

Molekular neben ionisch: Kristallstrukturen eines 1/1- und eines 1/4-Addukts aus Pyridin und Ameisensäure**

Dirk Wiechert und Dietrich Mootz*

Professor Heinz Dieter Lutz zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen langjähriger Untersuchungen in diesem Arbeitskreis zu binären Addukten aus je einer neutralen (ungeladenen) ausgewählten Brønsted-Säure und -Base wurden kürzlich zwei solche Phasen im System Pyridin/Ameisensäure identifiziert und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Mit nur wenigen beschriebenen Beispielen in analogen Systemen ist die eine von ihnen molekular und die andere ionisch. Zur Phasenanalyse des Systems dienten Differenzthermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) sowie temperaturabhängige Röntgenpulverbeugung. Die Addukte haben die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot HCOOH$ und $C_5H_5N \cdot 4HCOOH$ und schmelzen bei 219 bzw. 233 K. Die Strukturen wurden bei 173 und 183 K bestimmt.^[1]

Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 veranschaulicht. In der 1/1-Verbindung bilden ein neutrales Molekül der Base und eines der Säure über eine Wasserstoffbrücke $O-H \cdots N$ ein Heterodimer. Die 1/4-Verbindung ist ein Pyridinium-Salz, $[C_5H_5NH][HCOO(HCOOH)_3]$. Im komplexen Anion, über dessen Existenz in einer Kristallstruktur hier erstmalig berichtet wird, ist ein zentrales Formiat-Ion über je eine recht starke H-Brücke $O-H \cdots O$ von den drei zusätzlichen Molekülen der Säure koordiniert. In diesen ist die Konformation der Carboxygruppe zweimal syn- und einmal antiplanar. Eine H-Brücke $N-H(\cdots O)_2$, also noch eines anderen Typs und zweifach gegabelt, verknüpft das Pyridinium-Kation mit zwei komplexen Anionen und umgekehrt entlang einer eindimensionalen Kette parallel zur kristallographischen z-Richtung.

Einige Parameter zur Geometrie der kovalenten Bindungen und H-Brücken sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt (zugrundeliegende H-Atomlagen ohne Korrektur auf die systematischen Fehler der Röntgenmethode). Die Zuordnung von molekular und ionisch zu Strukturen und Spezies beruht nicht nur darauf, welche der alternativen Positionen für das Proton in einer H-Brücke jeweils besetzt wurde, sondern wird auch durch die besondere Abstufung der Abstände C-O und der Winkel C-N-C gestützt.

Mit Winkeln von 9 bis 51° zwischen den (besten) Ebenen durch die beiden jeweils an einer H-Brücke beteiligten molekularen oder ionischen Spezies sind das Heterodimer wie die eindimensionale Kette nicht so weitgehend planar, wie ihre Projektionen in der Abbildung 1 nahelegen mögen. In der 1/1-Verbindung führen sehr schwache, weitere

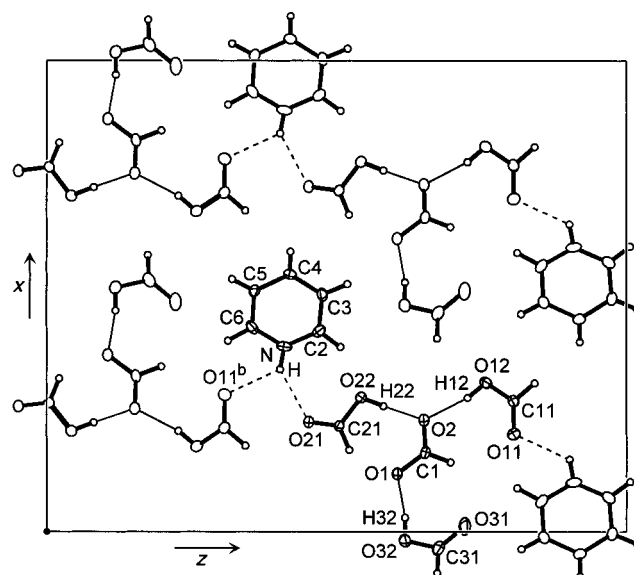
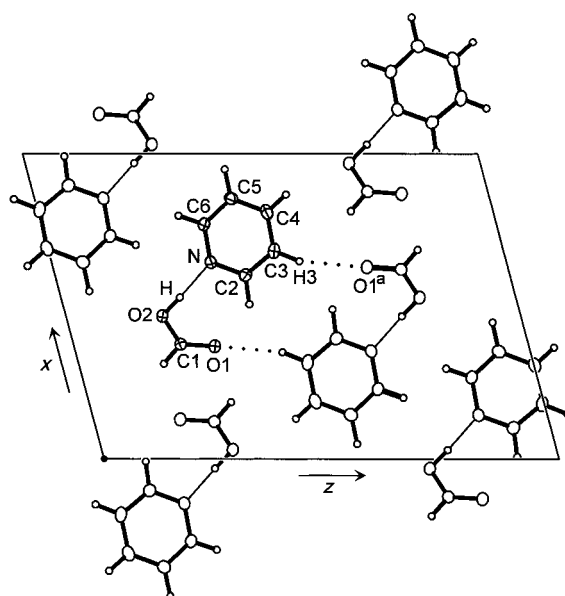


Abbildung 1. Projektionen der Strukturen des molekularen 1/1-Addukts (oben) und des ionischen 1/4-Addukts (unten) auf die x,z-Ebenen ihrer Elementarzellen; 25%-Ellipsoide für die Nichtwasserstoffatome; Symmetrieoperationen a und b: $-x+1, -y+1, -z+1$ bzw. $-x+0.5, y, z-0.5$.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

$C_5H_5N \cdot HCOOH$, molekular:					
C2-N-C6	117.7(2)				
C1-O1	1.198(3)	C1-O2	1.315(3)	O2-H	0.98(4)
$C_5H_5N \cdot 4HCOOH$, ionisch:					
C2-N-C6	123.0(2)				
C1-O1	1.239(3)	C1-O2	1.266(3)	N-H	0.88(4)
C11-O11	1.194(3)	C11-O12	1.296(4)	O12-H12	0.84(4)
C21-O21	1.214(3)	C21-O22	1.290(3)	O22-H22	0.96(5)
C31-O31	1.197(5)	C31-O32	1.314(4)	O32-H32	0.84(4)

H-Brücken der unkonventionellen Art $C-H \cdots O$ ^[2] zu einem cyclischen Heterodimeren-Paar um ein Symmetriezentrum der Raumgruppe herum. Noch einige solche Wechselwirkun-

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dr. D. Wiechert
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Fax: (+49) 211-81-14146
E-mail: mootz@uni-duesseldorf.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für allgemeine Unterstützung bei der Diffraktometrie und den Berechnungen danken wir Herrn Dr. Wolfgang Poll und Herrn Dr. Hartmut Wunderlich.

Tabelle 2. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] der Wasserstoffbrücken.

D-H...A	D-A	H-A	D-H-A
1/1-Addukt:			
O2-H...N	2.664(3)	1.69(4)	173(4)
C3-H3...O1 ^a	3.308(3)	2.37(3)	160(2)
1/4-Addukt:			
N-H...O11 ^b	3.020(4)	2.38(4)	130(4)
N-H...O21	2.871(3)	2.14(4)	141(4)
O12-H12...O2	2.557(3)	1.74(4)	167(4)
O22-H22...O2	2.542(3)	1.59(5)	170(5)
O32-H32...O1	2.590(3)	1.76(4)	167(4)

gen, von deren detaillierter Beschreibung hier abgesehen wird, sind in beiden Strukturen erkennbar.

Die wenigen weiteren, den Autoren bekannten, geprüften Fälle eines Addukts mit molekularer und eines anderen mit ionischer Kristallstruktur in ein und demselben binären Brønsted-Säure/Base-System wurden alle im hiesigen Institut erarbeitet. Einer von ihnen liegt vor mit Pyridin und Fluorwasserstoff statt Ameisensäure. Das betreffende System enthält wieder ein molekulares 1/1- und neben mehreren anderen ein ionisches 1/4-Addukt, dieses mit einem ähnlichen komplexen Anion wie das oben beschriebene.^[3] Ameisensäure und Fluorwasserstoff hingegen bilden einen 1/1- und einen 1/3-Cokristall, von denen der erste als molekular charakterisiert und der zweite als ionisch allerdings nur diskutiert wurde, mit dem Protontransfer von der anorganischen Säure zur organischen.^[4]

Bei den übrigen Beispielen geht es um das Auftreten von Säurehydraten neben (hydratisierten) Oxoniumsalzen. Trifluoräthylsäure bildet ein molekulares Mono- und ein ionisches Tetrahydrat.^[5] Zudem ist das deuterierte Tetrahydrat nur bis herauf zu 230 K isotyp, also ebenfalls ionisch, während eine hier vorhandene Hochtemperaturform trotz einiger struktureller Ähnlichkeiten wiederum eindeutig molekular ist.^[6] Von Dichlorfluoräthylsäure gibt es ein Hemi- und ein Hexahydrat, und auch von diesen ist das niedere ein echtes Hydrat und das höhere ein Oxoniumsalz.^[7] Schließlich treten im nichtdeuterierten^[8] wie im deuterierten^[9] System Wasser/Fluorwasserstoff drei Addukte auf, paarweise isotyp und alle ionisch, während eine singuläre weitere Phase^[9] mit der Zusammensetzung $2\text{D}_2\text{O} \cdot 3\text{DF}$ molekular ist.

Eingegangen am 5. Februar 1999 [Z13002]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1974–1976

Stichwörter: Carbonsäuren • Festkörperstrukturen • Protonierungen • Wasserstoffbrücken

- [1] Kristallzucht durch Miniatur-Zonenschmelzen^[10] mit den stöchiometrisch zusammengesetzten Proben in Glaskapillaren (innerer Durchmesser 0.3 mm). $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCOOH}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.954(6)$, $b = 3.817(3)$, $c = 15.842(7)$ Å, $\beta = 104.96(5)^\circ$, $V = 639.9(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.30 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$, 1120 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 > -3\sigma_{F_o^2}$, davon 986 mit $|F_o| > 4\sigma_F$ beobachtet; Direkte Methoden, 111 Variable verfeinert gegen F^2 , $R(F)(\text{beob.}) = 0.047$, $wR(F^2)(\text{alle}) = 0.167$, Restelektronendichte zwischen -0.22 und $+0.16 \text{ e \AA}^{-3}$. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{HCOOH}$: orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 16.35(1)$, $b = 3.702(3)$, $c = 20.23(1)$ Å, $V = 1225(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.13 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$, 1835 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 > -3\sigma_{F_o^2}$, davon 1551 mit $|F_o| > 4\sigma_F$ beobachtet; Direkte Methoden, 216 Variable verfeinert gegen F^2 ,

$R(F)(\text{beob.}) = 0.041$, $wR(F^2)(\text{alle}) = 0.114$, Restelektronendichte zwischen -0.24 und $+0.22 \text{ e \AA}^{-3}$. Siemens-Stoe-AED-2-Diffraktometer adaptiert für Tieftemperaturbetrieb, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); Computerprogramme: SHELXS-86, SHELXL-93 und SHELXTL PLUS.^[11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112269 und -112270 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [2] Zu einer kürzlichen Diskussion der Wasserstoffbrückenbindung C-H...O siehe: T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727–734, zit. Lit.
 [3] D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2135–2139.
 [4] D. Wiechert, D. Mootz, T. Dahlems, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12665–12666.
 [5] D. Mootz, D. Boenigk, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 298–304.
 [6] D. Mootz, M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7435–7439.
 [7] T. Dahlems, D. Mootz, M. Schilling, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 536–544.
 [8] D. Mootz, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 158–164; D. Mootz, U. Ohms, W. Poll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 479, 75–83.
 [9] W. Poll, M. Lohmeyer, D. Mootz, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1359–1364.
 [10] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 316–319.
 [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473; G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1993**; SHELXTL PLUS, Structure Determination System Revision 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, **1990**.

Markownikow-Hydroborierung von Perfluoralkylethylenen**

Herbert C. Brown,* Guang-Ming Chen,
Michael P. Jennings und
P. Veeraraghavan Ramachandran*

Fluororganische Verbindungen werden in zunehmendem Maße in der analytischen, biologischen, medizinischen, organischen und Polymerchemie sowie in den Materialwissenschaften eingesetzt.^[1] Die Einführung von Fluor anstelle von Wasserstoff verbessert häufig die biologischen Eigenschaften von organischen Verbindungen.^[1] Organoborane werden in vielen Syntheselaboratorien routinemäßig angewendet.^[2] Es überrascht daher, daß Organoborane bisher kaum zur Synthese von fluororganischen Verbindungen eingesetzt worden sind;^[3] so ist die Ether-katalysierte Hydroborierung von Olefinen seit über 40 Jahren bekannt.^[4] Es gibt jedoch keine Arbeiten, in denen die Addition von Boran an ungesättigte fluorhaltige Verbindungen in flüssiger Phase beschrieben

[*] Prof. H. C. Brown, Prof. P. V. Ramachandran, Dr. G.-M. Chen, M. P. Jennings
H. C. Brown and R. B. Wetherill Laboratories of Chemistry
Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0239
E-mail: chandran@chem.purdue.edu

[**] Wir danken dem Purdue Borane Research Fund für finanzielle Unterstützung.