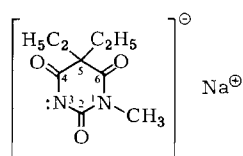


# Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur des wasserstoffbrückenfreien Barbiturates Natrium-Metharbital

Von Bernhard Berking<sup>[\*]</sup>

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 Acceptoren, wie es z. B. die Strukturen von Barbital I und II<sup>[1]</sup> zeigen.

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



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

Wie im Natrium-<sup>[2]</sup> und Calcium-Salz<sup>[3]</sup> 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 van 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-

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

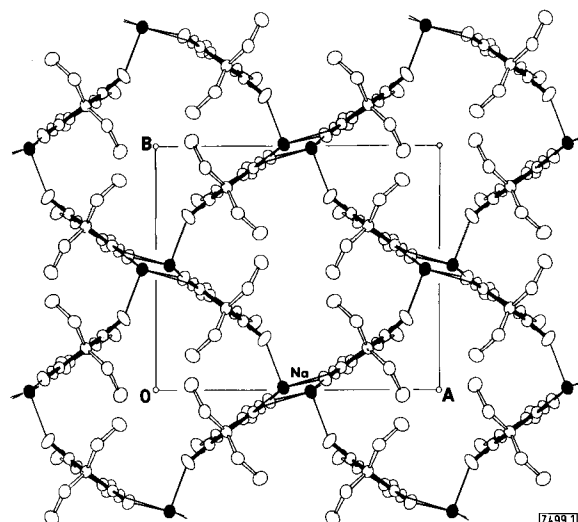


Abb. 1. Packung der Natrium-Metharbital-Moleküle in der Elementarzelle.

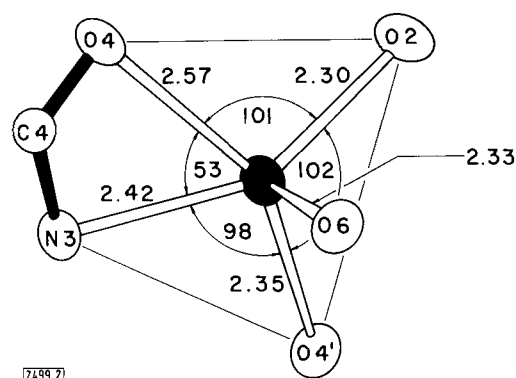


Abb. 2. Koordination [Abstände (Å), Winkel (°)] des Natrium-Ions (schwarz) im Natrium-Metharbital-Gitter.

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

In den wenigen Fällen der Koordination durch Stickstoff ist, selbst in Strukturen wie NaN<sub>3</sub><sup>[4,5]</sup> und NaCl·5<sup>1/7</sup> NH<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, 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. 18, 879 (1965).

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.

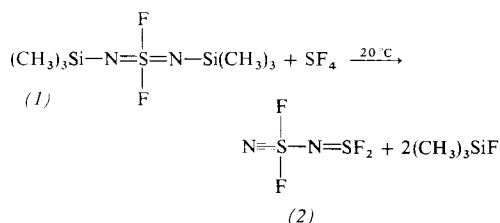
Natrium-Metharbital kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit  $a=12.670$ ,  $b=10.796$ ,  $c=7.802$  Å,  $Z=4$  und  $d_m=1.369$  g/cm<sup>3</sup>. 962 Röntgen-Reflexe wurden auf einem automatischen Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung konvergierte bei  $R=0.023$  mit Standardabweichungen von 0.002 Å für die angegebenen Bindungslängen.

Eingegangen am 4. Juni 1971 [Z 499]

### N-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimiddifluorid

Von Oskar Glemser und Rainer Höfer<sup>[\*]</sup>

Das bei der Reaktion von Schwefelnitridtrifluorid NSF<sub>3</sub> mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid LiN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 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.

<sup>19</sup>F-NMR (ext. CFCl<sub>3</sub>):  $\delta(-\text{N}=\text{SF}_2) = -37.2$  ppm (Triplett);  $\delta(\text{N}=\text{SF}_2-) = -101.5$  ppm (Triplett) bei  $-25^\circ\text{C}$ ;  $^4J_{\text{FF}} = 4.2$  Hz. IR (cm<sup>-1</sup>): 1470 st ( $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ ), 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<sup>-1</sup>): 1475 p ( $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ ), 1203 p ( $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ ), 1043 dp, 829 p, 726 dp, 662 p, 590 p, 414 p, 381 dp, 273 dp. Massenspektrum (rel. Intensität): Molekül-Ion NSF<sub>2</sub>—NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (90), NSF<sub>2</sub>NSF<sup>+</sup> (2), NSF<sub>2</sub>NS<sup>+</sup> (3), NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> (50), SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (100), NSF<sup>+</sup> (30), SF<sup>+</sup> (70), NS<sup>+</sup> (92).

Zwei schwache Signale (Quintett und Triplett) im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und zusätzliche Fragmente im Massenspektrum (SF<sub>4</sub>—NSF<sub>2</sub><sup>+</sup>, SE<sub>2</sub>—NSF<sub>2</sub><sup>+</sup> und SF<sub>3</sub><sup>+</sup>) lassen auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen, die wahrscheinlich als F<sub>2</sub>S=N—SF<sub>4</sub>—N=SF<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> 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 Auftauen wird das Reaktionsgemisch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute: 6 g (56%) (2).

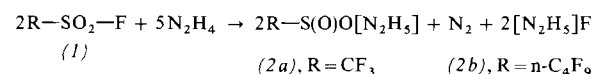
Eingegangen am 24. Juni 1971 [Z 500]

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

### Perfluoralkansulfinsäuren

Von Herbert W. Roesky<sup>[\*]</sup>

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.<sup>[1]</sup>).



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 <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren zeigen z. B. für CF<sub>3</sub>S(O)OH:  $\delta_{\text{H}} = -11.0$  ppm (Singulett; externer Standard (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si),  $\delta_{\text{F}} = 78.0$  ppm (Singulett; externer Standard CFCl<sub>3</sub>). Der markanteste Unterschied zu den schon länger bekannten Perfluoralkansulfonsäuren<sup>[1]</sup> geht aus den IR-Spektren hervor: Erwartungsgemäß beobachtet man bei einem Spektrenvergleich für die Sulfinsäuren keine asymmetrische (S=O)-Valenzschwingung<sup>[2]</sup>. Für CF<sub>3</sub>S(O)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<sup>-1</sup>. Die Perfluoralkansulfinsäuren konnten weiterhin durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen (CF<sub>3</sub>S(O)OH: Kp = 26–28°C/0.1 Torr) und mit Glas nicht reagieren.

#### Darstellung von n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>S(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-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F<sup>[3,4]</sup> zugetropft. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weißer Niederschlag. Die ätherische Phase wird davon abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. 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): Kp = 40–42°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. Farazmand, 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).