

Eine neue, protonengeordnete, zweidimensionale Vernetzung von Wassermolekülen im Pyridin-Trihydrat

Von Dietrich Mootz und Hans-Georg Wussow^[*]

Professor George A. Jeffrey zum 65. Geburtstag gewidmet

Pyridin und Wasser bilden eine Additionsverbindung im festen Zustand, die bisher als Dihydrat angesehen wurde^[1]. Durch eine neue Untersuchung des Schmelzdiagramms Pyridin-Wasser und eine vollständige Kristallstrukturbestimmung konnten wir diese Verbindung^[2] nun als Trihydrat und ihren Aufbau als in ungewöhnlicher Weise durch Wasserstoffbrücken geprägt charakterisieren.

Pyridin-Trihydrat schmilzt bei -29.5°C inkongruent unter Zerfall in Flüssigphase und Eis. Aus Lösungen mit ca. 40 Mol-% Pyridin erhaltene Einkristalle zeigen die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle und bei -50°C die Gitterkonstanten $a = 1244.6(3)$, $b = 1783.2(6)$, $c = 679.1(2)$ pm. Die Strukturbestimmung (932 signifikante Reflexe, $R = 0.078$) führte für alle Atome zu geordneten Positionen. Durch fünf unabhängige Wasserstoffbrücken mit $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen von 274.7 bis 284.0 pm sind die Wassermoleküle unter Bildung von anellierten Vier-, Fünf- und Sechsringen im Mengenverhältnis 1:2:1 zweidimensional vernetzt (Abb. 1^[3]). Ein Proton an jedem Atom $\text{O}(1)$ nimmt an dieser Vernetzung nicht teil, sondern macht abwechselnd zu beiden Seiten aus der Wasserschicht heraus eine Wasserstoffbrücke zum N-Atom eines Pyridinmoleküls ($\text{O} \cdots \text{N}$ 279.6 pm). Auf diese Weise sind die Pyridinmoleküle zwischen im Abstand $b/2$ aufeinanderfolgenden Wasserschichten eingeschlossen.

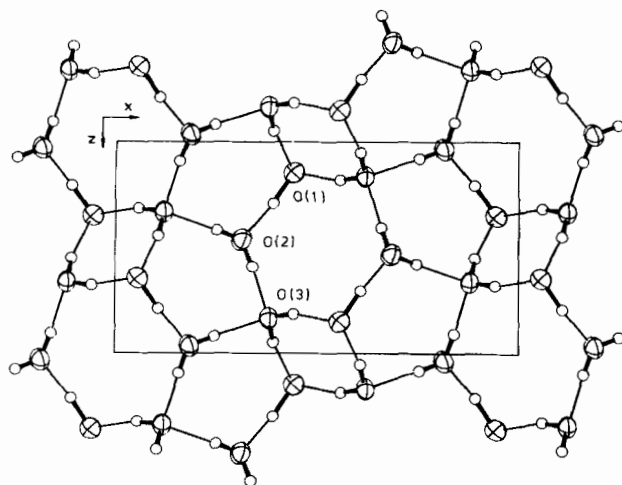


Abb. 1. Zweidimensionale Vernetzung der Wassermoleküle in Pyridin-Wasser (1/3) durch Wasserstoffbrücken.

Die Geometrie des Einschlusses und die Vernetzung der Wassermoleküle sind somit grundsätzlich anders als bei den dreidimensionalen polyedrischen Clathrat- und Semiclathrat-Hydraten^[4] (u. a. Gashydrate, höhere Hydrate von Alkylaminen), wenngleich die auftretenden Ringe in den Wasserstrukturen und in begrenzten Bereichen auch ihre Anellierung gemeinsame Strukturelemente sind. – Zweidimensionale Wasserstrukturen wurden auch bei den Hexahydraten des Piperazins^[5] und Pinakols^[6] beobachtet, in beiden Fällen aber nur mit Fünfringen, fehlgeordneten Protonen und weiterführender Vernetzung durch die difunktionellen organischen Moleküle.

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. H.-G. Wussow
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 22. Februar 1980 [Z 500]

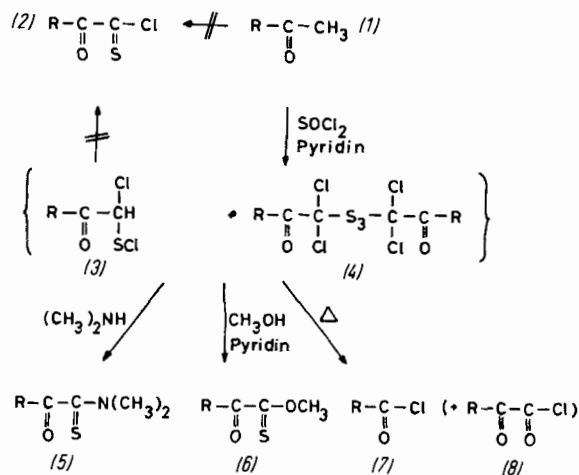
- [1] M. Ewert, Bull. Soc. Chim. Belg. 46, 90 (1937).
- [2] Auch von Pyridin selbst konnten wir kürzlich die Kristallstruktur bestimmen. Sie ist mit vier unabhängigen Molekülen in allgemeinen Lagen (Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 16$) unerwartet kompliziert.
- [3] C. K. Johnson, Zeichenprogramm ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. (1976).
- [4] G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, Prog. Inorg. Chem. 8, 43 (1967); G. A. Jeffrey, Acc. Chem. Res. 2, 344 (1969).
- [5] D. Schwarzenbach, J. Chem. Phys. 48, 4134 (1968).
- [6] H. S. Kim, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. 53, 3610 (1970).

Entstehen bei der Reaktion von Methylketonen mit Thionylchlorid α -Oxo-thiocarbonsäurechloride?[*]

Von Gunadi Adiwidjaja, Horst Günther und Jürgen Voß^[*]

Oka und Hara^[2] glaubten, α -Oxo-thiocarbonsäurechloride (2) aus Methylketonen (1) sowie aus den dabei entstehenden α -Chlorsulfonylchloriden (3) erzeugt zu haben. Als Strukturbeweis dienten lediglich die nicht sehr aussagekräftigen ^1H -NMR-Spektren, eine $\text{C}=\text{S}$ -Bande bei 1230 cm^{-1} (die aber von Thionylchlorid herrührt) und eine Massenslinie bei $m/e = 184$ des aus Acetophenon (1b) gewonnenen Produktgemischs sowie dessen Folgereaktion zum α -Oxo-thioamid (5b). – Verbindungen des Typs (2) sind ansonsten mit Ausnahme der Oxamidderivate $\text{R}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CS}-\text{Cl}$ ^[3] nicht beschrieben, und ihre Existenz ist wenig wahrscheinlich (vgl. ^[4]).

Wir erhielten bei sehr genauer sowie modifizierter Nacharbeitung der Angaben in^[2] andere Resultate (siehe Schema 1). Daß aus (1) mit Thionylchlorid in Pyridin eine Mischung aus (3) und dem Trisulfan (4) entsteht, folgt aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und zwar besonders den ^{13}C -NMR-Spektren. (4a), das bei -20°C in bis zu 25% Ausbeute aus dem Rohprodukt auskristallisiert, wurde u. a. durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). (4b) konnte durch Säulenchromatographie isoliert werden (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1:1), 5% Ausbeute).



Schema 1

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dipl.-Chem. H. Günther
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

[**] 7. Mitteilung über aktivierte Thiocarbonsäureester. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Vo 180/5) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Chemischen Werken Huls für 1,3,5-Triacetylbenzol. – 6. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Primär- und Folgeprodukte der Reaktion von Methylketonen (1) mit Thionylchlorid.

Verb. [a]	R	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR δ-Werte	¹³ C-NMR δ-Werte
(3a)	<i>t</i> Bu	50 [b]		1.28 (s, <i>t</i> Bu), 6.08 (s, CH)	204.5 (CO), 65.5 (CCl)
(3b)	Ph	45 [b]		6.64 (s, CH), 7.45–8.35 (m, Ph)	189.0 (CO), 65.7 (CCl)
(4a)	<i>t</i> Bu	40 [b]	72.5	1.50 (s, <i>t</i> Bu)	198.2 (CO), 94.1 (CCl ₂)
(4b)	Ph	40 [b]	106	7.32–8.22 (m, Ph)	184.6 (CO), 93.8 (CCl ₂)
(5a)	<i>t</i> Bu	96 [c]	40.5	1.27 (s, <i>t</i> Bu), 3.10 (s, NMe), 3.32 (s, NMe)	207.3 (CO), 198.1 (CS)
(5b)	Ph	78 [d]	84.5 [e]	3.13 (s, NMe), 3.44 (s, NMe), 7.28–7.43 (m, 3H), 7.73–7.93 (m, 2H)	188.4 (CO), 196.6 (CS)
(5c)	<i>p</i> - <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	69 [d]	116	1.37 (s, <i>t</i> Bu), 3.23 (s, NMe), 3.57 (s, NMe), 7.35–8.19 (m, 4H)	
(5d)	3,5- <i>t</i> Bu ₂ -C ₆ H ₃	47 [d]	162	1.39 (s, 2 <i>t</i> Bu), 3.25 (s, NMe), 3.58 (s, NMe), 7.55–7.77 (m, 3H)	
(5e)	<i>p</i> -Me ₂ N-CS-CO-C ₆ H ₄ [f]	85	202		
(5f)	Me ₂ N-CS [g]	5	118		
(5g)	3,5-(Me ₂ N-CS-CO) ₂ C ₆ H ₃ [h]	3	226	3.25 (s, 3 NMe), 3.56 (s, 3 NMe), 8.69 (s, 3H)	184.5 (CO), 194.2 (CS)
(6a)	<i>t</i> Bu [i]	79 [d]	68–69/9	1.25 (s, <i>t</i> Bu), 4.13 (s, OMe)	203.2 (CO), 214.3 (CS)
(6b)	Ph [k]	56 [d]	86.5/0.2	4.22 (s, OMe), 7.33–7.52 (m, 3H), 7.80–7.97 (m, 2H)	187.2 (CO), 212.9 (CS)
(6c)	<i>p</i> - <i>t</i> Bu-C ₆ H ₄	40 [d]	114/0.2	1.30 (s, <i>t</i> Bu), 4.27 (s, OMe), 7.40–7.98 (m, 4H)	
(6d)	3,5- <i>t</i> Bu ₂ -C ₆ H ₃	51 [d]	37.5–39	1.33 (s, 2 <i>t</i> Bu), 4.25 (s, OMe), 7.60–7.72 (m, 3H)	
(10a)	<i>t</i> Bu	77 [l]	77.5	1.55 (s, <i>t</i> Bu), 3.20 (s, NMe), 3.49 (s, NMe)	201.7 (NCS), 258.8 (CS)

[a] (4a), (4b), (5) und (6) ergaben korrekte Analysenwerte. (3c), (3d), (4c) und (4d) wurden nicht charakterisiert; die aus (1c) und aus (1d) mit Thionylchlorid erhaltenen Mischungen wurden direkt mit Nucleophilen umgesetzt. [b] NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Bezogen auf (3a); [(3a) + (4a)] ergab 85% (5a). [d] Aus [(3) + (4)], bezogen auf (1). [e] Lit.-Fp = 84–85 °C [2]. [f] Aus 1,4-Diacetylbenzol. [g] Aus Aceton. [h] Aus 1,3,5-Triacetylbenzol. [i] λ_{max} (Isooctan) = 392 (lg ϵ = 1.68), 309 (2.25), 260 (3.39) s, 220 (3.94) nm; $\nu(\text{CO}) = 1705 \text{ cm}^{-1}$. [k] λ_{max} (Isooctan) = 398 (lg ϵ = 1.97), 338 (2.39), 251 (4.17), 218 (3.54) s; $\nu(\text{CO}) = 1665 \text{ cm}^{-1}$. [l] Bezogen auf (5a).

Sowohl das Gemisch [(3) + (4)] als auch reines (4) ergeben mit Dimethylamin nahezu quantitativ α -Oxo-thioamide (5). Diese Reaktion ist auf andere sekundäre aliphatische oder araliphatische Amine sowie auf *tert*-Butylamin übertragbar.

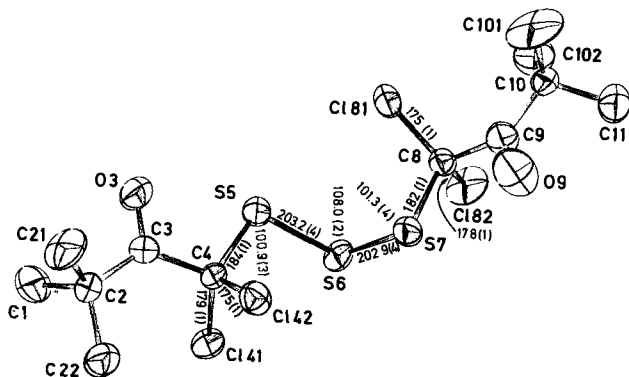


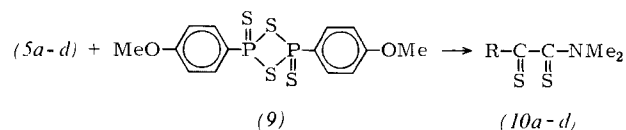
Abb. 1. Molekülstruktur des Trisulfans (4a) im Kristall (ORTEP-Zeichnung); Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. – Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 2655.6$, $b = 1173$, $c = 629.1 \pm 0.1$ pm, $Z = 4$, $\rho = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$. Die Reflexintensitäten wurden mit dem automatischen Einkristalldiffraktometer Syntex P₂₁ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) gemessen und wie üblich korrigiert. Die Kristallstruktur wurde an 1584 symmetrisch unabhängigen Strukturamplituden mit der Direktmethode unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN bestimmt und bis $R = 6.8\%$ ($R_w = 6.1\%$) verfeinert.

Mit Methanol in Gegenwart von Basen entstehen die bisher nicht bekannten α -Oxo-thionester (6) (siehe Tabelle 1), die zu den wenigen Estern mit benachbarter C=O- und C=S-Gruppe gehören. Im Gegensatz zu den blauen α -Thioxo-estern R-CS-CO-OR , die zur Dimerisierung neigen^[5], sind die orangefarbenen Isomere (6) stabil.

Bemerkenswerterweise erhielten wir auch aus 1,4-Diacetylbenzol 85% 1,4-Benzolbis(*N,N*-dimethyl- α -oxo-thioacetamid) (5e), und selbst aus den sehr komplizierten Reaktionsgemischen, die bei der Einwirkung von SOCl_2 auf Aceton oder 1,3,5-Triacetylbenzol entstehen, konnten wir durch

Säulenchromatographie 5% *N,N,N',N'*-Tetramethylmesoxal-säuredithioamid (5f)^[6] bzw. 3% des Trithioamids (5g) in analysenreiner Form isolieren (Tabelle 1). – 2,4,6-Tri-*tert*-butylacetophenon reagiert dagegen nicht zum entsprechenden Thioamid.

Die α -Oxo-thioamide (5) lassen sich mit dem dimeren Phosphorsulfid (9)^[7] in guten Ausbeuten zu roten bis grünschwarzen α -Thioxo-thioamiden (10) schwefeln, einer Substanzklasse, aus der bisher nur ein Beispiel bekannt war^[8].



Die leicht auch in größeren Mengen zugängliche Mischung aus (3) und (4) ist somit ein wertvolles Ausgangsmaterial für Produkte, die mutmaßlich aus dem nach wie vor unbekannten (2) entstehen würden.

Beim Erhitzen (Destillieren) erhält man aus [(3) + (4)] Säurechloride (7) und (8b), nicht die reinen α -Chlorsulfonylchloride (3) und keinesfalls (2)^[2]. In diesem Licht sind neuere Angaben von Pizey und Symeonides^[9] zu sehen, die bei der Umsetzung von Pinakolon mit Thionylchlorid lediglich Pivaloylchlorid (7a), also das Thermolyseprodukt von [(3a) + (4a)], erhalten konnten. Die überraschend einheitliche Thermolyse ist aber präparativ nicht ohne Interesse, weil sie praktisch in einem Schritt mit akzeptablen Ausbeuten von Methylketonen zu Säurechloriden führt.

Arbeitsvorschrift

(5a): 4.32 g (10 mmol) (4a) in 50 ml Ether werden unter Rühren bei -80°C in eine Lösung von 4.5 g (100 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ in 50 ml Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur gießt man den Ansatz in 500 ml Wasser, neutralisiert mit verd. HCl, trennt den Ether ab, extrahiert die wäßrige Phase mit CHCl_3 , wäscht die organischen Pha-

sen mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und engt ein. Umkristallisation des Rückstands aus Hexan ergibt blaßgelbe Kristalle von (5a). – (5b–d) werden analog aus [(3) + (4)] synthetisiert.

(6a): Das aus 5 g (50 mmol) (1a) erhaltene Gemisch [(3a) + (4a)] wird in 100 ml Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise bei 0 °C mit 27.7 ml (20.2 g = 200 mmol) Triethylamin versetzt. Man verdünnt mit 300 ml Wasser, neutralisiert mit verd. HCl, ethert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und engt ein. Der Rückstand wird in CHCl₃ über eine Schicht SiO₂ filtriert und im Vakuum destilliert; (6a) ist ein orange-gelbes Öl.

(10a): 5 g (28.9 mmol) (5a) werden in 60 ml Toluol gelöst, mit 6.5 g (15.9 mmol) (9) vermischt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man den Ansatz in 500 ml Wasser, extrahiert mit Ether (3 × 150 ml), wäscht die Etherphasen zweimal mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und engt ein. Der rote, kristalline Rückstand wird in CHCl₃ gelöst und über eine Schicht SiO₂ filtriert. (10a) bildet leuchtend karminrote Kristalle.

Normaldruckdestillation von [(3a) + (4a)] führt zu 50% [bez. auf (1a)] (7a). – [(3b) + (4b)] ergibt ein Gemisch aus (7b) (36% Ausbeute) und (8b) (15% Ausbeute).

Eingegangen am 14. Mai 1979,
ergänzt am 25. Februar 1980 [Z 507]

- [1] J. Voß, H. Günther, *Synthesis* 1978, 849.
[2] K. Oka, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2783.
[3] W. G. Phillips, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* 37, 1526 (1972).
[4] G. Seybold, *Angew. Chem.* 87, 710 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 703 (1975).
[5] K. Thimm, J. Voß, *Tetrahedron Lett.* 1975, 537; P. Metzner, J. Vialle, A. Vibel, *Tetrahedron* 34, 2289 (1978).
[6] E. Campagne, G. Skowronski, R. A. Forsch, J. C. Beckman, *Synth. Commun.* 6, 387 (1976), haben (5f) auf einem komplizierten anderen Weg erhalten.
[7] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 223 (1978).
[8] P. A. Barrett, *J. Chem. Soc.* 1957, 2056.
[9] J. S. Pizey, K. Symeonides, *Phosphorus Sulfur* 8, 1 (1980).

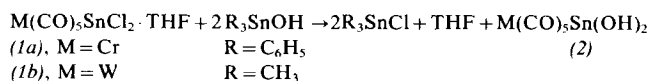
Eine neue Variante der Amphoterie von Zinn(II)-hydroxid: Sn(OH)₂ als Stannio-Komplexligand^[*]

Von Wolf-Walther du Mont und Brigitte Neudert^[*]

Zinn(II)-hydroxid ist eine farblose, hochassozierte, nicht unzersetztes lösliche oder schmelzbare Verbindung immer noch unbekannter Struktur^[1]. Versuche zur Fällung von Zinn(II)-hydroxid aus wäßrigen Lösungen ergeben nicht Sn(OH)₂, sondern basische Sn^{II}-Derivate, die der Zusam-

mensetzung SnO₂H₂ nur nahekomen wie zum Beispiel „3 SnO · H₂O“. Strukturmerkmale solcher Verbindungen sind Sn—O(H)—Sn- und Sn—O—Sn-Verbrückungen sowie pyramidale Anordnungen SnO₃ und SnO₄ am Zinn(II)^[1,2]. Die Amphoterie von „Sn(OH)₂“ (in wäßrigem Medium: Acceptor und Donor von OH[−]) ist seit langem bekannt. Für Baseneigenschaften von Zinn(II)-hydroxid nicht durch seine OH-Gruppen, sondern durch das Metall selber als weiche Lewis-Base gab es bisher keine Hinweise. Gelingt es, das 5s-Elektronenpaar am Zinn zur Koordination mit Metallacceptoren heranzuziehen, ohne die Zinn-Sauerstoff-Verbrückung wesentlich zu stören, so erscheint Sn(OH)₂ als nicht-toxischer polymerer Träger für Übergangsmetallkatalysatoren von Interesse.

Wir haben nun die ersten derartigen Komplexe hergestellt, in denen Übergangsmetallacceptoren ML_n tatsächlich durch koordinative Sn—M-Bindungen an Zinn(II)-hydroxid fixiert sind. Das in SnO und seinen Derivaten häufig stereochemisch aktive Elektronenpaar am Zinn^[2a,3] kann also im Prinzip zur Zinn-Übergangsmetall-Koordination benutzt werden.



Unser Verfahren zur Herstellung der Sn(OH)₂-Metallkomplexe beruht wie die Zuckermansche Synthese von Sn(OH)₂ auf dem Chlorid/Hydroxid-Austausch mit Triphenyl- oder Trimethylzinnhydroxid: Die SnCl₂-Metallkomplexe (1) reagieren mit R₃SnOH in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage unter Bildung von Pentacarbonyl(dihydroxystannio)chrom(0) (2a) bzw. -wolfram(0) (2b), die sich in 50–75% Ausbeute als gelbes bzw. farbloses Pulver isolieren lassen.

Die physikalischen Eigenschaften der Sn(OH)₂-Metallkomplexe sind denen von Zinn(II)-hydroxid bemerkenswert ähnlich: Die neuen Verbindungen (2) sind nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar (Zers. oberhalb etwa 150 °C), sie sind schwerlöslich in Wasser, Alkoholen und inerten organischen Lösungsmitteln. Bestätigt wird die Zinn-Übergangsmetall-Koordination durch wohlaufgelöste Dublettsignale in den ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektren (Tabelle 1); die Werte für die Isomerieverschiebungen sind gegenüber Sn(OH)₂ durch den Abzug von 5s-Elektronen in Sn—Cr- oder Sn—W-Bindungen in charakteristischer Weise erniedrigt^[4], die Quadrupolaufspaltungen vergrößert.

Im Gegensatz zu Sn(OH)₂ sind die Komplexe (2) genügend löslich in Tetrahydrofuran (THF), um die Aufnahme von Kernresonanzspektren zu ermöglichen. Die ¹¹⁹Sn-NMR-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Sn(OH)₂-Metallkomplexe (2) [a].

	¹¹⁹ Sn-Mößbauer [b]		¹¹⁹ Sn-NMR [c]	IR [d]	ν(CO)
	I.S. (δ)	Q.S. (Δ)			
(2a)	1.95	2.72	+ 9.5	3505 (br)	2072 s, 2000 sh, 1950 vs
(2b)	1.98	2.76	− 198	3530 (br)	2088 s, 2000 sh, 1940 vs (br)
Sn(OH) ₂ [1]	2.83	2.20	—	3390 (br)	—

[a] Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse bestätigt. [b] δ- und Δ-Werte in mm · s^{−1}; BaSnO₃ als Standard [4]. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Prof. J. J. Zuckerman, University of Oklahoma, Norman, OK. [c] Konz. Lösungen in THF/C₆D₆; Bruker SXP, 33.55 MHz; (CH₃)₄Sn als Standard. [d] Nujol-Suspension zwischen CsI-Platten, Werte in cm^{−1}.

[*] Priv.-Doz. Dr. W.-W. du Mont, B. Neudert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Reaktionen an komplexgebundenen Carbenanalogen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 450, 57 (1979).

Spektren zeigen jeweils ein Signal (Tabelle 1), das von (2b) ist gegenüber dem von (2a) um ungefähr 200 ppm zu hohem Feld verschoben^[5]. In diesen Lösungen liegen THF-Addukte der Stannio-Komplexe vor, wie auch aus den veränderten CO-Valenzschwingungsfrequenzen hervorgeht. Die Lage der ν(CO)-Banden der festen basenfreien, aber durch Zinn-Sau-