herauszufinden, ob es gelingt, bei dikationischen Salzen die Chlorid-Ionen selektiv gegen Tetraphenylborat-Ionen auszutauschen und die Anionenmetathese durch Kristallstrukturanalysen zu belegen. Darüber hinaus sollten die thermischen Eigenschaften dieser dikationischen, gemischten Salze mittels DSC-Studien untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (**1**) reagiert mit Phosgen unter CO₂-Abspaltung zu *N,N,N',N'*-Tetramethylchloroformamidinium-chlorid (**2**) [1, 4, 5, 7, 10–12], das wegen seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht isoliert, sondern in Acetonitril gelöst

und mit 2-Dimethylaminoethylamin (**3a**) bzw. 3-Dimethylaminopropylamin (**3b**) zu den *N*-[ω -(Dimethylammonio)alkyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-dichloriden **4a** bzw. **4b** umgesetzt wurde (Schema 1). Der bei der Reaktion abgespaltene Chlorwasserstoff protoniert die endständige Dimethylaminoalkyl-Gruppe der primär gebildeten *N*-[ω -(Dimethylamino)alkyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-chloride und verbleibt somit im Produkt. Die rohen, hygroskopischen Dichloride **4a, b** reagieren in Acetonitril mit einem Äquivalent Natriumtetraphenylborat zu den entsprechenden, nicht hygroskopischen, gemischtanionischen Guanidinium-chlorid-tetraphenylboraten **5a** und **5b**.

Durch Umkristallisation von **5a, b** aus Acetonitril lassen sich farblose, plattenförmige Einkristalle von **5a** sowie farblose, blockförmige Einkristalle von **5b** erhalten. Diese sind an der Luft stabil und zeigen auch nach mehreren Wochen keine Spur von Verwitterung oder Änderung des Habitus.

Thermische Analyse

Untersuchungen zum thermischen Verhalten von **5a** mittels DSC-Studien zeigen beim Abkühlen eine Fest-Fest-Phasenumwandlung der Raumtemperaturform (α) in eine Tieftemperaturphase (β). Die DSC-Aufheizkurve zeigt einen endothermen Peak bei –156 °C an (Abb. 1), und bis Raumtemperatur werden keine weiteren thermische Effekte detektiert. In der DSC-Abkühlkurve (nicht abgebildet) tritt der exotherme Peak fast ohne Hysterese bei –158 °C auf. Die Durchführung mehrerer aufeinanderfolgender Abkühl- und Aufheizzyklen hat gezeigt, dass die Phasenumwandlung vollständig reversibel verläuft. Beim Aufheizen oberhalb Raumtemperatur wird bei 185 °C ein endothermes Signal registriert. Hierbei handelt es sich

Tabelle 1. Kristallographische Daten für α-5a, β-5a und 5b.

	α-5a	β-5a	5b
Formel	C ₃₃ H ₄₄ N ₄ BCl	C ₃₃ H ₄₄ N ₄ BCl	C ₃₄ H ₄₆ N ₄ BCl
<i>M</i> _r	542.98	542.98	557.01
Temperatur [K]	293(2)	100(2)	100(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.29 × 0.24 × 0.16	0.29 × 0.24 × 0.16	0.25 × 0.20 × 0.15
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)	<i>Pna</i> 2 ₁ (Nr. 33)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> [Å]	13.1844(4)	13.1099(4)	10.8010(3)
<i>b</i> [Å]	13.8007(4)	69.1810(11)	14.1502(5)
<i>c</i> [Å]	34.7537(11)	13.5847(5)	20.9867(9)
β [°]	90	90	94.322(1)
Volumen [Å ³]	6323.6(3)	12320.7(6)	3198.4(2)
<i>Z</i>	8	16	4
ρ _{ber} [g cm ^{−3}]	1.14	1.17	1.16
μ [mm ^{−1}]	0.1	0.2	0.1
<i>F</i> (000) [e]	2336	4672	1200
θ-Bereich [°]	1.94–24.46	1.53–25.68	1.74–28.19
Index-Bereich	<i>h</i> : ±15; <i>k</i> : ±15; <i>l</i> : ±40	<i>h</i> : ±15; <i>k</i> : ±84; <i>l</i> : ±16	<i>h</i> : ±14; −17 ≤ <i>k</i> ≤ 18; <i>l</i> : ±27
Gemessene Reflexe	9326	45134	13890
Symmetrieunabhängige Reflexe	5164	21328	7799
<i>R</i> _{int} / <i>R</i> _σ	0.0597 / 0.0765	0.0752 / 0.0892	0.0288 / 0.0494
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	4979	15425	5763
Verfeinerte Parameter	366	1461	375
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ für Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	0.0455 / 0.0761	0.0653 / 0.1027	0.0411 / 0.0902
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0727 / 0.0914	0.0965 / 0.1438	0.0681 / 0.0993
GooF an <i>F</i> ²	1.012	1.026	1.037
κ-Parameter (Flack)	–	0.42(7) ^a	–
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ^{−3}]	0.19 / −0.19	0.38 / −0.37	0.28 / −0.36

^a Verfeinerung als Inversionzwilling.

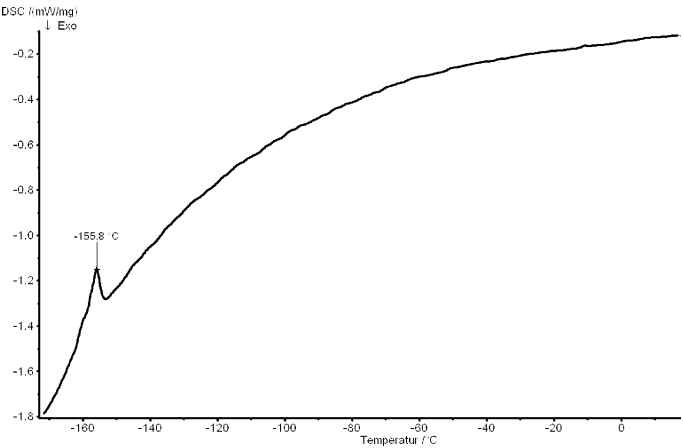


Abb. 1. DSC-Aufheizkurve von 5a im Bereich zwischen −170 und 20 °C.

wohl um den Schmelzpunkt der Verbindung, welcher mit dem in einer offenen Glaskapillare gemessenen von 182–184 °C sehr gut übereinstimmt.

Im Gegensatz dazu zeigt die DSC-Analyse von 5b (Kurve nicht abgebildet) im Tieftemperaturbereich (von −170 bis 20 °C) keinerlei thermischen Effekte an. Nur beim Aufheizen oberhalb Raumtemperatur wird ein endothermes Signal bei 204 °C detektiert, wobei es sich um den Schmelzpunkt von 5b handeln muss.

Kristallstrukturanalyse

Das Salz α-5a kristallisiert bei Raumtemperatur orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterkonstanten *a* = 13.1844(4), *b* = 13.8007(4) und *c* = 34.7537(11) Å (Tabelle 1). Abbildung 2 (oben) zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge kommen alle Atome auf der allgemei-

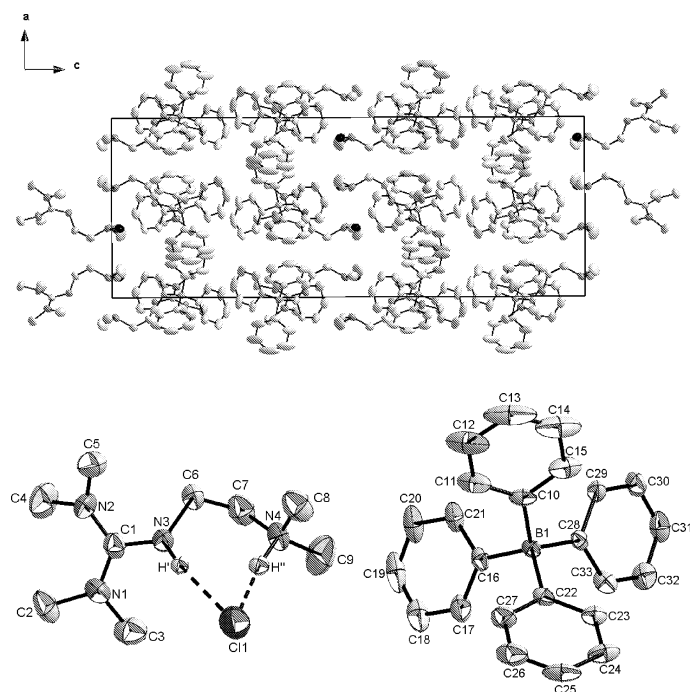


Abb. 2. Blick auf die Kristallstruktur der Raumtemperaturform von **5a** entlang der kristallographischen *b*-Achse (oben) sowie auf das Guanidinium-Ion (unten, links) und das Tetraphenylborat-Ion (unten, rechts). Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **α-5a**.

C1–N1	1.326(4)	N2–C5	1.468(5)	N1–C1–N2	122.5(3)
C1–N2	1.327(4)	N3–C6	1.447(4)	N1–C1–N3	118.4(3)
C1–N3	1.346(4)	C6–C7	1.502(4)	N2–C1–N3	119.2(3)
N1–C2	1.464(4)	N4–C7	1.479(4)		
N1–C3	1.460(4)	N4–C8	1.485(4)		
N2–C4	1.463(4)	N4–C9	1.480(4)		

Wasserstoffbrücken^a

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	∠(D–H...A)
N3–H'...C11	0.884(3)	2.351(3)	3.227(3)	171.0(3)
N4–H''...C11	1.023(4)	1.994(4)	2.999(4)	166.7(4)

^a D = Donor, A = Akzeptor.

nen Wyckoff-Lage 8*c* (*x/a*, *y/b*, *z/c*; Lagesymmetrie: 1) zu liegen. Als charakteristisch zeigt sich hier, dass das Chlorid-Anion über Wasserstoffbrücken mit der N-H-Gruppe der Guanidinium-Einheit und der N-H-Gruppe der Ammonium-Struktur verbunden ist (Abb. 2, unten). Interessanterweise ist, wie sich aus den Bindungslängen ergibt, die N–H...Cl-Bindung der Ammonium-Einheit (*d*(H'...C11) = 1.994(4) Å) wesentlich kürzer als die N–H...Cl-Bindung der Guanidinium-Stickstoffatom ausgeht. Das zentrale Kohlenstoffatom (C1) in der Guanidinium-Funktion ist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360° nahezu ideal planar koordiniert, die drei N–C–N-Winkel liegen im Bereich zwischen 118.4(3) und 122.5(3)°.

Weiterhin befinden sich alle drei zentralen C–N-Bindungen in einem engen Intervall zwischen 1.326(4) und 1.346(4) Å (Mittelwert: 1.333(4) Å; Tabelle 2), was im Einklang mit der erwarteten vollständigen Delokalisierung der positiven Ladung über die gesamte ebene CN₃-Einheit steht. Weiterhin sind alle Substituentenebenen gegen die Ebene der zentralen CN₃-Einheit verdreht. Die starke Verdrehung ist ein Hinweis auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Alkylaminogruppen innerhalb der Guanidinium-Funktion, deren Minimierung die Konformation der Kationen im Festkörper bestimmt. So sind im kristallinen Zustand die direkt am Stickstoff gebundenen H-Atome der Guanidinium- und der Ammonium-Einheiten zueinander *syn*-ständig angeordnet (Abb. 2, unten). Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Tetraphenylborat-Ionen fehlen, so dass letztere lediglich zum Ladungsausgleich dienen. Vergleicht man die Strukturdaten von **α-5a** mit denen von *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidinium-chlorid [13], so fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Dort liegen die drei zentralen C–N-Abstände zwischen 1.330 und 1.342 Å und die N–C–N-Bindungswinkel zwischen 119.4 und 120.9°. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Guanidinium-Gruppe werden von den unterschiedlichen Substituenten also kaum beeinflusst. Es bil-

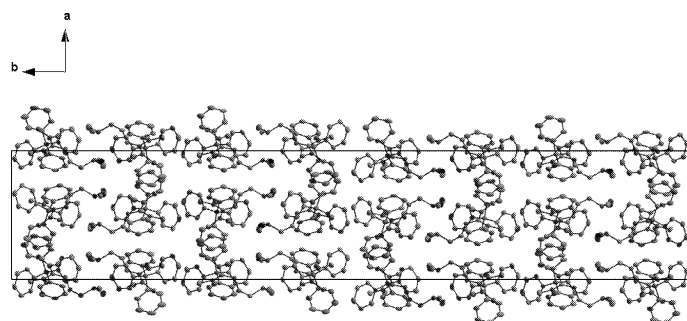


Abb. 3. Blick auf die Kristallstruktur der Tieftemperaturform von **5a** entlang der *c*-Achse. Alle Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

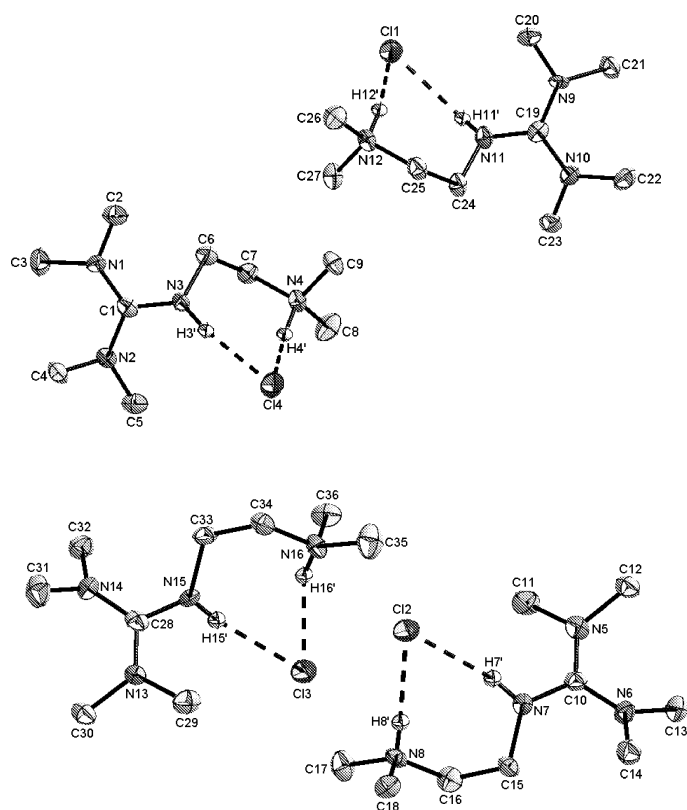


Abb. 4. Vier röntgenographisch unterschiedliche Guanidinium-Ionen mit den entsprechenden N-H...Cl-Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur der Tieftemperaturphase von **5a**. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

den sich ebenfalls N-H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Iminium-Wasserstoffatomen und den Chlorid-Ionen aus, die H...Cl-Abstände sind allerdings etwas länger ($d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.373\text{--}2.415\text{ \AA}$ [13]) als in α -**5a** und zeugen so von schwächeren Wechselwirkungen zwischen den *N,N,N',N'*-tetramethylguanidinium-Ionen und den Chlorid-Ionen.

Die Modifikation β -**5a** kristallisiert bei 100 K orthorhombisch in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 13.1099(4)$, $b = 69.1810(11)$ und $c = 13.5847(5)\text{ \AA}$

(Tabelle 1). Abbildung 3 zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur der Verbindung entlang der *c*-Achse. Im Unterschied zur Raumtemperaturphase befinden sich vier röntgenographisch unterschiedliche Dikationen (Abb. 4) sowie Chlorid- und Tetraphenylborat-Ionen in der Elementarzelle. Alle Atome besetzen hierbei die allgemeine Wyckoff-Lage 4a (x/a , y/b , z/c ; Lagesymmetrie: 1). Betrachtet man die molaren Volumina beider Phasen, so stellt man nur eine geringfügige Veränderung fest ($V_{\text{mol}}(\alpha\text{-}\mathbf{5a}) \approx 476\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ bzw. $V_{\text{mol}}(\beta\text{-}\mathbf{5a}) \approx 464\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$), welche man auf die unterschiedlichen Messtempe-

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **β -5a**.

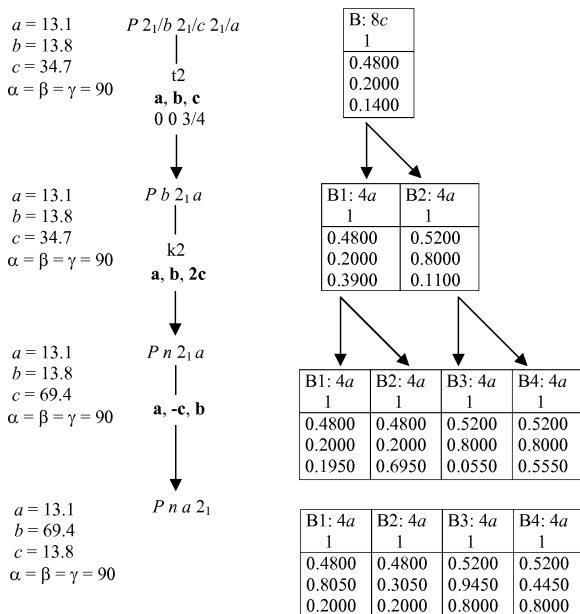
C1–N1	1.328(7)	N2–C5	1.462(7)	N1–C1–N2	121.9(5)
C1–N2	1.341(7)	N3–C6	1.474(7)	N1–C1–N3	120.3(5)
C1–N3	1.336(7)	C6–C7	1.512(8)	N2–C1–N3	117.8(6)
N1–C2	1.463(8)	N4–C7	1.507(7)		
N1–C3	1.469(7)	N4–C8	1.491(7)		
N2–C4	1.465(7)	N4–C9	1.480(8)		
C10–N5	1.347(7)	N6–C14	1.474(7)	N5–C10–N6	121.9(5)
C10–N6	1.329(7)	N7–C15	1.458(7)	N6–C10–N7	119.7(5)
C10–N7	1.348(7)	C15–C16	1.518(8)	N5–C10–N7	118.4(5)
N5–C11	1.459(7)	N8–C16	1.490(7)		
N5–C12	1.468(7)	N8–C17	1.466(7)		
N6–C13	1.432(7)	N8–C18	1.486(8)		
C19–N9	1.325(7)	N10–C23	1.476(8)	N9–C19–N10	121.2(5)
C19–N10	1.344(7)	N11–C24	1.458(7)	N9–C19–N11	118.6(5)
C19–N11	1.341(7)	C24–C25	1.525(8)	N10–C19–N11	120.2(5)
N9–C20	1.465(7)	N12–C25	1.512(7)		
N9–C21	1.456(7)	N12–C26	1.488(7)		
N10–C22	1.459(7)	N12–C27	1.490(7)		
C28–N13	1.339(7)	N14–C32	1.475(8)	N13–C28–N14	121.7(5)
C28–N14	1.339(7)	N15–C33	1.458(7)	N14–C28–N15	119.5(6)
C28–N15	1.350(7)	C33–C34	1.499(8)	N13–C28–N15	118.8(5)
N13–C29	1.449(7)	N16–C34	1.507(7)		
N13–C30	1.467(7)	N16–C35	1.485(8)		
N14–C31	1.451(7)	N16–C36	1.505(8)		

Wasserstoffbrücken^a

D–H...A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H...A)	<i>d</i> (D...A)	\angle (D–H...A)
N3–H3'...C14	0.972(7)	2.221(7)	3.185(7)	171.2(5)
N4–H4''...C14	1.005(4)	2.063(4)	3.015(4)	157.3(5)
N7–H7'...C12	0.909(6)	2.353(6)	3.242(6)	165.7(5)
N8–H8'...C12	0.817(5)	2.231(5)	3.018(5)	161.7(5)
N11–H11'...C11	0.916(5)	2.421(5)	3.222(5)	146.1(5)
N12–H12'...C11	0.943(5)	2.073(5)	2.987(5)	162.9(5)
N15–H15'...C13	0.799(4)	2.444(4)	3.230(4)	168.3(5)
N16–H16'...C13	0.895(7)	2.218(7)	3.012(7)	147.6(5)

^a D = Donor, A = Akzeptor.

raturen zurückführen kann. Analog zur Raumtemperaturphase bleibt das charakteristische Strukturmotiv auch in der Tieftemperaturphase erhalten. Die Chlorid-Ionen bilden in gleicher Weise Wasserstoffbrücken zu den N–H-Gruppen der Guanidinium- und Ammonium-Funktionen aus (Abb. 4). Die N–H...Cl-Bindungslängen zwischen den Wasserstoffatomen der Ammonium-Einheiten und den Cl[–]-Ionen erscheinen im Vergleich zu **α -5a** leicht aufgeweitet ($d(\text{H}\cdots\text{Cl}) = 2.063(4)–2.231(5)$ Å; Tabelle 3). Etwas schwächere Wechselwirkungen zwischen den an Guanidinium-Stickstoffatomen gebundenen Wasserstoffatomen und Chlorid-Ionen mit Abständen zwischen 2.221(7) und 2.444(4) Å (Tabelle 3) sind ebenfalls zu beobachten. Alle weiteren Bindungslängen sowie -winkel innerhalb der Dikationen sind sehr ähnlich zu denjenigen der Raumtemperaturphase.

Schema 2. Gruppe-Untergruppe-Bezug zwischen den Raumgruppen der Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation von **5a**. Für die Bor-Atome sind exemplarisch die Atom-Koordinaten angegeben.

Betrachtet man das Tetraphenylborat-Anion in **α -5a** genauer, so zeigt sich, dass bei Raumtemperatur einige der Kohlenstoffatome sehr große Auslenkungsparameter aufweisen (C12–C14 und C18–C20; siehe Abb. 2, unten). Zudem fällt eine scheinbare Bindungslängenverkürzung in den Phenylringen ($d(\text{C}–\text{C}) \approx 1.33$ Å) durch die großen Schwingungsamplituden deutlich auf. Dies könnte also auf eine dynamische Fehlordnung der Anionen hindeuten. Die Phasenumwandlung beim Abkühlen scheint daher wohl mit einer Ausordnung der Tetraphenylborat-Ionen einherzugehen (Unordnungs-Ordnungs-Übergang). Hierbei findet ein Symmetrie-Abbau von *Pbca* nach *Pna2*₁ statt. Zwischen den Raumgruppen der beiden Modifikationen besteht jedoch kein direkter Gruppe-Untergruppe-Bezug. Als maximale *translationengleiche* Untergruppe von *Pbca* kommt die Raumgruppe *Pb2*₁*a* (konventionelle Aufstellung: *Pca2*₁) in Frage. Maximale *klassengleiche, nicht-isomorphe* Untergruppe von *Pb2*₁*a* ist (unter Verdopplung der Elementarzelle) die Raumgruppe *Pn2*₁*a* (Standardaufstellung: *Pna2*₁), in welcher die Tieftemperaturphase kristallisiert (Schema 2) [14].

Da das Gefüge des Kristalls beim Abkühlen auf 100 K bzw. beim Wiederaufheizen auf Raumtemperatur nicht zerstört wird, deutet dies auf

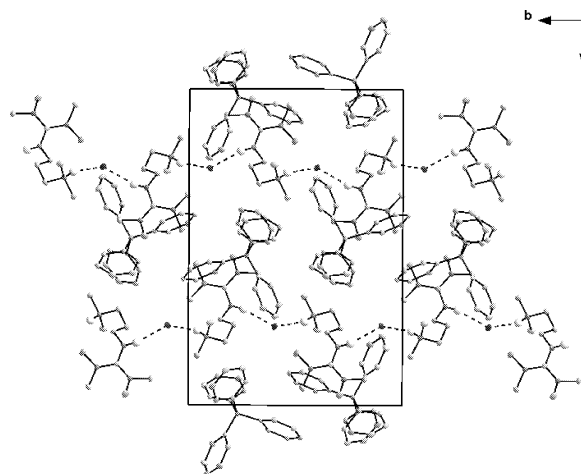


Abb. 5. Blick auf die Kristallstruktur von **5b** entlang der *a*-Achse. Die N–H···Cl-Wasserstoffbrücken sind gestrichelt hervorgehoben. Alle an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

einen reversiblen Phasenübergang *zweiter* Ordnung hin.

Das Salz **5b** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 10.8010(3)$, $b = 14.1502(5)$, $c = 20.9867(9)$ Å und $\beta = 94.322(1)^\circ$ (Tabelle 1). Abbildung 5 zeigt einen Blick auf die Kristallstruktur der Verbindung entlang der *a*-Achse. Alle Atome befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $4e$ (x/a , y/b , z/c ; Lagesymmetrie: 1). Auch hier ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken von den H-Atomen der N–H-Gruppen der Guanidinium-Einheiten und jenen der Ammonium-Funktionen zu den Cl^- -Ionen das charakteristische Strukturmerkmal. Anders als in α -**5a** und β -**5a** bilden hier jedoch die Dikationen mit den Chlorid-Ionen keine isolierten Einheiten aus, denn jedes H-Atom einer N–H-Gruppe der Ammonium-Einheit eines Kations und jedes H-Atom der N–H-Gruppe der Guanidinium-Funktion eines Nachbar-Kations sind nunmehr mit denselben Chlorid-Anionen assoziiert (Abb. 6, oben). Die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpften Guanidinium-Ionen und Chlorid-Ionen bilden in der Kristallstruktur von **5b** entlang der *a*-Achse zwei unendliche Stränge aus, welche von den Tetraphenylborat-Ionen separiert werden. Die N–H···Cl-Abstände liegen hier bei 2.217(2) und 2.361(2) Å (Tabelle 4) und lassen analog zu α -**5a** und β -**5a** erkennen, dass die N–H···Cl-Bindungen der Ammonium-Einheiten etwas kürzer sind als jene, die von den Guanidinium-Stickstoffatomen ausgehen. Die H-Atome an der Guanidinium-

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **5b**.

C1–N1	1.333(2)	N3–C6	1.469(2)	N1–C1–N2	119.6(1)
C1–N2	1.347(2)	C6–C7	1.522(2)	N1–C1–N3	119.8(1)
C1–N3	1.332(2)	C7–C8	1.516(2)	N2–C1–N3	120.6(1)
N1–C2	1.459(2)	N4–C8	1.504(2)		
N1–C3	1.465(2)	N4–C9	1.491(2)		
N2–C4	1.459(2)	N4–C10	1.491(2)		
N2–C5	1.457(2)				

Wasserstoffbrücken^a

D–H···A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (D–H···A)
N3–H'···Cl1	0.895(2)	2.360(2)	3.230(2)	164.0(1)
N4–H''···Cl1	0.916(2)	2.217(2)	3.080(2)	156.9(1)

^a D = Donor, A = Akzeptor.

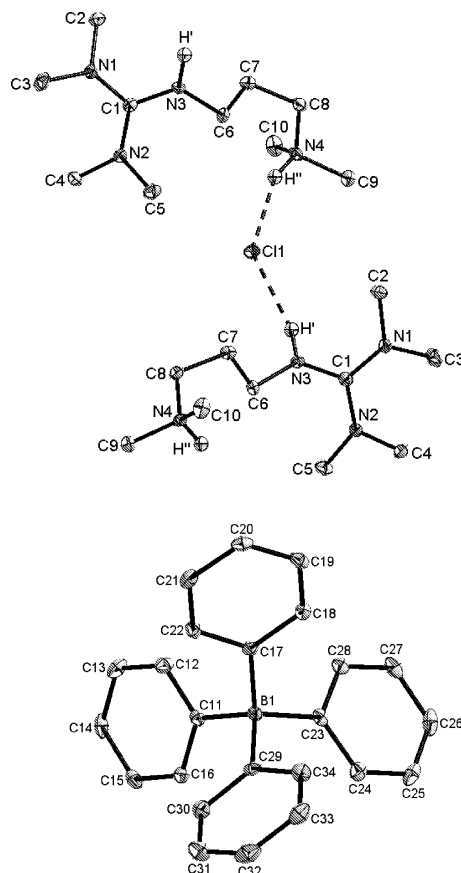


Abb. 6. Blick auf zwei Guanidinium-Ionen mit den entsprechenden N–H···Cl-Wasserstoffbrücken (oben) sowie auf ein Tetraphenylborat-Ion (unten) in der Kristallstruktur von **5b**. Die an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

(H') und jene an der Ammonium-Funktionalität (H'') sind nun *trans*-ständig zueinander angeordnet (Abb. 6, oben). Die sperrigen Tetraphenylborat-Ionen (Abb. 6, unten) befinden sich zu weit von den Guanidinium-

Ionen entfernt, so dass die Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die drei zentralen C–N-Bindungen im Dikation rangieren zwischen 1.332(2) und 1.347(2) Å (Mittelwert: 1.337(2) Å) und weisen N–C–N-Winkel im Bereich von 119.6(1) bis 120.6(1)° auf (Tabelle 4). Die positive Ladung ist also wiederum vollständig über die gesamte, ebene CN₃-Einheit delokalisiert, was dem Guanidinium-Ion eine entsprechende Stabilität verleiht.

Pentaalkylguanidinium-chloride neigen im Kristallgitter zur Ausbildung von N–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen. Im Unterschied dazu werden aber mit den großen und sperrigen Tetraphenylborat-Ionen kaum Kation-Anion-Wechselwirkungen festgestellt. Weiterhin zeigen die Guanidinium-Ionen in den Verbindungen **5a** und **5b** eine hohe konformative Flexibilität im Festzustand. Zu betonen ist außerdem das hohe Maß an sterischen Wechselwirkungen durch die Dimethylaminogruppen, deren Minimierung die Konformation der Kationen im Festkörper ebenfalls stark mitbestimmt.

Experimenteller Teil

Synthesen und Charakterisierung

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit werden in einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter zu 8.97 g (102 mmol) 2-Dimethylaminoethylamin (**3a**) bzw. 10.40 g (102 mmol) 3-Dimethylaminopropylamin (**3b**) in 100 mL trockenem Acetonitril bei –10 °C unter starkem Rühren 17.5 g (0.10 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-chloroformamidinium-chlorid (**2**) in 100 mL trockenem Acetonitril langsam zugetropft. Danach wird das Kühlbad entfernt. Nach 12 h Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende hellgelbe Feststoff wird mehrere Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 23.5 g (89 %) *N*-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-dichlorid (**4a**) bzw. 25.4 g (93 %) *N*-[3-(Dimethylammonio)propyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-dichlorid (**4b**).

Zu 3.8 mmol **4a** bzw. **4b** in 25 mL Acetonitril werden unter Rühren 1.3 g (3.8 mmol) Natriumtetraphenylborat in 25 mL Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt und dann heiß filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende farblose Feststoff aus wenig Acetonitril umkristallisiert.

N-[2-(Dimethylammonio)ethyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-chlorid-tetraphenylborat (**5a**): 1.84 g (89 %); farblose Kristalle; Schmp.: 182–184 °C. – ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 2.74 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.88 [s,

12 H, N(CH₃)₂], 3.13–3.15 (m, 2 H, CH₂), 3.41–3.44 (m, 2 H, CH₂), 6.83–6.86 (t, *J* = 7 Hz, 4 H, C₆H₅), 6.98–7.01 (t, *J* = 6 Hz, 8 H, C₆H₅), 7.26–7.29 (m, 8 H, C₆H₅), 8.24 (s, 1 H, NH), 11.67 (s, 1 H, NH). – ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 40.8 (CH₂), 40.9 [N(CH₃)₂], 47.4 [N(CH₃)₂], 58.9 (CH₂), 122.8 (C₆H₅), 126.6–126.7 (C₆H₅), 136.8 (C₆H₅), 163.8 (N₃C⁺). – C₃₃H₄₄N₄BCl (542.98): ber. C 72.98, H 8.17, N 10.32, Cl 6.53; gef. C 73.07, H 8.17, N 10.26, Cl 6.56.

N-[3-(Dimethylammonio)propyl]-*N'*,*N'*,*N''*,*N''*-tetramethylguanidinium-chlorid-tetraphenylborat (**5b**): 1.95 g (92 %); farblose Kristalle; Schmp.: 199–202 °C. – ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.85–1.95 (m, 2 H, CH₂), 2.39–2.44 (m, 2 H, CH₂), 2.75 [s, 6 H, N(CH₃)₂], 2.90 [s, 12 H, N(CH₃)₂], 3.35–3.41 (m, 2 H, CH₂), 6.85–6.88 (t, *J* = 7 Hz, 4 H, C₆H₅), 7.00–7.04 (t, *J* = 6 Hz, 8 H, C₆H₅), 7.24–7.28 (m, 8 H, C₆H₅), 8.35 (s, 1 H, NH), 11.55 (s, 1 H, NH). – ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ = 28.3 (CH₂), 40.9 [N(CH₃)₂], 45.0 (CH₂), 47.5 [N(CH₃)₂], 59.0 (CH₂), 122.4 (C₆H₅), 126.3–126.6 (C₆H₅), 136.3 (C₆H₅), 163.1 (N₃C⁺). – C₃₄H₄₆N₄BCl (557.01): ber. C 73.31, H 8.32, N 10.06, Cl 6.36; gef. C 73.28, H 8.25, N 10.02, Cl 6.29.

Röntgenographische Untersuchungen

Von den erhaltenen farblosen Einkristallen wurden unter dem Mikroskop für die Röntgenstruktur-Untersuchungen geeignete Exemplare ausgesucht und auf Glasfäden montiert. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Bruker-Nonius) bei Raumtemperatur (α -**5a**) bzw. bei 100 K (β -**5a** und **5b**) im Stickstoff-Strom vermessen (MoK α -Strahlung, λ = 0.71073 Å). Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELXS-97 [15]). Die Verfeinerung der Daten wurde ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix durchgeführt (SHELXL-97 [15]). Die Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die am Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und frei verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet. Die Resultate der Kristallstrukturanalysen befinden sich in der Tabelle 1. Zur Anfertigung der Strukturbilder diente das Programm DIAMOND [16].

CCDC 769309 (α -**5a**), 769310 (β -**5a**) und 769308 (**5b**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Thermische Analyse

Thermische Untersuchungen wurden an dem Gerät DSC 204 Phoenix (Fa. Netzsch, Selb) durchgeführt. Etwa 10 mg der jeweiligen Substanz wurden in einen Aluminium-Tiegel

eingbracht und verschlossen. Die Messungen erfolgten in mehreren Aufheiz- und Abkühlzyklen im Bereich von -170 bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Dank

Wir danken Herrn Christof Schneck (Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart) für die DSC-

Messungen sowie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung der Bundesrepublik Deutschland für finanzielle Unterstützung (BMBF-Projekt: Neuartige ionische Flüssigkeiten als innovative Reaktionsmedien für die Technische Organische Chemie, FKZ 01 RI 05175).

-
- [1] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 836–945.
- [2] W. Kantelehner, U. Greiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 965–973.
- [3] I. Tiritiris, W. Kantelehner, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 345–346.
- [4] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 996–998.
- [5] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1232–1245.
- [6] J.-R. Gauvreau, G. J. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1983**, 2, 1541–1543.
- [7] H. Brederick, K. Brederick, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2278–2295.
- [8] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805–1820.
- [9] BASF AG (Erf. W. Kantelehner, H. Hagen) DE 2718275 (Appl. 25.4.1977); *Chem. Abstr.* **1979**, 90, 86777.
- [10] W. Kantelehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Synthesis* **1983**, 904–905.
- [11] W. Kantelehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.
- [12] W. Kantelehner, J. J. Kapassakalidis, P. Speh, H.-J. Bräuner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 389–393.
- [13] A. K. Fischer, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **2002**, E58, 218–219.
- [14] Th. Hahn, A. J. C. Wilson (Eds.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London **1992**.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467–473; *ibid.* **2008**, A64, 112–122.
- [16] K. Brandenburg, DIAMOND (version 2.1d), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn **2000**. Siehe auch: <http://www.crystalimpact.com/diamond/>.

