

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

Von Dietrich Mootz und Hans-Georg Wussow<sup>[\*]</sup>

Professor George A. Jeffrey zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Pyridin-Trihydrat schmilzt bei  $-29.5^{\circ}\text{C}$  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  $-50^{\circ}\text{C}$  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<sup>[3]</sup>). 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.

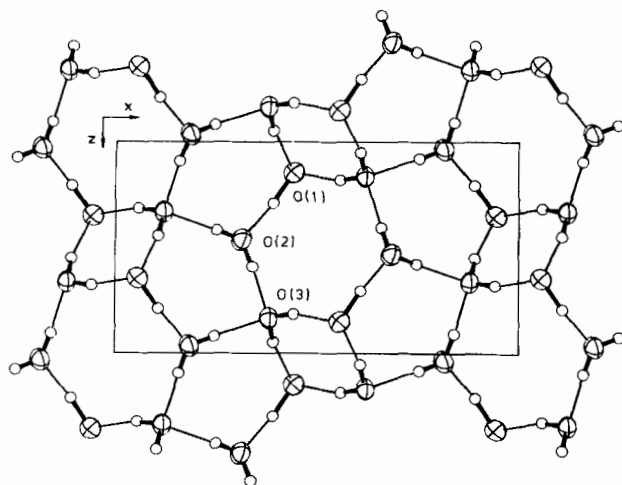


Abb. 1. Zweidimensionale Vernetzung der Wassermoleküle in Pyridin-Wasser (1/3) durch Wasserstoffbrücken.

Die Geometrie des Einschlusses und die Vernetzung der Wassermoleküle sind somit grundsätzlich anders als bei den dreidimensionalen polyedrischen Clathrat- und Semiclathrat-Hydraten<sup>[4]</sup> (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<sup>[5]</sup> und Pinakols<sup>[6]</sup> 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]

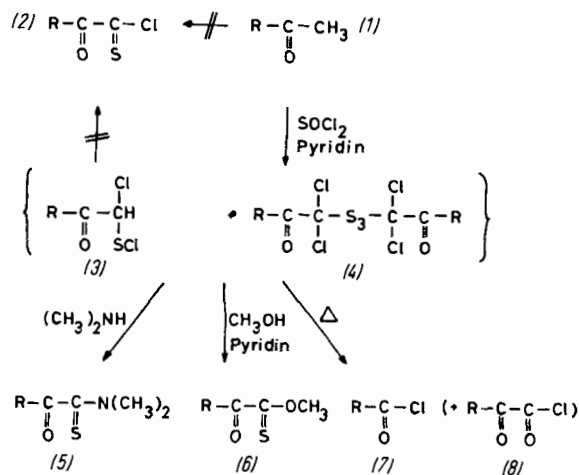
- [1] M. Ewert, Bull. Soc. Chim. Belg. 46, 90 (1937).
- [2] Auch von Pyridin selbst konnten wir kürzlich die Kristallstruktur bestimmen. Sie ist mit vier unabhängigen Molekülen in allgemeinen Lagen (Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 16$ ) unerwartet kompliziert.
- [3] C. K. Johnson, Zeichenprogramm ORTEP 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 $\alpha$ -Oxo-thiocarbonsäurechloride?[\*]

Von Gunadi Adiwidjaja, Horst Günther und Jürgen Voß<sup>[\*]</sup>

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

Wir erhielten bei sehr genauer sowie modifizierter Nacharbeitung der Angaben in<sup>[2]</sup> 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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. (4a), das bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in bis zu 25% Ausbeute aus dem Rohprodukt auskristallisiert, wurde u. a. durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). (4b) konnte durch Säulenchromatographie isoliert werden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  (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].