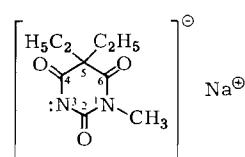


Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur des wasserstoffbrückenfreien Barbiturates Natrium-Metharbital

Von Bernhard Berking^[*]

In allen bisher kristallographisch untersuchten Barbituraten und ihren Derivaten wird die Packung der Moleküle im Kristall durch effektive Packung der Alkylgruppen, Koordination von Kationen und/oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung, besonders aber durch verzweigte Systeme von Wasserstoffbrücken bestimmt. Hierbei dienen (in Abwesenheit von Kristallwasser und wenn die Wasserstoff-Atome an C(5) durch andere Atome oder Gruppen ersetzt sind) die Imino-Stickstoff-Atome im Pyrimidinring als Donoren und die exocyclischen Sauerstoff-Atome als Aczeptoren, wie es z. B. die Strukturen von Barbital I und II^[1] zeigen.

Die Kristallstruktur von Natrium-1-methyl-5,5-diäthylbarbiturat (auch Natrium-Metharbital oder Natrium-Gemonil genannt) wurde bestimmt, da hier N(1) methyl-



liert, N(3) deprotoniert ist. Daher ist eine Wasserstoffbrückenbildung a priori nicht möglich, so daß sich die anderen Bindungsarten auswirken können.

Wie im Natrium-^[2] und Calcium-Salz^[3] von Barbital (5,5-Diäthylbarbiturat) bewirkt die Deprotonierung des Trioxypyrimidinringes am Imino-Stickstoff-Atom N(3) eine Verkürzung der endocyclischen C—N(3)-Bindungen und eine Streckung der exocyclischen C=O-Bindungen.

N(3)—C(2)	1.339 Å	C(2)—O(2)	1.240 Å
N(3)—C(4)	1.342 Å	C(4)—O(4)	1.233 Å
N(1)—C(2)	1.417 Å	C(6)—O(6)	1.225 Å
N(1)—C(6)	1.362 Å		

Vergleichbare Werte in freien Barbitursäuren betragen 1.37 Å für C—N- und 1.21 Å für C=O-Bindungen (Mittelwerte). Daraus kann auf eine Neuverteilung der formalen negativen Ladung des Anions geschlossen werden, indem Ladung zu den Sauerstoff-Atomen, besonders den beiden zu N(3) benachbarten, übergeht. Von besonderem Interesse ist daher die Elektronegativität des deprotonierten Stickstoff-Atoms und damit seine Fähigkeit, das Natrium-Ion zu koordinieren.

Abbildung 1 zeigt die Packung der Moleküle in der Elementarzelle. Alle Äthylgruppen liegen in hydrophoben Kanälen, die von der Waals-Wechselwirkungen sind schwach: Kein intermolekularer Abstand ist kleiner als 2.45 Å, acht sind kleiner als 2.70 Å. Alle Sauerstoff-Atome befinden sich mit dem Natrium-Ion in hydrophilen Bereichen.

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, ist das Natrium-Ion fünffach koordiniert: drei Sauerstoff-Atome und das deprotonierte Stickstoff-Atom bilden die Basis, das Sauerstoff-Atom O(6) die Spitze einer Pyramide, die das Na-

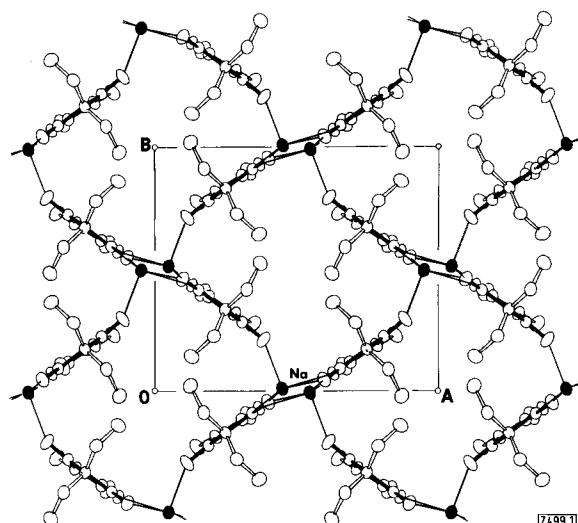


Abb. 1. Packung der Natrium-Metharbital-Moleküle in der Elementarzelle.

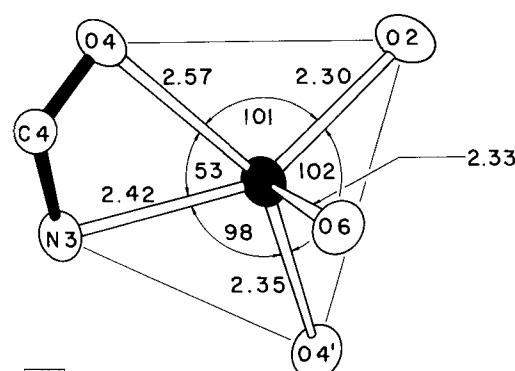


Abb. 2. Koordination [Abstände (Å), Winkel (°)] des Natrium-Ions (schwarz) im Natrium-Metharbital-Gitter.

trium-Ion umschließt. Das Koordinationspolyeder kann auch durch ein Tetraeder, dessen eine Ecke durch die Gruppe N(3)—C(4)=O(4) ersetzt ist, beschrieben werden. Die Polyeder sind eckenverknüpft. Drei Na—O-Abstände sind im erwarteten Bereich (2.30–2.35 Å), einer (Na—O(4)) ist mit 2.57 Å ungewöhnlich groß. Über einen Na—N-Abstand von nur 2.42 Å ist bisher noch nicht berichtet worden.

Na⁺-Ionen werden vorzugsweise von Sauerstoff- und nicht von Stickstoff-Atomen koordiniert. So ist z. B. in der Struktur von Natrium-Barbital^[2] das Na⁺-Ion von einem fast regelmäßigen Tetraeder umgeben ($d_{\text{Na}-\text{O}} = 2.31\text{--}2.35$ Å), während das deprotonierte Stickstoff-Atom ($d_{\text{Na}-\text{N}} = 2.80$ Å) nicht an intermolekularen Wechselwirkungen teilnimmt.

In den wenigen Fällen der Koordination durch Stickstoff ist, selbst in Strukturen wie NaN₃^[4, 5] und NaCl·5^{1/7} NH₃^[6], in denen keine konkurrierenden Sauerstoff-Atome vorhanden sind, kein Na—N-Abstand von weniger als 2.5 Å gefunden worden. Lediglich in anderen Modifikationen bei tiefer Temperatur weisen diese Strukturen mit 2.44 bzw. 2.47 Å vergleichbar kurze Abstände auf.

[1] B. M. Craven, E. A. Vizzini u. M. M. Rodrigues, *Acta Crystallogr. B* 25, 1978 (1969).

[2] B. Berking u. B. M. Craven, *Acta Crystallogr., B* 27, 1107 (1971).

[3] B. Berking, *Acta Crystallogr.*, im Druck (1971).

[4] G. E. Pringle u. D. E. Noakes, *Acta Crystallogr. B* 24, 262 (1968).

[5] S. B. Hendricks u. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* 47, 2904 (1925).

[6] I. Olovsson, *Acta Crystallogr. B*, 879 (1965).

[*] Dr. B. Berking
Crystallography Department, University of Pittsburgh
Pittsburgh, Pa. 15213 (USA)

Der kurze Na—N-Abstand und der überlange Na—O(4)-Abstand in Natrium-Metharbital legen nahe, daß die Na—N-Wechselwirkung nicht eine Folge der starren intramolekularen Gruppierung N(3)—C(4)=O(4) ist, wobei die Koordination eigentlich durch O(4) erfolgt, sondern daß die Elektronegativität des deprotonierten Stickstoff-Atoms der der Sauerstoff-Atome nicht nachsteht.

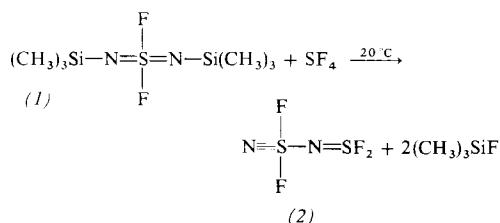
Natrium-Metharbital kristallisiert in der orthorhombschen Raumgruppe Pna_2_1 mit $a = 12.670$, $b = 10.796$, $c = 7.802 \text{ \AA}$, $Z = 4$ und $d_m = 1.369 \text{ g/cm}^3$. 962 Röntgen-Reflexe wurden auf einem automatischen Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.023$ mit Standardabweichungen von 0.002 \AA für die angegebenen Bindungslängen.

Eingegangen am 4. Juni 1971 [Z 499]

N-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimiddifluorid

Von Oskar Glemser und Rainer Höfer^[*]

Das bei der Reaktion von Schwefelnitridtrifluorid NSF_3 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ entstehende Bis(*N*-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid (1) reagiert mit Schwefeltetrafluorid im Autoklaven zu *N*-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimiddifluorid (2) nach



(2) ist die erste Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit einer SN-Einfach-, -Doppel- und -Dreifachbindung im Molekül. Sie zersetzt sich schon bei Raumtemperatur und reagiert mit Wasser sehr heftig. Die Zusammensetzung von (2) ist durch Elementaranalyse, die Struktur durch NMR-, IR- und Raman-Spektren gesichert.

¹⁹F-NMR (ext. CFCI_3): $\delta(-\text{N}=\text{SF}_2) = -37.2$ ppm (Tripllett); $\delta(\text{N}\equiv\text{SF}_2-) = -101.5$ ppm (Triplett) bei -25°C ; $^4J_{\text{FF}} = 4.2$ Hz. IR (cm^{-1}): 1470 st ($\nu_{\text{S}\equiv\text{N}}$), 1222 sst ($\nu_{\text{S}-\text{N}}$), 1085 s, 1008 s, 868 m, 815 m, 779 sst, 659 m, 587 s, 445 s, 414 m. Raman (cm^{-1}): 1475 p ($\nu_{\text{S}\equiv\text{N}}$), 1203 p ($\nu_{\text{S}\equiv\text{N}}$), 1043 dp, 829 p, 726 dp, 662 p, 590 p, 414 p, 381 dp, 273 dp. Massenspektrum (rel. Intensität): Molekül-Ion $\text{NSF}_2-\text{NSF}_2^+$ (90), NSF_2NSF^+ (2), NSF_2NS^+ (3), NSF_2^+ (50), SF_2^+ (100), NSF^+ (30), SF^+ (70), NS^+ (92).

Zwei schwache Signale (Quintett und Tripplett) im ^{19}F -NMR-Spektrum und zusätzliche Fragmente im Massenspektrum ($\text{SF}_4-\text{NSF}_2^+$, $\text{SE}_2-\text{NSF}_2^+$ und SF_3^+) lassen auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen, die wahrscheinlich als $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{SF}_4-\text{N}=\text{SF}_2$ zu formulieren ist; sie liegt zu $\approx 1\%$ im Reaktionsgemisch vor.

Arbeitsvorschrift

Zu 16.1 g (0.066 mol) (1) werden im Autoklaven 18.0 g (0.167 mol) SF_4 vorsichtig zukondensiert (flüss. Luft). Nach

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. R. Höfer
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

dem Aufstauen wird das Reaktionsgemisch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute: 6 g (56%) (2).

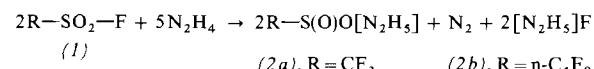
Eingegangen am 24. Juni 1971 [Z 500]

[1] O. Glemser u. J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).

Perfluoralkansulfinsäuren

Von *Herbert W. Roesky* [**]

Freie Perfluoralkansulfinsäuren sind bisher nicht isoliert worden. Wir haben jetzt gefunden, daß Perfluoralkansulfonylfluoride (1) durch Hydrazin reduziert werden und daß dabei Hydrazinium-Salze (2) entstehen, die Schwefel der Oxidationszahl +4 enthalten (vgl.^[1]).



Die Verbindungen (2) sind in Diäthyläther löslich und lassen sich so von Hydraziniumfluorid trennen. Aus ihnen kann man mit konzentrierter Schwefelsäure im Überschuß die entsprechenden Perfluoralkansulfinsäuren freisetzen. Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren zeigen z. B. für $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$: $\delta_{\text{H}} = -11.0$ ppm (Singulett; externer Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), $\delta_{\text{F}} = 78.0$ ppm (Singulett; externer Standard CFCl_3). Der markanteste Unterschied zu den schon länger bekannten Perfluoralkansulfinsäuren^[1] geht aus den IR-Spektren hervor: Erwartungsgemäß beobachtet man bei einem Spektrenvergleich für die Sulfinsäuren keine asymmetrische ($\text{S}=\text{O}$)-Valenzschwingung^[2]. Für $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$ findet man Banden bei 2900 sst, 2450 st, 1700 s, 1185 sst mit Sch 1160, 1095 sst, 850 st, 750 s, 635 s, 587 m, 480 m, 440 st cm^{-1} . Die Perfluoralkansulfinsäuren konnten weiterhin durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen ($\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$: $K_p = 26\text{--}28^\circ\text{C}/0.1$ Torr) und mit Glas nicht reagieren.

Darstellung von $n\text{-}C_4F_9S(O)OH$

In einen Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler (mit aufgesetztem Trockenrohr) gibt man 1400 ml Diäthyläther und 22 g wasserfreies Hydrazin. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 60 g $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ ^{13,41} zugetropft. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weißer Niederschlag. Die ätherische Phase wird davon abgetrennt und im Vakuum eingeengt. Es bleiben 12 g (2b) zurück.

Zu 10 g (2b) gibt man 30 ml konzentrierte Schwefelsäure und destilliert die entstehende Sulfinsäure im Ölpumpenvakuum (Sumpftemperatur 60°C): $K_p = 40-42\text{ °C}$ bei 0.05 Torr; Ausbeute: 7.5 g.

Eingegangen am 1. Juni 1971 [Z 497]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 1954, 4228; 1955, 2901; T. Gramstad u. R. N. Haszeldine, ibid. 1957, 2640; J. Burdon, J. Farzamand, M. Stacey u. J. C. Tatlow, ibid. 1957, 2574; R. M. Scribner, J. Org. Chem. 31, 3671 (1966).

[2] D. T. Sauer u. J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 10, 358 (1971).

[3] V. Beyl, H. Niederprüm u. P. Voss, Liebigs Ann. Chem. 731, 58 (1970).

[4] H. W. Roesky, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 807 (1970).