

Gesamtzusammensetzung des hydratisierten Produkts (kristalline und amorphe Anteile). Daraus folgt, daß die Zusammensetzungen von amorpher und kristalliner Phase sehr ähnlich sind, was zu Beginn unserer Untersuchungen nicht offensichtlich war.

Experimentelles

Die Ca/Al-Phase wurde durch 200 h Erhitzen eines äquimolaren Gemisches der reinen Reaktanten Al_2O_3 und CaCO_3 auf 1300 °C erhalten. Der Reaktionsverlauf wurde periodisch anhand von Röntgenpulveraufnahmen kontrolliert. Das gesinterte Endprodukt wurde zu einem feinen Pulver zermauert und durch ein 10-µm-Sieb gesiebt. Als optimal hatte sich die Hydratisierung von CaAl_2O_4 bei 5 °C mit Wasser im Überschuß erwiesen, wobei in regelmäßigen Intervallen gerührt wurde. Das Endprodukt wurde filtriert, mit Aceton gewaschen und röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert. Das zur Strukturlösung und -verfeinerung verwendete Pulverdiagramm wurde in Reflexion auf einem hochauflösenden RIGAKU-Pulverdiffraktometer mit Cu-Drehanode und primärseitig angebrachtem, gebogenem Ge(111)-Monochromator erhalten. Der Vergleich mit einem auf einem INEL-X-ray-PS-Diffraktometer in einer Glaskapillare aufgenommenen Röntgenpulverdiagramm bestätigte, daß die Flachbettprobe keine bevorzugt orientierten Kristallite aufwies.

Um eine für die Neutronenbeugung geeignete Probe zu erhalten, wurde die Hydratisierung von CaAl_2O_4 mit deuteriertem Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente waren jedoch sehr enttäuschend: In einem sehr intensitätsstarken Untergrund ließen sich nur wenige Reflexe ausmachen, ein deutlicher Hinweis auf hohe thermische und Lagefehlordnungen der Deuteriumatome.

Eingegangen am 21. Juli 1997 [Z10715]

Stichwörter: Aluminium • Festkörperstrukturen • Pulverdiffraktometrie • Strukturaufklärung • Zement

- [1] G. Assarsson, *Sveriges Geol. Undersök. 27 Ser. C* **1933**, 379, 22.
- [2] V. W. Gessner, D. Müller, H. J. Behrens, G. Z. Scheler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 193–199.
- [3] X. Cong, R. J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 409–416.
- [4] F. G. Buttler, H. F. W. Taylor, *Il cemento* **1978**, 75, 147.
- [5] J. Skibsted, E. Henderson, H. J. Jakobsen, *J. Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1013–1027.
- [6] F. Guirado, S. Galí, S. Chinchón, *Cement Concrete Res.*, eingereicht.
- [7] J. Rius, J. Sañé, C. Miravilles, J. M. Amigó, M. M. Reventós, D. Louér, *Anal. Quím. Int. Ed.* **1996**, 92, 223–227.
- [8] J. Rius, *AJUST: A whole-pattern profile-fitting program for extracting integrated intensities*, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, **1994**.
- [9] Kristallographische Daten von $[\text{CaAl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.84\text{H}_2\text{O}$: empirische Formel $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$, M_r 299.2, hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}_3/m$, $a = b = 16.387(2)$, $c = 8.279(1)$ Å, $Z = 6$, $V = 1925$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.548$ g cm⁻³, weißes Pulver, $\lambda = 1.5406$ Å, $T \approx 25$ °C, Meßbereich 5–100° (2θ), 1900 Meßpunkte, 30 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, Rietveld-Verfeinerung an Röntgenpulverdaten mit geometrischen Einschränkungen, dabei verwendeter Meßbereich 9–70° (2θ), $R_p = 16.7$, $R_{\text{wp}} = 18.0$, $R_B = 8.6$, $\chi^2 = 3.5$, $R_p = 100 \sum |y_{\text{oi}} - y_{\text{ci}}| / \sum |y_{\text{oi}}|$, $R_{\text{wp}} = 100 (\sum w |y_{\text{oi}} - y_{\text{ci}}|^2 / \sum w |y_{\text{oi}}|^2)^{0.5}$, $R_B = 100 \sum |I_k - I_{\text{ck}}| / \sum |I_k|^2 = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$.
- [10] J. Rius, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, 49, 406–409.
- [11] J. Rius, *XLENS: A direct methods program based on the SUMF tangent formula*, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC, **1992**.
- [12] J. Rodriguez-Carvajal in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, Frankreich, **1990**, S. 127.
- [13] J. F. Berar, G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 128–129.

- [14] R. A. Young in *The Rietveld Method* (Hrsg.: R. A. Young), *IUCr Monographs on Crystallography*, Vol. 5, Oxford University Press, **1995**, S. 1–39.
- [15] R. Allmann, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779–793.
- [16] R. Weiss, D. Grandjean, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1329–1330.
- [17] G. A. Lager, T. Armbruster, J. Faber, *Am. Miner.* **1987**, 72, 756–765.
- [18] A. Moore, H. F. W. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 386–393.
- [19] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 385.
- [20] E. A. Vernoislova, V. Lumin, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 291–294.

Durch vier Wasserstoffbrückenbindungen vermittelte Selbstkomplementarität**

Felix H. Beijer, Huub Kooijman, Anthony L. Spek, Rint P. Sijbesma und E. W. Meijer*

Bei der Selbstorganisation von Molekülen zu definierten Aggregaten gehören Wasserstoffbrückenbindungen zu den nützlichsten Wechselwirkungen.^[1] Stärke und Selektivität dieser Bindungen können dadurch verstärkt werden, daß man definierte Anordnungen von Donoren (D) und Aczeptoren (A) verwendet. Anordnungen von zwei und drei H-Brücken wurden bereits detailliert untersucht, und es zeigte sich, daß ihre Stärke in CDCl_3 von der genauen Positionierung der Donoren und Aczeptoren zueinander abhängt. In dreifach durch H-Brücken gebundenen Komplexen schwanken die Assoziationskonstanten K_a beispielsweise zwischen 10^2 – 10^3M^{-1} bei DAD-ADA-Paaren und 10^5 – 10^6M^{-1} bei DDD-AAA-Paaren.^[2] Diese Unterschiede beruhen nach Jorgensen^[3] auf sekundären elektrostatischen Wechselwirkungen. Die sich aus dieser Analyse ergebenden Regeln werden heute verbreitet zum Design komplementärer Wirt-Gast-Systeme eingesetzt, die hohe Selektivität, Erkennung und starke Bindungen aufweisen.

Für eine Vielzahl von Anwendungen wie molekularen Behältern^[4] und supramolekularen Röhren^[5] ist Selbstkomplementarität erforderlich. Diese kann offensichtlich nur in Anordnungen mit einer geraden Zahl von H-Brücken auftreten. Es gibt zwar einige Beispiele für selbstkomplementäre Anordnungen mit zwei H-Brücken,^[6] Anordnungen mit vier

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, F. H. Beijer, Dr. R. P. Sijbesma
Laboratory of Organic Chemistry, Eindhoven
University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. +40/2472655
E-mail: tgbom@chem.tue.nl
Dr. H. Kooijman, Dr. A. L. Spek^[+]
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Crystal and Structural Chemistry, Universität Utrecht
Padualaan 8, 3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. +30/2533940
E-mail: spea@chem.ruu.nl

[+] Kristallstrukturanalyse

[**] Die Autoren danken H.-J. Luinge, B. Lutz und J. van der Maas, Universität Utrecht, für die IR-spektroskopischen Bestimmung der Dimerisationskonstanten von **4**. Diese Arbeit wurde von der niederländischen Stiftung für chemische Forschung (SON) mit finanzieller Hilfe von der niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) und von DSM Research gefördert.

benachbarten Wasserstoffbrückenbindungen wurden aber bisher in der supramolekularen Chemie nicht beschrieben.^[7] Wir berichteten allerdings über die Dimerisierung eines Diacetyldiaminotriazins über vier H-Brücken mit einer Dimerisierungskonstanten K_{dim} von 35 M^{-1} .^[8]

Wir möchten hier zeigen, daß die Dimerisierung über die DA-DA-Sequenz in leicht zugänglichen Verbindungen allgemein möglich ist, und stellen dazu Beispiele mit unerwartet hohen Dimerisierungskonstanten vor. Dabei werden die DADA-Anordnungen der Verbindungen **1–6** aus den DAD-Anordnungen der Diaminotriazine oder Diaminopyrimidine erhalten, indem diese mit einer *cis*-Amido- oder -Ureidogruppe um einen Sauerstoff-Acceptor erweitert werden. Die notwendige *cis*-Amidstruktur wird in **1**, **2** und **5** durch die Abstoßung zwischen dem Amidsauerstoff- und den Stickstoffatomen

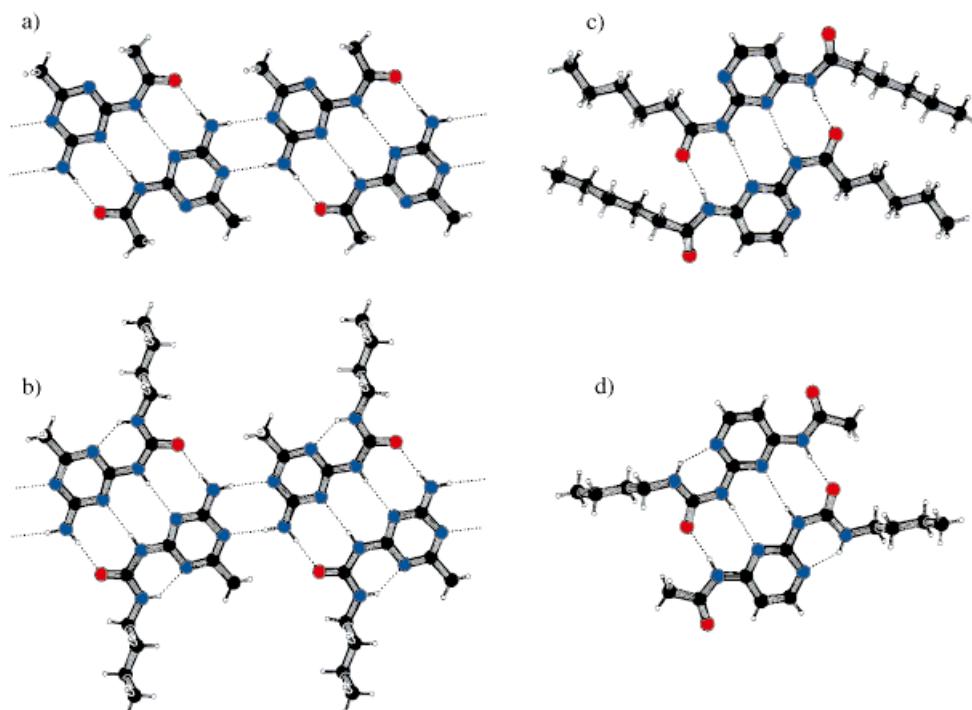
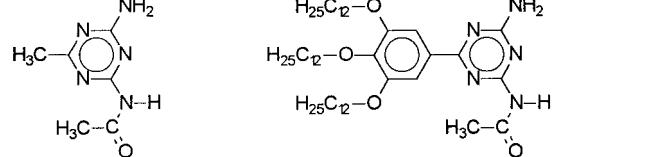
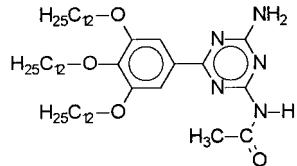


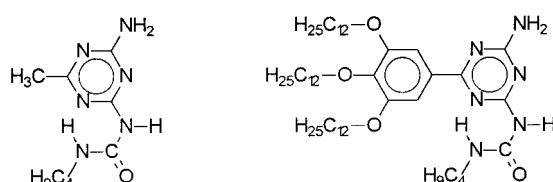
Abb. 1. PLUTON-Darstellung der Strukturen von a) **1**, b) **3**, c) **5** und d) **6**.



1

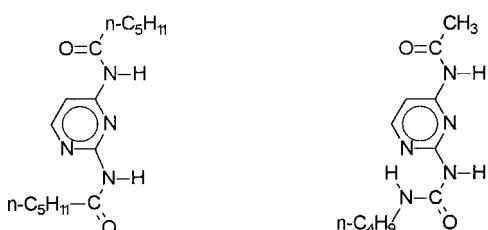


2



3

4



5

6

des Heterocyclus begünstigt, in den Ureidoverbindungen **3**, **4** und **6** stabilisiert eine intramolekulare H-Brücke die Anordnung.

Die Verbindungen **1–6** wurden durch Acylierung von Diaminotriazin- und Diaminopyrimidinderivaten hergestellt. Die Strukturen von **1**, **3**, **5** und **6** im Kristall wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1).^[9] Alle vier Verbindungen bilden im Festkörper zentrosymmetrisch angeordnete Dimeren, die durch vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen selbstkomplementären DADA-Anordnungen zusammengehalten werden. Die Dimeren der Triazine **1** und **3** bilden durch die Bildung von je zwei H-Brücken der verbliebenen N-H-Gruppe mit einem Stickstoffatom des Triazinringes endlose Ketten. In den Ureidoverbindungen **3** und **6** ist eine zusätzliche intramolekulare H-Brücke vom Stickstoffatom der Ureidogruppe zu einem Stickstoffatom des Ringes vorhanden.

Die Abstände zwischen H-verbrückten Atomen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die DADA-Anordnungen weichen in allen vier Kristallstrukturen deutlich von der Linearität ab: Das Sauerstoffatom liegt nicht auf der Verbindungsleitung zwischen den Stickstoffatomen der Anordnung. Daher sind die inneren N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen 0.30–0.49 Å länger als die äußeren N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen. Offensichtlich verhindern die erzwungenen Unterschiede in den Bindungslängen zwischen N–H···O- und N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen (die ähnliche Gleichgewichtslängen haben^[10]) nicht die Bildung stabiler Dimerer.

Da die FT-IR-Spektren von **2**, **4**, **5** und **6** im festen Zustand und als konzentrierte Lösungen in Chloroform sowohl im Bereich der N–H-Schwingungen (3500–3170 cm^{−1}) als auch im Bereich der Doppelbindungs-Schwingungen (1750–1400 cm^{−1}) sehr ähnlich sind, ist auf eine ähnliche Art der

Tabelle 1. H-Brücken-Abstände [Å] und X-H-X-Winkel [°], Längenunterschiede zwischen inneren und äußeren H-Brücken sowie N···N···O-Winkel in der DADA-Anordnung.

N–H···N- Abstand	N–H···N- Winkel	N–H···O- Abstand	N–H···O- Winkel	Unterschied der H-Brücken-Abstände	N···N···O- Winkel
1 3.195(2)	175(2)	2.839(2)	175(2)	0.3556	169.60(6)
3 3.101(4)	176(3)	2.797(4)	176(3)	0.304	171.0(1)
5 3.245(2)	166(2)	2.789(2)	162(2)	0.456	167.71(7)
6 3.239(4)	171(2)	2.748(3)	169(2)	0.491	167.99(8)

Komplexierung im Festkörper und in Lösung zu schließen. Verdünnt man die Lösung in Chloroform, tritt das IR-Spektrum des Monomers auf. Damit können die Absorptions für Monomer und Dimer sowie die durch die Komplexierung verursachten Bandenverschiebungen abgeleitet werden, die alle typisch für H-Brücken sind. Die dimerisierungsbedingten Verschiebungen der N-H-Streckschwingungen sind für **5** und **6** sehr ähnlich ($\Delta\tilde{\nu} = 167 - 235$ (**5**), 158–256 cm⁻¹ (**6**)), was darauf hinweist, daß auch die H-Brücken ähnlich sind.

Die sowohl in CDCl_3 als auch in DMSO gemessenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind nur im Einklang mit der in den Strukturformeln angegebenen tautomeren Form. In den ¹H-NMR-Spektren der löslichen Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** sind die chemischen Verschiebungen der Amidprotonen in Chloroform konzentrationsabhängig. Mit steigender Konzentration verschieben sich die Signale zu tiefem Feld, was auf einen durch H-Brücken gebundenen Komplex hinweist. Lediglich unter Annahme der Dimerisierung können die Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebungen der NH-Protonen in einem Modell simuliert und die Dimerisierungskonstanten für **2**, **4** und **5** bestimmt werden (Tabelle 2). Die aus den IR-Spektren bei verschiedenen Konzentration erhaltenen Dime-

Sartorius und Schneider haben ein auf der Gibbs-Energie basierendes Modell für die Stabilität von über mehrere H-Brücken gebundenen Komplexen vorgeschlagen,^[11] das auf zwei Inkrementen beruht: eines von je 7.9 kJ mol⁻¹ für jede H-Brücke und eines von je ± 2.9 kJ mol⁻¹ für jede anziehende oder abstoßende elektrostatische Wechselwirkung. Diese Inkremente sind aus Assoziationsdaten heterocyclischer Verbindungen mit räumlich fixierten Anordnungen abgeleitet. Für eine DADA-Anordnung wird damit eine Dimerisierungskonstante von 310 M^{-1} ($\Delta G_{\text{dim}} = -14.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorhergesagt. Die Dimerisierungskonstanten der Amide **2** und **5** ($K_{\text{dim}} = 530$ bzw. 170 M^{-1}) stimmen mit der Vorhersage überein, wenn man berücksichtigt, daß die Verbindungen eine erhebliche Rotationsfreiheit aufweisen. Erstaunlicherweise überschreiten die Stabilitäten der Ureido-Verbindungen **3** und **6** die errechneten Werte um 10.3 bzw. 16.0 kJ mol⁻¹. Die erhöhte Stabilität der Dimere von **4** und **6** gegenüber der der Dimere von **2** und **5** kann mit der Präorganisation der DADA-Anordnung durch die intramolekulare H-Brücke erklärt werden, die die Carbonylgruppe in der Ringebene fixiert. In diesen beiden Verbindungen sind die *cis*-Konformation der Amidgruppen und die Coplanarität mit dem aromatischen Ring die Voraussetzung für die Dimerisierung. Die Fixierung der Amide in dieser Konformation ist nicht nur entropisch, sondern auch enthalpisch ungünstig.^[12] Daher schlagen wir vor, daß die höhere Stabilität der Dimere der Ureido-Verbindungen gegenüber der der Dimere der Amide durch die Kombination der günstigen entropischen und enthalpischen Effekten der intramolekularen H-Brücken des Ureido-Substituenten hervorgerufen wird. Mit diesem Argument kann zwar die Differenz der Stabilitäten der Dimere beider Serien erklärt werden, nicht aber die erheblichen Abweichungen der Werte für **4** und **6** von den von Schneider und Sartorius berechneten,^[11] was weitere Untersuchungen notwendig macht.

Selbstkomplementäre vierfach durch H-Brücken gebundene Assoziate können wie hier gezeigt leicht durch Acylierung aus DAD-Systemen hergestellt werden, wobei die Stabilitäten der Dimere dann außergewöhnlich hoch sind, wenn die Anordnung durch interne H-Brücken präorganisiert wird. Selbstkomplementarität und Präorganisation durch intramolekulare H-Brücken sowie die Anwendung der Vierpunktterkennung in der supramolekularen Chemie sind Gegenstände laufender Forschung.

Experimentelles

Untersuchungen zur Dimerisierung in Chloroform: Dimerisierungskonstanten (K_{dim}) wurden aus ¹H-NMR-Titrationen erhalten, bei denen die Verschiebung der NH-Protonen (sowie der aromatischen und der CH_3 -Protonen soweit sinnvoll) als Funktion der Konzentration bestimmt wurde.

Tabelle 2. Dimerisierungskonstanten von **2** und **4–6** in CDCl_3 bei 298 K.

Verbindung	$K_{\text{dim}} [\text{M}^{-1}]^{\text{[a]}}$	$-\Delta G_{\text{dim}} [\text{kJ mol}^{-1}]$
2	530	15.5 ± 0.5
4	$2 \times 10^4^{\text{[b]}}$	24.5 ± 0.3
5	170	12.7 ± 0.5
6	2×10^5	30.2 ± 0.5

[a] Geschätzter relativer Fehler < 20 %. [b] Mittelwert der IR- und NMR-Bestimmungen.

risierungskonstante von **4** beträgt $2.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, die NMRspektroskopisch bestimmte $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Die Dimerisierungskonstante von **6** ist zu hoch, um direkt in CDCl_3 bestimmt werden zu können. Da die Grenzverschiebungen von **6** in CDCl_3 bei steigenden Methanolgehalten von 1, 2, 3, 4 und 5 % identisch sind, kann man von diesen Werten auf reines CDCl_3 extrapoliert und erhält so eine Dimerisierungskonstante von ca. $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$.

Die Dimere von **2** und **4–6** haben in CDCl_3 erstaunlich unterschiedliche Stabilitäten. Obwohl alle Dimere durch vier intermolekulare H-Brücken stabilisiert werden, unterscheiden sich die Stabilitäten um bis zu 17.5 kJ mol⁻¹. Die signifikantesten Unterschiede bestehen zwischen den Amiden **2** und **5** auf der einen und den Ureidoverbindungen **4** und **6** auf der anderen Seite.

Mindestens zehn Datenpunkte im Bereich von 20–80% der Sättigung wurden aufgenommen, und die Dimerisierungskonstanten wurden durch nichtlineare Anpassung an die entsprechenden Gleichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.^[13] Für die ¹H-NMR-Titrationen wurde CDCl₃ (Cambridge Isotope Laboratories, 99.8% D-Gehalt, mit TMS als internem Standard) verwendet. Für die IR-Untersuchungen wurde frisch bereitetes wasserfreies Chloroform^[8] eingesetzt.

1–6: Die Acetylaminotriazine **1** und **2** sowie die Ureidotriazine **3** und **4** wurden durch Erhitzen der entsprechenden Diaminotriazine in Pyridin mit Acetanhydrid im Überschuß (15 min)^[14] bzw. mit Butylisocyanat im Überschuß (2 h) unter Rückfluß erhalten. Abkühlen führte zur Kristallisation von reinem **1** und **3**, und Kristallisation aus DMF lieferte Kristalle von hinreichender Qualität für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Die Derivate **2** und **4** wurden durch Fällungen in Hexan oder Essigsäureethylester sowie säulenchromatographisch gereinigt. Di(hexanoylamino)pyrimidin **5** wurde durch 2 h Erhitzen von 2,4-Diaminopyridin mit Hexansäureanhydrid unter Rückfluß in Pyridin erhalten und durch Kristallisation aus einer mit Aktivkohle geklärten Lösung in Hexan/Essigsäureethylester gereinigt. Kristalle von hinreichender Qualität für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden durch Verdunsten einer Hexan/Dichlormethan-Lösung an Luft erhalten. 2-Butylureido-4-acetylaminopyridin **6** wurde in zwei Schritten hergestellt. Zunächst führte die Reaktion von 2,4-Diaminopyridin mit 1 Äquiv. Butylisocyanat in warmem THF nach Kristallisation zu reinem 2-Butylureido-4-aminopyridin. Dieses wurde mit 1 Äquiv. Acetylchlorid in warmem THF umgesetzt. Kristalle von **6** von hinreichender Qualität für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden durch Verdunsten einer Dichlormethan-Lösung an Luft erhalten. Alle Verbindungen gaben zufriedenstellende Elementaranalysen. Ausführliche Angaben über die Synthese und die Charakterisierung sowie eine Studie des Assoziationsverhaltens unter Einschluß bisacylierter Derivate werden an anderer Stelle beschrieben.

Eingegangen am 10. Juni 1997 [Z10538]

Stichwörter: Kristall-Engineering • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

- [1] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
 [2] a) T. J. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4010; b) E. E. Fenlon, T. J. Murray, M. H. Baloga, S. C. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6625; c) S. C. Zimmerman, T. J. Murray, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4077.
 [3] a) W. L. Jorgensen, J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008; b) J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810.
 [4] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699.
 [5] M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324.
 [6] Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5787.
 [7] Eine Kristallstruktur mit einer DADA-Anordnung wurde beschrieben: R. J. Griffin, P. R. Lowe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1992**, 1811.
 [8] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371.
 [9] Kristallstrukturdaten von **1**·C₆H₅N₅O: *M_r* = 167.17, farbloser, nadelförmiger Kristall (0.05 × 0.10 × 0.45 mm³), triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 4.0732(3), *b* = 8.6054(9), *c* = 11.1902(14) Å, α = 75.348(9), β = 83.461(8), γ = 78.752(8) $^\circ$, *V* = 371.33(7) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.4951(3) g cm⁻³, *F*(000) = 176, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, ω -Scan, *T* = 150 K, 3882 gemessene Reflexe (1.9 < θ < 27.5), davon 1703 unabhängig (*R*_{int} = 0.047) auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Turbo-Diffraktometer mit rotierender Anode, Lorentz-, Polarisations- und Stabilitätskorrektur (drei Kontrollreflexe), keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-96), Verfeinerung gegen *F*² (SHELXL-96). Die Lagepositionen der Wasserstoffatome wurden in die Verfeinerung mit einbezogen, nachdem sie in einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert wurden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert; die Wasserstoffatome wurden mit fixierten isotropen thermischen Parametern verfeinert, die aus den isotropen Parametern der wasserstofftragenden Atome ermittelt wurden (Faktor 1.5 für CH₃- und NH₂-Wasserstoffatome, 1.2 für die anderen). *wR*₂ = [Σ(*w*(*F*_o² - *F*_c²)]/Σ(*w*(*F*_c²))]^{0.5} = 0.1170, *w* = 1/[$\sigma^2(F^2)$ + (0.0592 *P*)² + 0.13 *P*] mit *P* = (max(*F*_o², 0) + 2*F*_c²)/3, *R*₁ = Σ ||*F*_o|| - ||*F*_c|| ||/||*F*_o|| = 0.0426 (für 1343 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *S* = 1.041 für 136 Parameter. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Elektronendichten unter -0.30 bzw. über 0.28 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **3**·C₉H₁₆N₆O: *M_r* = 224.27, farbloser, nadelförmiger Kristall (0.05 × 0.10 × 0.50 mm³), triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 4.703(2), *b* = 7.924(6), *c* = 15.833(18) Å, α = 78.69(9), β = 86.18(6), γ = 74.43(6) $^\circ$, *V* = 557.3(8) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.3365(19) g cm⁻³, *F*(000) = 240, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 0.9 cm⁻¹. Die Datensammlung und -reduktion sowie die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden wie für **1** beschrieben durchgeführt. 4350 Reflexe gemessen, davon 2567 unabhängig, *R*_{int} = 0.059, (1.3 < τ < 27.5). Die Verfeinerung konvergierte bei *wR*₂ = 0.1323, *w* = 1/[$\sigma^2(F^2)$ + (0.0465 *P*)² + 0.07 *P*], *R*₁ = 0.0553 (für 1474 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *S* = 1.021 für 193 Parameter. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Elektronendichten unter -0.22 bzw. über 0.27 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **5**·C₁₆H₂₆N₄O₂: *M_r* = 306.41, farbloser, blockförmiger Kristall (0.2 × 0.3 × 0.5 mm³), triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 4.9675(11), *b* = 8.1236(7), *c* = 20.911(3) Å, α = 100.663(9), β = 93.080(15), γ = 91.680(12) $^\circ$, *V* = 827.4(2) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.2299(3) g cm⁻³, *F*(000) = 332, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 0.8 cm⁻¹. Die Datensammlung und -reduktion sowie die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden wie für **1** beschrieben durchgeführt. 4552 Reflexe gemessen, davon 3814 unabhängig, *R*_{int} = 0.055, (1.0 < τ < 27.5). Die Verfeinerung konvertierte bei *wR*₂ = 0.1567, *w* = 1/[$\sigma^2(F^2)$ + (0.0880 *P*)² + 0.31 *P*], *R*₁ = 0.0553 (für 2963 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *S* = 1.015 für 277 Parameter. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Elektronendichten unter -0.27 bzw. über 0.34 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **6**·C₁₁H₁₇N₅O₂: *M_r* = 251.29, farbloser, nadelförmiger Kristall (0.1 × 0.1 × 0.7 mm³), monoklin, Raumgruppe *C*2/c (Nr. 15), *a* = 20.119(18), *b* = 5.194(2), *c* = 25.186(16) Å, β = 94.55(4) $^\circ$, *V* = 2624(3) Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.2722(15) g cm⁻³, *F*(000) = 1072, $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ = 0.9 cm⁻¹. 8860 Reflexe gemessen, davon 3007 unabhängig, *R*_{int} = 0.075, (1.0 < τ < 27.3, *T* = 293 K) mit einem Enraf-Nonius-FAST-Flächendetektor mit rotierender Anode. Die Datenreduktion, die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurden wie für **1** beschrieben durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte bei *wR*₃ = 0.1332, *w* = 1/[$\sigma^2(F^2)$ + (0.0300 *P*)² + 4.33 *P*], *R*₁ = 0.0644 (für 2305 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), *S* = 1.160 für 214 Parameter. Eine abschließende Differenz-Fourier-Karte zeigte keine Elektronendichten unter -0.25 bzw. über 0.25 e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100480“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [10] Die mittleren effektiven Gleichgewichtsbindungsängste einer Serie von N–H···O= und N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen in Kristallstrukturen von Purinen und Pyrimidinen betragen 1.88 bzw. 1.90 Å: G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1994.
 [11] J. Sartorius, H.-J. Schneider, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1446.
 [12] A. R. Katritzky, I. Ghiviraga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1995**, 1651.
 [13] K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York, 1987.
 [14] a) A. Ostrogovich, G. Gheorghiu, *Gazz. Chim. Ital.* **1930**, *60*, 648; b) *ibid.* **1932**, *62*, 317.