Zur Kristallchemie ungeladener Phosphazen-Basen, I [1] Strukturen zweier Hydrate und eines Acetats von Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran

Crystal Chemistry of Uncharged Phosphazene Bases, I [1]

Structures of Two Hydrates and an Acetate of

Tris(dimethylamino)methyliminophosphorane

Frank Hartmann^a, Dietrich Mootz^{*,a}, Reinhard Schwesinger^{*,b}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität,
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

^b Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

Herrn Professor Dr. Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1369–1374 (1996); eingegangen am 11. März 1996

Crystal Structure, Hydrate, Hydrogen Bonding, Phosphazene, Uncharged Base

Two hydrates and an acetate of the uncharged, very strong phosphazene base tris(dimethylamino)methyliminophosphorane, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$ (for short Me-P_1), have been characterized by their crystal structures. A monohydrate, $\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mp. 3°C , is monoclinic with space group $\text{P}2_1/n$ and $Z = 4$ formula units per unit cell of dimensions $a = 8.585$, $b = 11.107$, $c = 13.083$ Å, and $\beta = 97.76^\circ$ at -30°C . Another hydrate, $\text{Me-P}_1 \cdot 1.75 \text{H}_2\text{O}$, mp. -11°C , is triclinic with $\text{P}\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 7.924$, $b = 11.768$, $c = 14.257$ Å, $\alpha = 89.70^\circ$, $\beta = 86.30^\circ$, and $\gamma = 86.54^\circ$ at -100°C . An acetate, $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, mp. 88°C , is also triclinic with $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 7.558$, $b = 8.193$, $c = 11.431$ Å, $\alpha = 93.60^\circ$, $\beta = 96.52^\circ$, and $\gamma = 92.12^\circ$ at -100°C . In the hydrate $\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a centrosymmetric dimer of the formula unit is formed by $\text{O-H} \cdots \text{N}$ hydrogen bonds arranged in a four-membered ring. In the hydrate $\text{Me-P}_1 \cdot 1.75 \text{H}_2\text{O}$, two rings of this kind are linked by additional water molecules into an infinite chain each. Both hydrate structures are those of molecular adducts, in spite of the great strength of the base. By contrast, the structure of the acetate $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ is clearly ionic, with an ion pair being formed by a bifurcated (three-center) hydrogen bond $\text{N-H}(\cdots\text{O})_2$ from the protonated N atom of the base cation to both O atoms of one and the same acid anion.

Einleitung

Viele Basen der anorganischen und organischen Chemie bilden kristalline Hydrate. Während solche von ionischen Basen von vornherein einen ionischen Aufbau besitzen, sind die bekannten Kristallstrukturen von Hydraten ungeladener Basen durchweg molekular. Letzteres dürfte mit der verhältnismäßig geringen Stärke oder auch hydrolytischen Stabilität der betreffenden Basen zusammenhängen. In jüngerer Zeit wurde nun eine Reihe hydrolytisch sehr stabiler und zugleich sehr starker bis extrem starker ungeladener Basen mit Phosphazenstruktur beschrieben [2, 3]. Mit diesen eröffnen

sich für das Auffinden ionischer Hydrate ungeladener Basen neue Aussichten. Als Testsubstanz dient in der vorliegenden Arbeit die permethylierte Monophosphazen-Base $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NMe}$, im folgenden mit Me-P_1 abgekürzt. Ihr absoluter pK_{BH^+} -Wert in Acetonitril beträgt 27,6 [2] (zu vergleichen z. B. mit nur 25,0 - in Wasser 15,6 - für hydrolyseempfindliches Pentamethylguanidin [4]). Zwei tieferschmelzende Hydrate der Base sowie ein Acetat werden kristallin erhalten und strukturell charakterisiert. Eine weitere Untersuchung dieser Art, die sich direkt anschließt [5], gilt einer Base mit ebenfalls nur Methylsubstituenten, jedoch der Struktur eines Diphosphazens.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Mootz
oder Dr. R. Schwesinger.

	Me-P ₁ ·H ₂ O	Me-P ₁ ·1,75 H ₂ O	Me-P ₁ ·CH ₃ COOH
Schmelzpunkt [°C]	3	-11	88
Meßtemperatur [°C]	-30	-130	-100
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe; Z	P2 ₁ /n; 4	P $\bar{1}$; 4	P $\bar{1}$; 2
Gitterkonstanten: <i>a</i> [Å]	8,585(4)	7,924(4)	7,558(4)
<i>b</i> [Å]	11,107(6)	11,768(6)	8,193(4)
<i>c</i> [Å]	13,083(7)	14,257(7)	11,431(6)
α [°]		89,70(3)	93,60(3)
β [°]	97,76(3)	86,30(2)	96,52(3)
γ [°]		86,54(2)	92,12(3)
Zellvolumen [Å ³]	1236(1)	1324(1)	701,2(6)
Dichte (ber.) [mg · mm ⁻³]	1,130	1,122	1,195
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0,199	0,194	0,192
2 θ (max.) [°]	60	65	55
unabh. Reflexe: beob. ^a ; alle	3027; 3611	6357; 9529	2901; 3221
Reflexe für Verfeinerung	3599	9405	3209
Extinktionskoeffizient	0,026(3)		
variierte Parameter	211	453	245
<i>R</i> (<i>F</i>) (beob.); <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,035; 0,112	0,073; 0,186	0,048; 0,135
Gewichtung ^b : <i>m</i> ; <i>n</i>	0,053; 0,282	0,020; 2,742	0,068; 0,519
$\Delta\rho$ [e · Å ⁻³]: min.; max.	-0,26; 0,30	-0,44; 0,64	-0,45; 0,53

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen.

$$^a |F_o| > 4\sigma_F; ^b w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Tab. II. Me-P₁ · H₂O: Atomparameter; ohne die 21 H-Atome der Methylgruppen, mit geschätzten Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern. $U_{eq} [\text{\AA}^2] = (1/3) (U_{11}a^{*2}a^2 + 2U_{12}a^*b^*ab\cos\gamma + \dots)$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 <i>U</i> _{eq} / <i>H</i>
Basemolekül				
P11	0,25199(3)	0,23488(3)	0,49226(2)	3,03(1)
N11	0,4037(1)	0,3135(1)	0,5170(1)	4,06(3)
N12	0,1816(1)	0,1588(1)	0,5856(1)	3,72(2)
N13	0,1057(1)	0,3277(1)	0,4521(1)	4,04(3)
N14	0,2754(1)	0,1261(1)	0,4091(1)	4,05(3)
C10	0,5508(2)	0,2546(2)	0,5602(2)	5,91(4)
C11	0,1140(2)	0,2294(2)	0,6634(1)	5,49(4)
C12	0,2698(2)	0,0552(2)	0,6317(1)	4,94(3)
C13	-0,0468(2)	0,2755(2)	0,4122(2)	5,80(4)
C14	0,1368(3)	0,4404(2)	0,4021(2)	6,33(5)
C15	0,1655(2)	0,0270(2)	0,3831(1)	5,15(4)
C16	0,3691(2)	0,1530(2)	0,3264(1)	5,42(4)
Wassermolekül				
O1	0,4367(2)	0,5378(1)	0,6290(1)	6,74(4)
H1	0,415(3)	0,470(2)	0,599(2)	7(1)
H2	0,491(4)	0,575(3)	0,587(3)	12(1)

Experimentelles und Berechnungen

Aus Thermoanalyse und temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung wurde auf die Bildung von zwei Hydraten der Base geschlossen. Die Existenz weiterer

solcher Phasen konnte nicht abschließend geklärt werden, da viele der flüssigen Probemischungen bei Abkühlung stark verglasten.

Einkristalle der beiden Hydrate, Me-P₁ · H₂O und Me-P₁ · 1,75 H₂O, wurden aus Lösungen mit 50 bzw. 80 Mol-% H₂O in dünnwandigen Glaskapillaren (innerer Durchmesser *ca.* 0,3 mm) direkt auf einem auch für die angeschlossenen Röntgenbeugungsmessungen verwendeten, mit einem Kaltgasstrom ausgestatteten Diffraktometer AED2 (Siemens) gezüchtet. Hierzu diente ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [6]. Ein Einkristall des höherschmelzenden Acetats, Me-P₁ · CH₃COOH, wurde aus einer Schmelze entsprechender Zusammensetzung in analoger Weise auf einer externen Zuchtapparatur in einem Warmgasstrom erhalten. Die kristallographischen Daten wurden nach gängigen Methoden bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å) und Ω/θ -Abtastung gemessen. Von einer Korrektur der Messungen auf Absorption konnte abgesehen werden.

Die Strukturen wurden mit Direktmethoden [7] gelöst und mit allen unabhängigen Reflexen ($F_o > -3\sigma_F$) gegen F_o^2 verfeinert [8]. Alle H-Atome konnten in Differenz-Fouriersynthesen voraussetzungsfrei lokalisiert und ebenfalls frei verfeinert werden. Eine Korrektur ihrer Lagen auf den mit der Röntgenstrukturanalyse verbundenen systematischen Fehler der Verkürzung von O-H- und N-H-Bindungen wurde nicht durchgeführt. Zeichnungen der

Tab. III. Me-P₁ · 1,75 H₂O: Atomparameter; ohne die 2 x 21 H-Atome der Methylgruppen. Die Lagen O4, H7 und H8 sind infolge Fehlordnung nur halbbesetzt. Weitere Angaben wie in Tab. II.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 U _{eq/H}
Basemolekül 1				
P11	0,87842(9)	0,74565(6)	0,10978(5)	2,32(1)
N11	0,9363(3)	0,6162(2)	0,1156(2)	2,66(4)
N12	0,9405(3)	0,8159(2)	0,2001(2)	2,97(5)
N13	0,9536(3)	0,8052(2)	0,0115(2)	2,97(5)
N14	0,6736(3)	0,7718(2)	0,1027(2)	3,23(5)
C10	0,9233(5)	0,5479(3)	0,2020(2)	4,04(7)
C11	1,1027(4)	0,7887(4)	0,2394(3)	4,05(7)
C12	0,8675(5)	0,9296(3)	0,2253(3)	4,33(8)
C13	0,9073(6)	0,7602(3)	-0,0786(2)	4,30(8)
C14	1,1261(5)	0,8426(3)	0,0063(3)	4,22(8)
C15	0,5919(5)	0,8708(3)	0,0585(4)	4,82(9)
C16	0,5539(4)	0,6973(3)	0,1504(3)	3,86(7)
Basemolekül 2				
P21	0,3647(1)	0,24968(6)	0,40827(5)	2,71(2)
N21	0,4515(3)	0,1872(2)	0,4913(2)	3,33(5)
N22	0,4314(3)	0,3793(2)	0,3932(2)	3,27(5)
N23	0,4010(5)	0,1791(2)	0,3086(2)	4,58(7)
N24	0,1568(4)	0,2607(3)	0,4187(2)	4,07(6)
C20	0,4759(6)	0,2376(3)	0,5824(3)	4,66(9)
C21	0,6072(5)	0,4025(4)	0,4043(4)	5,10(9)
C22	0,3421(6)	0,4639(3)	0,3358(3)	4,61(9)
C23	0,3505(9)	0,0623(4)	0,3034(3)	6,5(1)
C24	0,5593(7)	0,1937(4)	0,2522(3)	6,5(1)
C25	0,0462(7)	0,2648(6)	0,3416(4)	6,8(1)
C26	0,0723(7)	0,2818(9)	0,5099(4)	9,4(2)
Wassermoleküle				
O1	0,7775(3)	0,4765(2)	-0,0103(2)	3,66(5)
O2	0,4915(4)	0,3900(3)	0,0923(2)	5,10(7)
O3	0,7086(3)	0,0165(2)	0,4468(2)	4,66(6)
O4	0,9454(9)	0,0497(7)	0,5666(5)	6,5(2)
H1	0,829(5)	0,518(3)	0,026(3)	4(1)
H2	0,841(5)	0,442(4)	-0,043(3)	5(1)
H3	0,578(6)	0,411(4)	0,066(3)	6(1)
H4	0,404(6)	0,436(4)	0,071(3)	7(2)
H5	0,637(7)	0,069(5)	0,460(4)	8(2)
H6	0,659(6)	-0,041(4)	0,474(3)	6(1)
H7	0,86(1)	0,049(9)	0,526(8)	8(4)
H8	1,04(2)	0,02(1)	0,551(8)	9(4)

Strukturen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [9] erstellt.

Einige Angaben zu den Messungen und Verfeinerungen stehen in Tab. I. In diese Arbeit nicht aufgenommene Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und deren Ergebnissen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405395

Tab. IV. Me-P₁ · CH₃COOH: Atomparameter; ohne die 24 H-Atome der Methylgruppen. Weitere Angaben wie in Tab. II.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 U _{eq/H}
Base-Kation				
P11	0,64242(6)	0,65958(5)	0,26473(4)	2,32(2)
N11	0,4941(2)	0,5580(2)	0,3226(2)	3,82(4)
N12	0,7555(2)	0,7950(2)	0,3578(1)	2,99(3)
N13	0,7722(2)	0,5226(2)	0,2166(1)	3,03(3)
N14	0,5564(2)	0,7679(2)	0,1597(1)	2,91(3)
C10	0,3812(4)	0,6359(4)	0,4031(3)	4,94(6)
C11	0,6841(3)	0,9505(3)	0,3984(2)	4,08(5)
C12	0,9047(3)	0,7448(3)	0,4385(2)	4,62(6)
C13	0,8980(3)	0,5685(3)	0,1344(2)	4,32(5)
C14	0,8042(4)	0,3663(3)	0,2680(3)	4,83(6)
C15	0,6452(3)	0,9119(3)	0,1190(2)	4,04(5)
C16	0,4130(3)	0,6918(3)	0,0736(2)	4,21(5)
H1	0,464(4)	0,480(4)	0,295(3)	6(1)
Säure-Anion				
O1	0,2818(5)	0,2945(3)	0,1500(2)	9,3(1)
O2	0,3529(5)	0,2275(4)	0,3249(3)	10,9(1)
C1	0,1539(4)	0,0495(4)	0,2041(4)	6,2(1)
C2	0,2686(3)	0,2022(3)	0,2271(2)	3,6(1)
H11	0,068(6)	0,043(5)	0,263(4)	10(1)
H12	0,086(5)	0,059(4)	0,132(3)	7(1)
H13	0,229(7)	-0,051(7)	0,217(5)	14(2)

(Me-P₁ · H₂O), CSD-405396 (Me-P₁ · 1,75 H₂O) und CSD-405397 (Me-P₁ · CH₃COOH) angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die kristallographischen Daten der Strukturen stehen in Tab. I, die Atomparameter - ohne die der vielen H-Atome in den Methylgruppen - in den Tabellen II – IV sowie ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in den Tabellen V – VII. Trotz der sehr großen Stärke der eingesetzten Base (siehe Einleitung) sind die Strukturen der *Hydrate* nicht ionisch, sondern *molekular*. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß der Wassergehalt in beiden Fällen relativ gering ist. Ionisch aufgebaut ist dagegen das gleichfalls untersuchte Acetat. In allen Strukturen befinden sich die Moleküle bzw. Ionen in allgemeinen Lagen. Die asymmetrische Einheit des Hydrats Me-P₁ · 1,75H₂O umfaßt zwei Formeleinheiten.

Im Monohydrat bilden zwei Wassermoleküle über H-Brücken vom Typ O-H...N zu den Atomen N11 der Methyliminogruppen zweier Basemoleküle ein inversionssymmetrisches Dimeres der Formeleinheit mit einem zentralen (ON)₂-Vierring

Tab. V. Interatomare Abstände und Winkel in den H₂O-Molekülen und H-Brücken O-H...O und O-H...N der beiden Hydrate.

H ₂ O-Moleküle	H-O	O-H	H-O-H
Me-P ₁ · H ₂ O			
H1-O1-H2	0,86(3) Å	0,87(4) Å	104(2)°
Me-P ₁ · 1,75 H ₂ O			
H1-O1-H2	0,85(4) Å	0,76(4) Å	111(4)°
H3-O2-H4	0,81(5)	0,92(5)	107(4)
H5-O3-H6	0,83(5)	0,88(5)	100(4)
H7-O4-H8	0,9(1)	0,8(1)	118(9)
H-Brücken	O...A	H...A	O-H...A
Me-P ₁ · H ₂ O			
O1-H1...N11	2,885(2) Å	2,04(3) Å	169(2)°
O1-H2...N11 ^a	2,994(2)	2,13(4)	171(3)
Me-P ₁ · 1,75 H ₂ O			
O1-H1...N11	2,844(4) Å	2,00(4) Å	176(3)°
O1-H2...N11 ^b	2,805(3)	2,07(4)	162(4)
O2-H3...O1	2,854(4)	2,05(5)	173(5)
O2-H4...O1 ^c	2,877(4)	1,96(5)	172(5)
O3-H5...N21	2,818(4)	1,99(5)	176(5)
O3-H6...N21 ^d	2,888(4)	2,03(5)	168(4)
O4-H7...O3	2,664(7)	1,8(1)	168(10)
O4-H8...O3 ^e	2,799(8)	2,0(1)	157(10)

^a-x+1, -y+1, -z+1; ^b-x+2, -y+1, -z; ^c-x+1, -y+1, -z;
^d-x+1, -y, -z+1; ^e-x+2, -y, -z+1.

Tab. VI. Interatomare Abstände und Winkel in und an der gegabelten H-Brücke von Me-P₁ · CH₃COOH.

H-Brücke N-H(...O) ₂			
	N...O	H...O	N-H...O
N11-H1...O1	3,102(4) Å	2,44(3) Å	155(3)°
N11-H1...O2	2,876(4)	2,27(3)	144(3)
Weitere Abstände und Winkel			
C2-O1	1,206(3) Å	O1-C2-O2	121,6(3)°
C2-O2	1,224(3)	O2-H1-O1	53,5(7)
N11-H1	0,71(3)		

(Abb. 1 und Tab. V). Solche Baueinheiten treten auch im 1,75-Hydrat auf (ebenfalls Abb. 1 und Tab. V). Sie bilden hier miteinander über weitere Wassermoleküle und H-Brücken O-H...O zwei unabhängige, aber ähnlich aussehende, unbegrenzte Ketten parallel [100].

In abwechselnder Spiroverknüpfung enthält eine der Ketten im 1,75-Hydrat neben dem schon genannten (ON)₂-einen ebenfalls inversionssymmetrischen O₄-Vierring. Der Winkel zwischen den unabhängigen Ringebenen beträgt 85,6°. In der

Abb. 1. Bauzusammenhänge durch H-Brücken in den Hydraten. Oben das cyclische Dimer der Formeleinheit von Me-P₁ · H₂O. Die Numerierung der Atome (25%-Ellipsoide) im Basemolekül gilt analog auch für die beiden anderen Strukturen dieser Arbeit. In der Mitte und unten die zwei kristallographisch unabhängigen Ketten von Me-P₁ · 1,75 H₂O. Hier sind von den Basemolekülen nur die Imino-N-Atome, N11 und N21, gezeigt. Zur statistischen Halbbesetzung von O4 und O4^c siehe Text. Die Bezeichnung transformierter Atomlagen ist dieselbe wie in Tab. V.

Abb. 2. Kation und Anion von Me-P₁ · CH₃COOH und die gegabelte H-Brücke zwischen ihnen.

anderen Kette ist ein O₄-Ring nur scheinbar vorhanden (analoger Winkel 103,6°), da O4 nur

Tab. VII. Bindungslängen und Bindungswinkel an den P-Atomen. Für die Atomnummern des zweiten unabhängigen Basemoleküls von $\text{Me-P}_1 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$ gilt an erster Stelle eine 2.

	$\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Me-P}_1 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$
	Molekül 1		Molekül 2
P11-N11	1,565(1) Å	1,567(2) Å	1,565(3) Å
P11-N12	1,664(1)	1,652(3)	1,653(3)
P11-N13	1,654(1)	1,655(3)	1,650(3)
P11-N14	1,657(1)	1,644(3)	1,642(3)
N11-P1-N12	120,4(1)°	110,8(1)°	111,1(1)°
N11-P1-N13	107,0(1)	112,0(1)	111,8(2)
N11-P1-N14	111,8(1)	114,7(1)	115,2(2)
N12-P1-N13	102,4(1)	108,7(1)	108,7(2)
N12-P1-N14	101,5(1)	109,0(1)	107,7(2)
N13-P1-N14	113,6(1)	101,2(1)	101,8(2)

Abb. 3. Darstellung der Konformationen in allen drei Strukturen. Blickrichtung entlang der Bindung von N11 nach P11 (bzw. von N21 nach P21). Oben links das Molekül von $\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oben rechts das Kation von $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, unten links und rechts die beiden unabhängigen Moleküle von $\text{Me-P}_1 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$.

halbbesetzt gefunden wurde. Damit besteht im lokalen Einzelfall immer nur eine Besetzung von O4 oder O4^c, nicht von beiden Lagen zusammen. Hiermit erklärt sich ein sehr kurzer Abstand zwischen den beiden Lagen von nur 2,33(1) Å und auch die besondere Zusammensetzung dieses Hydrats; bei

Abb. 4. Stereoskopische Darstellung größerer Ausschnitte aus allen drei Strukturen. Oben und unten $\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ jeweils mit Elementarzelle, in der Mitte getrennt die beiden unabhängigen 1D Verknüpfungen von $\text{Me-P}_1 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$.

(voller) Besetzung beider Lagen würde ein Dihydrat vorliegen.

In der Struktur des Acetats, $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, der einzigen in dieser Arbeit als ionisch bestimmten, ist das Base-Kation (Protonierung am Atom N11

der Methyliminogruppe) durch eine gegabelte H-Brücke $\text{N-H}(\cdots\text{O})_2$ mit dem Acetat-Anion zu einem Ionenpaar verbunden (Abb. 2 und Tab. VI).

In Tab. VII sind für alle drei Strukturen die *P-N-Bindungslängen* und *N-P-N-Bindungswinkel* zusammengestellt. Die Bindung zum N-Atom (N11, N21) der Methyliminogruppe ist in den molekularen Hydraten, wie hier aufgrund des Doppelbindungscharakters zu erwarten, jeweils deutlich kürzer als die übrigen P-N-Bindungen, im Mittel um 0,093 Å beim Mono- und 0,083 Å beim 1,75-Hydrat. Entsprechend sind die an der besonderen Bindung beteiligten Winkel im Mittel deutlich größer als die übrigen, um 7,2° beim Mono- und 6,4° beim 1,75-Hydrat. Im ionischen Acetat, wo der Doppelbindungscharakter infolge der Protonierung des betreffenden N-Atoms entfallen sollte, sind diese Differenzen mit 0,031 Å und 1,3° jedoch nicht ganz aufgehoben. Als Ursachen kommen evtl. Packungseinflüsse, ein sterischer Effekt (Unterschied zwischen -NHMe und -NMe₂) und/oder eine gewisse Unvollständigkeit der Protonierung in Betracht.

Von den *Konformationen* der Basemoleküle entspricht die in $\text{Me-P}_1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weitgehend der von ähnlichen hochsubstituierten freien Basen [2], aber auch der des jeweils konjugaten Kations, vor allem des Kations in $\text{Me-P}_1 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (Abb. 3

oben). Nach Molecular-Modeling-Studien (mit einem „neutralen“ Kraftfeld, das keine Torsionswechselwirkungen der P-N-Bindungen berücksichtigt [2]) ist dies weitgehend auch die Konformation mit minimalen sterischen Wechselwirkungen. Überraschenderweise besitzen die zwei Basemoleküle in $\text{Me-P}_1 \cdot 1,75 \text{ H}_2\text{O}$ gemeinsam eine zweite, bislang präzedenzlose Konformation (Abb. 3 unten), die in den Molecular-Modeling-Studien weniger günstig beurteilt wird.

In allen drei Strukturen sind auch *H-Brücken vom Typ C-H...O* erkennbar. Wegen der schwächeren Natur dieser Wechselwirkungen wird auf die Angabe betreffender Abstände und Winkel jedoch verzichtet.

Stereoskopische Darstellungen größerer Ausschnitte aus allen drei Kristallstrukturen sind in Abb. 4 gezeigt.

Dank

Der Fonds der Chemischen Industrie und die Dr. Jost Henkel-Stiftung haben diese Arbeit finanziell gefördert. Herrn Dr. W. Poll und Herrn Dr. H. Wunderlich danken wir für Unterstützung bei den Messungen und Berechnungen.

-
- [1] Aus der geplanten Dissertation von F. Hartmann. Mitteilung XV der Serie Hydrate schwacher und starker Basen; Mitteilung XIV: D. Stäben, D. Mootz, J. Incl. Phenom. **22**, 145 (1995). Gekürzt und in größerem Zusammenhang bereits vorveröffentlicht durch: F. Hartmann, D. Mootz, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, 3. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Darmstadt (1995), und Z. Kristallogr. Suppl. Issue No. 9, 344 (1995).
 - [2] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz, Chem. Ber. **127**, 2435 (1994).
 - [3] R. Schwesinger, H. Schlemper, Angew. Chem. **99**, 1212 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 1167 (1987). R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, Angew. Chem. **105**, 1420 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 1361 (1993). R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G.-Z. Ji, D. Putzas, H. W. Rotter, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. Walz, Liebigs Ann. **1055** (1996).
 - [4] R. Schwesinger, Nachr. Chem. Tech. Lab. **38**, 1214 (1990).
 - [5] F. Hartmann, D. Mootz, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, Z. Naturforsch. **51b**, 1375 (1996).
 - [6] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18**, 316 (1985).
 - [7] SHELXS-86, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. **A46**, 467 (1990).
 - [8] SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen (1993), Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen.
 - [9] SHELXTL PLUS, G. M. Sheldrick, Structure Determination System - Revision 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.; Madison, WI, USA (1990).