

Selbstassoziation organischer Kationen über N–C–H···O–Wasserstoffbrückenbindungen

Waltraud Gamrad, Angelika Dreier, Richard Goddard und Klaus-Richard Pörschke*

Professor Dr. Günther Wilke zum 90. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Ionenpaarung gegensätzlich geladener Ionen ist ein Grundprinzip der Chemie. Dagegen ist die Assoziation gleich geladener Ionen, z. B. organischer Kationen zu Organopolycationen, experimentell kaum belegt. Bei Strukturuntersuchungen an 4-Oxopiperidiniumsalzen $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ mit Anionen X^- abnehmender Basizität wurde eine allmähliche Selbstassoziation der Kationen bis zur diskreten Paarbildung beobachtet. In kristallinem 4-Oxopiperidinium[bis(trifluormethylsulfonyl)amid] sind die Kationen über N–H···O=C–Wasserstoffbrücken zu Ketten verbunden, die von den Anionen flankiert werden. Dagegen liegen im Tetra(perfluor-tert-butoxy)aluminat Anionen und Kationen vollständig separiert vor. Die Kationen sind hier über N–C–H···O=C–Wasserstoffbrücken zu zentrosymmetrischen Paaren assoziiert. Die Verbindungen belegen erstmals strukturanalytisch die Selbstassoziation einfacher organischer Kationen basierend auf Wasserstoffbrücken und haben somit Modellcharakter für diesen Verbindungstyp.

Als Ionenpaare bezeichnet man die durch Zusammenlagerung von Kationen und Anionen in einem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante gebildeten Einheiten. Abhängig vom Ausmaß der Lösungsmittelbeteiligung unterscheidet man solvatisierte Ionen, solvensseparierte Ionenpaare und Kontaktenpaare.^[1] Die Assoziation relativ einfacher organischer Kationen dagegen ist wegen der Coulomb-Abstoßung ein seltenes und kontraintuitives Phänomen, für das es zwar einige spektroskopische Hinweise gibt, beispielsweise für NMe_4^+ -Ionen in wässrigen K/CsBr-Lösungen,^[2] Guanidinium-Ionen in Wasser,^[3] bestimmte ionische Flüssigkeiten^[4] und die Micellenbildung kationischer Tenside,^[5] aber keine eindeutigen strukturellen Belege.

In quartären Tetraalkylammonium-Ionen ist die positive Ladung über die Protonen der α -C-Atome der Kohlenwasserstoffreste weitgehend delokalisiert,^[6] sodass diese Protonen ausreichend sauer sind, um Wasserstoffbrücken zu Anionen zu bilden. In $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}^{[7a]}$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}^{[7b]}$ sind die meisten Protonen der α - und β -C-Atome in C–H···X–Wasserstoffbrücken zum Halogenid X eingebunden, wobei letzteres wegen seiner Basizität als Wasserstoffbrückenakzeptor

aufgefasst werden kann. Reetz et al. haben gezeigt,^[8] dass die α -Protonen des NBu_4^+ -Kations N–C–H···O=C–Wasserstoffbrücken^[9] zu den Enolat-Sauerstoffatomen eines Malonsäurediester-Anions bilden (C···O 3.263(2)–3.391(2) Å), wobei ein nach außen neutrales Aggregat resultiert. Enolat-Sauerstoffatome sind als stärker basisch anzunehmen als die Sauerstoffatome neutraler Ketone. Wir berichten nun über die wohl beispiellose Selbstassoziation zweier sekundärer Ammonium-Kationen über N–C–H···O=C–Wasserstoffbrücken zu einer neutralen Carbonylgruppe mit Bildung eines Organodikations.

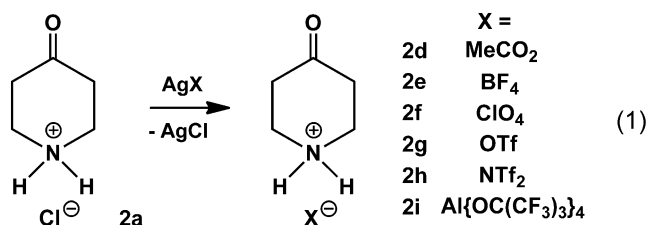
Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war das Interesse an der Struktur von 4-Piperidonhydrathydrochlorid, einem bedeutenden Ausgangsstoff in der pharmazeutischen Chemie. Wie wir zeigen konnten, handelt es sich bei dieser Verbindung de facto um 4,4-Dihydroxypiperidiniumchlorid, $[(\text{HO})_2\text{C}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ (**1a**), in dem das geminale Diol durch Wasserstoffbrücken zum Chlorid-Ion stabilisiert wird. Das Chlorid-Ion agiert als vierfacher Wasserstoffbrückenakzeptor für die Hydroxy- und die Ammonium-Protonen in einer dreidimensionalen Netzstruktur.^[10] Das Bromid $[(\text{HO})_2\text{C}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{Br}^-$ (**1b**) hat eine ähnliche 3D-Netzstruktur. Das entsprechende Iodid ist als Feststoff instabil und dehydratisiert bei der Kristallisation aus wässrigen Lösungen unter Bildung von 4-Oxopiperidiniumiodid, $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{I}^-$ (**2c**). Das analoge 4-Oxopiperidiniumchlorid, $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ (**2a**), wird aus **1a** durch Entwässerung mit SOCl_2 erhalten. Verbindung **2a** reagiert mit HBr unter Halogenaustausch zu $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{Br}^-$ (**2b**). Die 4-Oxopiperidiniumhalogenide **2a–c** haben nicht mehr die typische ionische 3D-Struktur der Dirole, sondern enthalten parallele Ketten von alternierenden 4-Oxopiperidinium-Kationen und Halogenid-Ionen, die über $\text{NH}\cdots\text{X}\cdots\text{HN}$ -Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Diese Ketten sind dicht gepackt, wobei die nur sehr schwach basischen Keto-Funktionen kaum Wasserstoffbrücken eingehen.^[10] Die Halogenidsalze **2a–c** zeigen die Carbonyl-IR-Bande bei ca. 1720 cm^{-1} und damit bei ähnlicher Wellenzahl wie ein neutrales Keton ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (Cyclohexanon) = 1717 cm^{-1}).

Lässt man **2a** mit Silberreagentien AgX , in denen X^- ein schwach oder nicht koordinierendes Anion wie MeCO_2^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (OTf[–], Triflat), $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (NTf₂[–]) und $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ (= [Al(PFTB)₄][–], Krossing-Anion)^[11a] ist, in Diethylether oder CH_2Cl_2 reagieren, so wird Chlorid durch diese Anionen ersetzt, wobei die Salze $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ (**2d–i**) gebildet werden [Gl. (1)]. Während **2d–h** ohne eingeschlossenes Lösungsmittel kristallisieren, bildet das Aluminat **2i** die solvenshaltigen Verbindungen

* W. Gamrad, A. Dreier, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. K.-R. Pörschke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: poerschke@kofo.mpg.de
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de/poerschke.html>



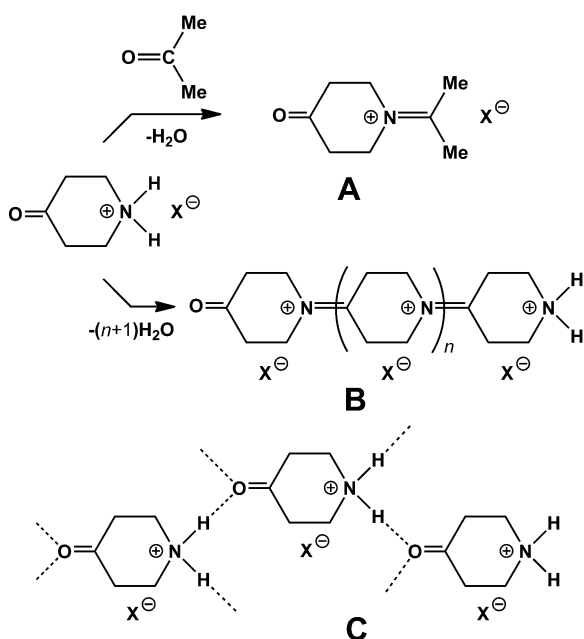
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408278> zu finden.



$[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{PFTB})_4] \quad (2\mathbf{i} \cdot 2\text{Et}_2\text{O})$ bzw.
 $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{NH}_2][\text{Al}(\text{PFTB})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \quad (2\mathbf{i} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

Im Festkörper hängt die CO-Streckschwingung des 4-Oxopiperidinium-Kations in den Verbindungen **2** vom Gegenion X^- ab, und die Wellenzahl erhöht sich mit abnehmender Basizität der Anionen in der Reihe **2a–e** (ca. 1720 cm^{-1}), **2f** (1725 cm^{-1}), **2g** (1741 cm^{-1}) und **2i** (1744 cm^{-1}). Verbindung **2h** ($X^- = \text{NTf}_2^-$) ist eine Ausnahme, da sie zwei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden mit eigentlich für Ketone typischen Wellenzahlen liefert ($1720, 1728\text{ cm}^{-1}$), obgleich die Basizität des Anions nur gering ist. Wie für verwandte Systeme^[12] nehmen wir an, dass eine positive Ladung auf dem 4-Oxopiperidiniumring zu einer größeren C=O-Bindungsstärke und somit zu einem größeren Wert für $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ führt.^[13] Wie erwartet ist der Effekt bei **2i** am größten, das das Anion mit der geringsten Basizität enthält ($X^- = \text{Al}(\text{PFTB})_4^-$). Der Effekt tritt aber offenbar nicht auf, wenn die freien Elektronenpaare der Carbonylgruppe an eine Lewis-Säure gebunden sind, wie es bei **2h** der Fall ist, bei dem das Carbonyl-O-Atom an ein Ammonium-Proton gebunden ist (siehe unten).

In Aceton als Lösungsmittel wurden als Folge einer teilweisen Kondensationsreaktion schwankende Mengen der Schiff-Base $[\text{OC}_5\text{H}_8\text{N}=\text{CMe}_2]X^-$ (**A**) als Nebenprodukt gebildet. Zudem war die Synthese von **2i** regelmäßig begleitet von der Bildung viskoser bräunlicher Nebenprodukte, die durch ESI-Massenspektrometrie als Polykationensalze **B** identifiziert wurden, die offenbar durch Selbstkondensation der 4-



Oxopiperidinium-Kationen unter Wasseraustritt entstanden.^[14,15] Eine solche Kondensationsreaktion scheint sich aus einer linearen Kopf-Schwanz-Assoziation von 4-Oxopiperidinium-Kationen über $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Brücken in Abwesenheit stabilisierender Anionen zu ergeben (**C**). Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der Anionen in den anderen Verbindungen wie beispielsweise **2h** (siehe unten).

Um den Einfluss der Anionen auf die Bildung von Wasserstoffbrücken des 4-Oxopiperidinium-Kations näher kennenzulernen, haben wir die Kristallstrukturen der Verbindungen **2a–i** bestimmt. Wir gingen davon aus, dass mit abnehmender Basizität der Anionen X^- in der Reihe $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- \approx \text{MeCO}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{OTf}^- \geq \text{NTf}_2^- \gg [\text{Al}(\text{PFTB})_4]^-$ die $\text{NH}\cdots\text{X}\cdots\text{HN}$ -Wasserstoffbrücken der Anionen weniger strukturbestimmend würden und die schwach basische Carbonylgruppe des 4-Oxopiperidinium-Ions zunehmend in das Bindungsgeschehen eingebunden würde. In dieser Zuschrift zeigen wir wesentliche Konsequenzen dieser Abstufung anhand der Kristallstrukturen von **2f** ($X^- = \text{ClO}_4^-$), **2g** ($X^- = \text{OTf}^-$), **2h** ($X^- = \text{NTf}_2^-$) und **2i** ($X^- = [\text{Al}(\text{PFTB})_4]^-$) auf.

Die 4-Oxopiperidiniumsalze **2f**, **2g** und **2i** ($2\text{Et}_2\text{O}$) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2). Jede Elementarzelle enthält zwei Kationen und zwei Anionen, die jeweils über Inversionszentren zueinander in Bezug stehen. Verbindung **2h** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die wesentlichen Strukturmerkmale der 4-Oxopiperidinium-Kationen entsprechen denen der meisten anderen Salze dieses Kations in unserer Untersuchung (Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , OTf^- , NTf_2^- und $[\text{Al}(\text{PFTB})_4]^-$; siehe Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen). Wie die Ringtorsionswinkel zeigen, hat das Kation eine Sesselkonformation, die relativ steil im Bereich des Stickstoffatoms ist und flacher nahe der Carbonylgruppe. Als Ergebnis dieser Struktur sind axiale und äquatoriale Protonen des 4-Oxopiperidinium-Kations unterscheidbar. Die Protonen der Stickstoffatome wurden alle gefunden und verfeinert.

Die Kristallstrukturen des Perchlorat- (**2f**) und des OTf-Salzes (**2g**) sind sehr ähnlich und zeugen von einer geringen, aber dennoch erkennbaren Basizität der Anionen. Im Kristall von **2f** alternieren ekliptische 4-Oxopiperidinium-Kationen mit Perchlorat-Anionen in unendlichen Ketten in Richtung der b -Achse (Abbildung 1). Das Ammonium-Proton N1-H6_{ax} beteiligt sich dabei an einer einzelnen Wasserstoffbrücke zum O2 -Atom eines Perchlorat-Anions ($\text{N1}\cdots\text{O2}\ 2.883(3)\text{ \AA}$ mit $\text{N1-H6}_{\text{ax}}\cdots\text{O2}\ 160^\circ$), während das Ammonium-Proton N1-

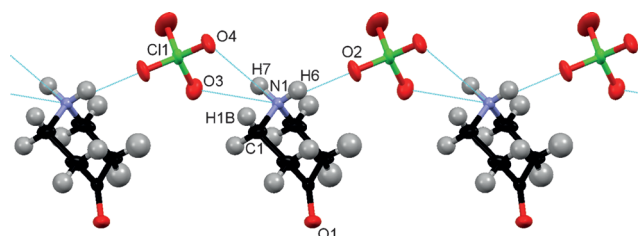


Abbildung 1. Struktur von **2f** im Kristall mit parallelen Ketten von alternierenden 4-Oxopiperidinium-Kationen und Perchlorat-Anionen entlang der b -Achse (horizontal).

H7_{eq} eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu O3 und O4 eines weiteren Anions eingegangen ist (N1...O3 3.007(3) Å mit N1–H7_{eq}...O3 137(1)° sowie N1...O4 3.107(3) Å mit N1–H7_{eq}...O4 138(1)°). Zudem gibt es Hinweise auf kurze N–C–H...O=C-Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zwischen dem Carbonyl-O1-Atom einer Kette und dem äquatorialen Proton H1B_{eq} an C1 einer Nachbarkette (C1...O1 3.125(3) Å mit C1–H1B_{eq}...O1 125(1)°). Ansonsten scheint die Anordnung der Ketten durch das Ziel einer dichten Packung gesteuert zu sein, da jede Kette von sechs Nachbarn umgeben ist.

Im Trifluormethylsulfonat Salz **2g** sind die 4-Oxopiperidinium-Kationen ähnlich mit den O-Atomen der Triflat-Anionen über N–H...O-Wasserstoffbrücken zu Ketten entlang der *b*-Achse verbunden (Abbildung 2). So ist das an N1 befindliche axiale Ammonium-Proton H6_{ax} eines 4-Oxopiperidinium-Kations an O2 eines Triflat-Anions in der Kette H-gebunden (N1...O2 2.917(3) Å mit N1–H6_{ax}...O2 170(1)°), wogegen das äquatoriale Ammonium-Proton H7_{eq} an O3 eines benachbarten Triflat-Anions H-gebunden ist (N1...O3 2.964(3) Å mit N1–H7_{eq}...O3 174(1)°). Wie schon bei **2f** sind in **2g** parallele Ketten von N–H...O-gebundenen Anionen und Kationen jeweils von sechs nächsten Nachbarn in dichter Packung umgeben. Analog scheint das Carbonyl-O1-Atom eine N–C–H...O=C-Wasserstoffbrücke mit dem äquatorialen Proton H1B_{eq} an C1 einer Nachbarkette einzugehen (C1...O1 3.049(3) Å mit C1–H1B_{eq}...O1 125(1)°).

Somit zeigen alle 4-Oxopiperidinium-Salze **2a–g** im Festzustand Ketten von alternierenden Ammoniumzentren und Anionen mit N–H...X[–]-Wasserstoffbrücken. Für das NTf₂-Anion kann man eine noch geringere Basizität als für

das OTf-Anion annehmen, und wir erhielten hier ein erstes Anzeichen für einen Wechsel im Muster der Kation-Anion-Bindung. Abbildung 3 zeigt die Kristallstruktur von **2h**. In der asymmetrischen Einheit befinden sich je zwei unabhängige Kationen und Anionen, in Einklang mit dem Auftreten von zwei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden. Im Unterschied zu **2a–g** bilden in **2h** beide äquatorialen Ammonium-H-Atome der beiden 4-Oxopiperidinium-Kationen kurze N–H...O=C-Wasserstoffbrücken^[16] zu den Carbonyl-O-Atomen der benachbarten Kationen (N1...O2 2.783(3) Å mit N1–H7_{eq}...O2 161(1)° und N2...O1 2.807(3) Å mit N2–H12_{eq}...O1 153(1)°). Zudem bildet jedes Kation eine Wasserstoffbrücke von seinem axialen Ammonium-Proton zu einem NTf₂-Anion. Während N1 eine H-Brücke zum Sulfonyl-O3-Atom (N1...O3 2.765(3) Å mit N1–H6_{ax}...O3 161(1)°) zeigt, besteht für N2 eine H-Brücke zum Amid-N4-Atom (N2...N4 2.966(3) Å mit N2–H11_{ax}...N4 166(1)°). Eine wesentliche Erkenntnis aus der Struktur ist, dass sehr schwach basische Anionen Wasserstoffbrückenwechselwirkungen zwischen den Kationen fördern.

Diese Ergebnisse haben uns veranlasst, das 4-Oxopiperidinium-Salz eines noch weniger basischen Anions zu untersuchen. Wir wählten hierfür das [Al(PFTB)₄][–]-Anion, da dieses als nichtkoordinierendes Ion bekannt ist.^[11c] Sein Salz kristallisiert aus Diethylether mit zwei Solvensmolekülen: **2i·2Et₂O**. Die Verbindung enthält getrennte Perfluoroaluminat-Anionen und 4-Oxopiperidinium-Kationen, deren Ammonium-Protonen Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen zweier Ethermoleküle bilden (N1...O2 2.776(2) Å mit N1–H1C_{eq}...O2 168(1)° und N1...O3 2.815(2) Å mit N1–H1D_{ax}...O3 168(1)°; Abbildung 4a). Es gibt keine erkennbaren Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Anionen. Stattdessen sind die solvatisierten 4-Oxopiperidinium-Kationen paarweise um Symmetriezentren angeordnet. Ihre Assoziation erfolgt durch N–C–H...O=C-Wasserstoffbrücken zwischen den axialen Protonen H1A_{ax} und H5B_{ax} an C1 bzw. C5, den α -C-Atomen der Ammoniumgruppe eines Kations, und dem O-Atom der Carbonylgruppe des Partner-Kations (C5...O1 3.142(2) Å mit C5–H5B_{ax}...O1 134° und C1...O1 3.392(2) Å mit C1–H1A_{ax}...O1 131°; Abbildung 4b). Die C...O-Abstände der N–C–H...O=C-Brücken in **2i·2Et₂O** (und auch **2f,g**) entsprechen denen der Bindungen zwischen Ammoniumgruppen und anionischen Carbonylgruppen, die einleitend erwähnt wurden,^[8] und anderen Literaturangaben.^[9] In seiner Kristallstruktur kann man **2i·2Et₂O** als ein AB₂-Salz auffassen, dessen Molekylvolumen dem Volumen der Elementarzelle entspricht (2.241 nm³). Hieraus und unter Berücksichtigung des großen thermochemischen Volumens^[17a] von [Al(PFTB)₄][–] ($V_{\text{therm}} = 0.758 \text{ nm}^3$)^[11b] lässt sich das thermochemische Volumen des Tetraakis(diethylether)di(4-oxopiperidinium)-Dikations in **2i·2Et₂O** zu $V_{\text{therm}} = 0.725 \text{ nm}^3$ berechnen. Die sehr ähnlichen Größen von Dikation und Anion lassen es sinnvoll scheinen, **2i·2Et₂O** als ein AB₂-Salz großer, dicht gepackter Ionen zu betrachten.

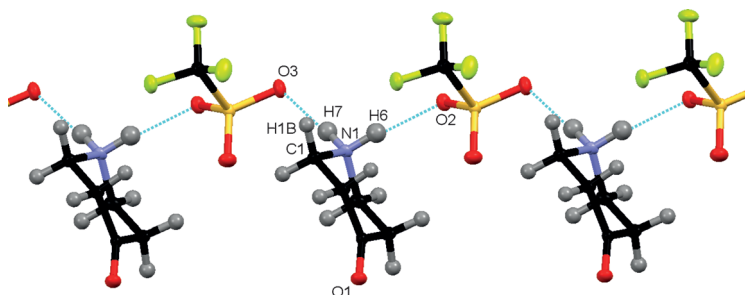


Abbildung 2. Struktur von **2g** im Kristall mit parallelen Ketten alternierender 4-Oxopiperidinium-Kationen und Trifluormethylsulfonat-Anionen entlang der *b*-Achse (horizontal).

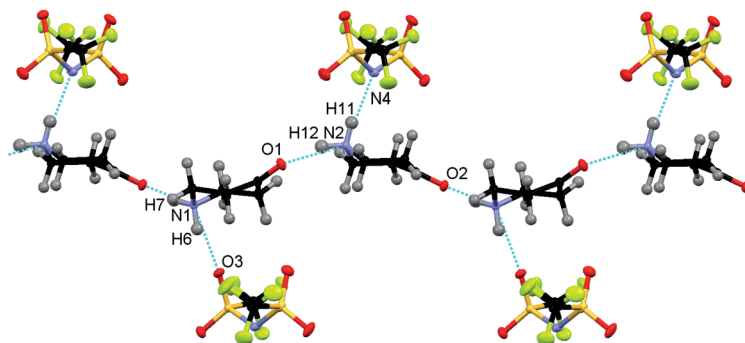


Abbildung 3. Struktur von **2h** im Kristall mit Kation-Kation-N–H...O-Wasserstoffbrücken und Kation-Anion-N–H...N- und -N–H...O-Wasserstoffbrücken.

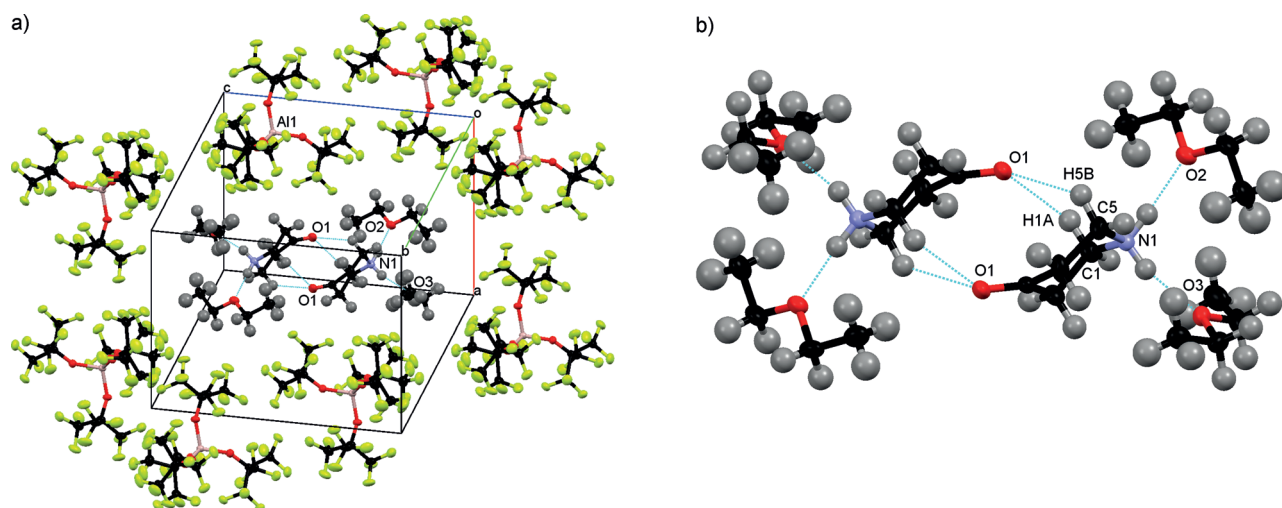
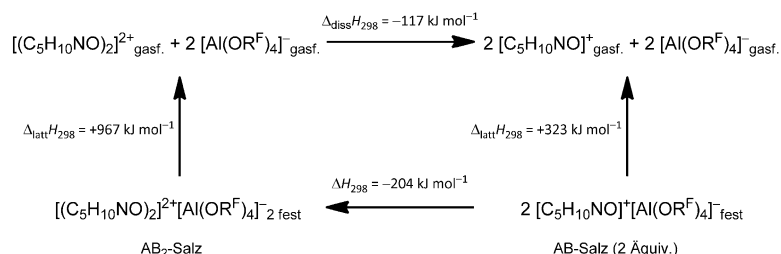


Abbildung 4. Kristall- und Molekülstruktur von **2i·2 Et₂O**. a) Elementarzelle mit den solvatisierten Dikationen und umgebenden [Al(PFTB)₄][−]-Anionen. b) Detaillierte Darstellung der paarweisen Assoziation der durch Diethylethermoleküle solvatisierten 4-Oxopiperidinium-Kationen.

Zusätzlich zur Größe scheinen die Eigenschaften des [Al(PFTB)₄][−]-Anions als extrem schwache Base und schwächster Wasserstoffbrückenakzeptor^[11d,18] des Systems entscheidend für die Bildung des Dikations von **2i·2 Et₂O** zu sein. Anders als die anderen in dieser Arbeit vorgestellten Anionen kann das Perfluoroaluminat-Anion nicht als Wasserstoffbrückenakzeptor für das 4-Oxopiperidinium-Kation fungieren. In Einklang mit den Regeln von Etter,^[19b] nach denen in komplexen Systemen mit mehreren Arten von Wasserstoffbrückenbindungen^[19] die acidesten H-Atome H-Brücken zu den basischsten Donoratomen bilden, gehen die Ammonium-Protonen in **2i·2 Et₂O** Wasserstoffbrücken zu den O-Atomen des Solvens (Diethylether) ein. Solche N–H...O-(Ether)-Wasserstoffbrücken waren bislang für Diethylether nicht bekannt,^[20] und sogar für das basischere THF sind nur wenige Beispiele für ähnliche Bindungen bekannt.^[21] Somit ist die Struktur von **2i·2 Et₂O** sowohl hinsichtlich der Kation-Kation-Assoziation als auch hinsichtlich des Vermögens des Kations, Ethermoleküle zu binden, außergewöhnlich.

Zum besseren Verständnis der thermodynamischen Gegebenheiten der Dikationbildung haben wir eine Born-Fajans-Haber (BFH)-Abschätzung^[22] für das Dikationsalz im Vergleich zum Monokationsalz bei 298 und 200 K durchgeführt; diese sollte eine Aussage über die Stabilisierung des Dikations durch Kristallgittereffekte erlauben (Schema 1).^[23] Die Gitterenthalpien $\Delta_{\text{latt}}H$ des Dikationsalzes AB₂ und des Monokationsalzes AB wurden zu $\Delta_{\text{latt}}H_{298} = +967 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta_{\text{latt}}H_{298} = +323 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2 Äquiv.) abgeschätzt (siehe die Hintergrundinformationen). Die Coulomb-Explosion des gasförmigen Dikations wurde mit DFT-Methoden als exotherm mit $\Delta H_{298} = -117 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet.^[24] Hieraus ergibt sich, dass die Dikationbildung im Kristallgitter mit $\Delta H_{298} = -204 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H_{200} = -214 \text{ kJ mol}^{-1}$) exotherm ist. Wir haben davon abgesehen, die Gibbs-Energien zu berechnen, da Entropiebeiträge weniger genau bestimmt werden können



Schema 1. BFH-Zyklus der Bildung von **2i·2 Et₂O** (die Diethylethermoleküle wurden bei den Formeln weggelassen). Die Gitterenthalpien $\Delta_{\text{latt}}H_{298}$ der Salze wurden mithilfe volumenbasierter Thermodynamik^[17] berechnet, und die Gasphasendissoziationsenthalpie des Dikations wurde durch DFT-Rechnungen mit dispersionskorrigierten Verfeinerungen, B3LYP/aug-cc-pVTZ und B3LYP/cc-pVQZ, bestimmt.

und sich zudem für den Festzustand im BFH-Zyklus weitgehend aufheben. Die BFH-Abschätzung macht deutlich, dass eine starke Dikation-Anion-Anziehung im AB₂-Gitter die Triebkraft der Dikationbildung ist und die Coulomb-Abstoßung überkompensiert.

Einige Aspekte der Bildung der Dikationverbindung **2i·2 Et₂O** sind besonders interessant. 1) Kation-Kation-Wechselwirkungen im Festzustand wurden zuvor in Komplexen mit großen Metall-Ionen wie den Actiniden beobachtet, die zahlreiche Koordinationsstellen bieten,^[25] aber auch in Rhodium-^[26] und Silberkomplexen^[27] mit kleineren Anionen. 2) Von zentralem Interesse im Zusammenhang mit den hier geschilderten Ergebnissen ist die Kation-Kation-Bindung in Metallkomplexen von Ag,^[28a,29] Mo^[28b] und Tl^[30] in Kombination mit großen und nichtkoordinierenden Gegenionen wie [B(C₆H₃(CF₃)₂)₄][−],^[30] [Al(PFTB)₄][−]^[28] und [(μ-F)Al₂(PFTB)₆][−].^[29] Diese Befunde haben ihrerseits Vorläufer in der „Gitterstabilisierung“^[17a,b] ungewöhnlicher Dikationen wie E₄²⁺ (E = S, Se, Te)^[17b,c] und E₈²⁺ (E = S, Se)^[31] durch komplexe Anionen. BFH-Studien der isolierten AB₂-Salze belegten eine Stabilisierung der Dikationen durch Gitterkräfte, und eine sehr ähnliche Situation scheint für das Organodikation-Salz **2i·2 Et₂O** gegeben zu sein. 3) Organodi-

kationen, die allein durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, wurden in Gasphasenuntersuchungen nachgewiesen^[32] und waren auch Gegenstand von Berechnungen.^[33,34] Nach diesen Befunden sind Kation-Kation-Assoziate in der Gasphase realisierbar und haben, obwohl ihre Dissoziationsenthalpien aufgrund der Coulomb-Abstoßung exotherm sind, deutliche Zerfallsbarrieren. Für solche Organodikationen wurde kürzlich vorgeschlagen, dass ein „kinetisches Einfangen in einer ausreichend tiefen H-Brücken-Senke ... es erlauben sollte, solche Spezies experimentell nachzuweisen“.^[34a] Mit **2i**·2Et₂O haben wir ein solches metastabiles H-Brücken-gebundenes Organodikation in einem Kristallgitter isoliert und damit einen Beleg für die Aussage^[29a,35] erhalten, dass Gasphasen-Kationen im Festzustand dauerhaft stabilisiert werden können, wenn sie mit großen nichtkoordinierenden Anionen kombiniert werden.

In der vorgestellten Studie haben wir die Synthese und die Festkörperstrukturen von 4-Oxopiperidiniumsalzen [OC₅H₈NH₂]⁺X[−] für eine Reihe von Anionen X mit abnehmender Basizität untersucht. In diesen Salzen sind die NH- und die NCH-Protonen der 4-Oxopiperidinium-Kationen an einer Reihe von Wasserstoffbrücken zu H-Brücken-Akzeptoren beteiligt. Mit basischen Anionen Cl[−] und Br[−] werden starke NH...X...HN-Wasserstoffbrücken gebildet. Diese schwächen die positive Ladung des 4-Oxopiperidiniumrings, und man beobachtet CO-Streckschwingungen von $\tilde{\nu}_{\text{CO}} \approx 1720 \text{ cm}^{-1}$, wie sie eigentlich typisch sind für neutrale Ketone. Mit Abnahme der Basizität der Anionen vergrößert sich die positive Ladung auf dem 4-Oxopiperidinium-Kation; zudem gewinnt das Carbonylsauerstoffatom des 4-Oxopiperidinium-Kations an Bedeutung als H-Brücken-Akzeptor für die NH- und NCH-Protonen der Nachbarkationen. Im Fall des NTf₂-Salzes **2i** assoziieren die 4-Oxopiperidinium-Kationen durch lineare Kopf-Schwanz-Verknüpfung über N...H...O=C-Brücken zu Ketten, die von schwächer gebundenen NTf₂[−]-Anionen flankiert werden; die CO-Streckschwingung ist bei dieser Bindungsform nahezu unverändert. Im [Al(PFTB)₄][−]-Salz **2i**·2Et₂O stehen die Anionen nicht mehr als Akzeptoren für H-Brücken zur Verfügung. Als Konsequenz binden die 4-Oxopiperidinium-Kationen Diethylethermoleküle über N...H...O-Brücken, und zwei solvatisierte 4-Oxopiperidinium-Kationen assoziieren miteinander in cyclischer Kopf-Schwanz-Verknüpfung durch N-C-H...O=C-Brücken zu einem dikationischen Dimer; das 4-Oxopiperidinium-Kation zeigt jetzt eine CO-Streckschwingung von 1744 cm^{-1} . Verbindung **2i**·2Et₂O scheint das erste authentische Beispiel von Selbstassoziation zweier Organokationen ausschließlich über Wasserstoffbrücken zu einem Dikation zu sein. Die Stabilisierung des Di(4-oxopiperidinium)-Dikations in einem AB₂-Kristallgitter zusammen mit großen nichtkoordinierenden Anionen empfiehlt sich als Muster für die Bildung weiterer, ansonsten schwer fassbarer Organodikationen mit nur geringen wechselseitigen Adhäsionskräften.^[36]

Stichwörter: Piperidinderivate · Polykationen · Strukturaufklärung · Wasserstoffbrücken

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4482–4487
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4564–4569

- [1] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [2] M. Holz, K. J. Patil, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, *95*, 107–113.
- [3] O. Shih, A. H. England, G. C. Dallinger, J. W. Smith, K. C. Duffey, R. C. Cohen, D. Prendergast, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 035104.
- [4] A. Mele, G. Romanò, M. Giannone, E. Ragg, G. Fronza, G. Raos, V. Marcon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1123–1126; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1141–1144.
- [5] M. Benrraou, B. L. Bales, R. Zana, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13432–13440, zit. Lit.
- [6] a) M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 994–998; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1026–1030; b) V. B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Åqvist, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4640–4647.
- [7] a) M. Ralle, J. C. Bryan, A. Habenschuss, B. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 488–490; b) B. R. Vincent, O. Knop, A. Linden, T. S. Cameron, K. N. Robertson, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 3060–3069.
- [8] M. T. Reetz, S. Hütte, R. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9339–9340.
- [9] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296.
- [10] K.-R. Pörschke, W. Gamrad, R. Goddard, J. Breidung, H. Cui, noch unveröffentlicht.
- [11] a) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502; b) I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90; c) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; d) I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979–1989.
- [12] Ursachen für eine Erhöhung der IR-Frequenz der Carbonylgruppe können beispielsweise die Ringspannung cyclischer Verbindungen (z. B. Cyclopentanon, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$) und elektronenziehende Substituenten (z. B. Hexachloracetone, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1780, 1752 \text{ cm}^{-1}$) sein.
- [13] Der Effekt scheint verwandt zur Verschiebung der Frequenz der C=O-Streckschwingung in nichtklassischen Carbonylmetallkomplexen: a) A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159–12166; b) H. Willner, F. Aubke, *Organometallics* **2003**, *22*, 3612–3633.
- [14] Organische Polykationen sind relativ selten und wurden bislang vor allem bei dendritischen^[14a,c] und cyclischen Verbindungen^[14b] beobachtet, in denen kovalente Bindungen den Zusammenhalt der Onio-Zentren erzwingen: a) R. Weiss, B. Pomrehn, F. Hampel, W. Bauer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1319–1321; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1446–1448; b) A. Ito, Y. Ono, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1072–1075; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1114–1117; c) A. W. Kleij, R. van de Coevering, R. J. M. Klein Gebbink, A.-M. Noordman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 181–192.
- [15] Für eine polykationische Ammonium-Ammoniak-Struktur siehe: T. Roßmeier, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2665–2668.
- [16] Intermolekulare N-H⁺...O=C-Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium- und Carbonylgruppen sind für neutrale Moleküle oder Anionen nicht selten, und typische N...O-Abstände betragen 2.69–3.00 Å. Für einige relativ kurze Abstände (2.69–2.86 Å) siehe: a) J.-J. Brunet, R. Chauvin, J. Chiffre, B. Donnadieu, S. Hugué, P. Leglaye, E. Mothes, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 300–310; b) F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, M. Grosche, D. Mihalios, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 177–183; c) S. Amatori, G. Ambrosi, M. Fanelli, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, E. Macedi, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Rossi, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2207–2218; d) S. Ahmed, L. A. Baker, R. S. Grainger, P. Innocenti, C. E. Quevedo, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8116–8119; e) A. R. Todorov, M. Nieger, J. Helaja, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7269–7277; f) J. Zhou,

- S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 223–237.
- [17] a) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3609–3620; b) T. S. Cameron, I. Dionne, H. D. B. Jenkins, S. Parsons, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2042–2052; c) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 397–481; d) L. Glasser, H. D. B. Jenkins, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 866–874; e) L. Glasser, H. D. B. Jenkins, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 874–880.
- [18] Zum protonierten Anion, $H[Al(PFTB)_4]$, siehe: A. Kraft, J. Beck, G. Steinfeld, H. Scherer, D. Himmel, I. Krossing, *Organometallics* **2012**, 31, 7485–7491.
- [19] a) A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 467–498; b) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126; c) G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **2009**; d) P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 33–44.
- [20] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 380–388.
- [21] a) W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1160–1164; b) M. K. Krepps, S. Parkin, D. A. Atwood, *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 291–297; c) H. Kumagai, S. Kitagawa, M. Maekawa, S. Kawata, H. Kiso, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2390–2396; d) T. C. Rosen, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Dalton Trans.* **2003**, 120–125; e) B. Kurscheid, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14935–14941.
- [22] a) M. Born, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1919**, 21, 679–685; b) K. Fajans, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1919**, 21, 714–722; c) F. Haber, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **1919**, 21, 750–768; d) D. F. C. Morris, E. L. Short, *Nature* **1969**, 224, 950–952.
- [23] Wir danken Professor Ingo Krossing, Freiburg, für seine Unterstützung bei den BFH-Abschätzungen.
- [24] Wir danken Dr. Jürgen Breidung vom hiesigen Max-Planck-Institut für die DFT-Rechnungen.
- [25] N. N. Krot, M. S. Grigoriev, *Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 89–100.
- [26] S. Grimme, J.-P. Djukic, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2619–2628.
- [27] A. Vellé, A. Cebollada, M. Iglesias, P. J. Sanz Miguel, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10654–10659.
- [28] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5818–5822; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 282–295.
- [29] a) I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2721–2744; b) I. Raabe, S. Atonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7510–7522.
- [30] J. Cullinane, A. Jolleys, F. S. Mair, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11971–11975.
- [31] T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. Du, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5614–5631.
- [32] a) S.-W. Lee, J. L. Beauchamp, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10, 347–351; b) L. Feketeová, R. A. J. O’Hair, *Chem. Commun.* **2008**, 4942–4944.
- [33] A. Shokri, M. Ramezani, A. Fattahi, S. R. Kass, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 9252–9258.
- [34] a) F. Weinhold, R. A. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11214–11217; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 11396–11399; b) Berichtigung: F. Weinhold, R. A. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 12992; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 13207.
- [35] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3386–3401.
- [36] Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/zu> zu finden. Angaben zu den Einkristallstrukturuntersuchungen, einschließlich der CCDC-Hinterlegungsnummern, sind den Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen zu entnehmen. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 15. August 2014,
veränderte Fassung am 2. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 25. Februar 2015