

Niedere Hydrate von Aminen. Kristallstrukturen der Hemihydrate von Ethyl- und Diethylamin sowie des Hemi- und Monohydrats von 1-Butylamin [1]

Lower Hydrates of Amines. Crystal Structures of the Hemihydrates of Ethyl- and Diethylamine and the Hemi- and Monohydrate of 1-Butylamine

Dietrich Mootz*, Michael Born

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

Herrn Prof. Dr. Horst Küppers zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 243–249 (1994); eingegangen am 27. Oktober 1993

Amine Hydrates, Lower Hydrates, Melting Diagram, Crystal Structure, Hydrogen Bonding

The melting diagrams of three systems alkylamine–water have been reexamined and the crystal structures of four lower hydrates determined for the first time. The hydrate $\text{EtNH}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, m.p. -72°C , is triclinic with space group $\bar{P}1$ and $Z = 4$ formula units per unit cell of dimensions $a = 5.104$, $b = 8.137$, $c = 9.394 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.41$, $\beta = 98.41$ and $\gamma = 97.96^\circ$ at -150°C . The O and N atoms are hydrogen-bonded into a two-dimensional array $\text{[ON}_{6/3}\text{]}_2$ analogous to the layer of the CdI_2 structure type. The hydrate $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, m.p. -20°C , is monoclinic with $I2/a$, $Z = 8$, $a = 8.324$, $b = 15.090$, $c = 10.006 \text{ \AA}$ and $\beta = 103.34^\circ$ at -100°C . The O and N atoms are linked into a four-membered ring spiro chain $\text{[ON}_{4/2}\text{]}_4$ analogous to that in SiS_2 . The hydrate $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (m.p. -57°C , monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 14.994$, $b = 5.086$, $c = 16.15 \text{ \AA}$, $\beta = 103.45^\circ$ at -81°C) contains essentially the same hydrogen-bonded array as the hydrate $\text{EtNH}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (see above). $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the only monohydrate investigated besides the three hemihydrates (m.p. -60°C , monoclinic, $C2/m$, $Z = 4$, $a = 9.68$, $b = 4.238$, $c = 15.58 \text{ \AA}$, $\beta = 94.9^\circ$ at -81°C), has also a two-dimensional $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2$ partial structure, similar to a subset of the three-dimensional network of the adduct $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ of analogous composition.

Zur Bildung kristalliner Hydrate von einfachen Alkylaminen gibt es eine Reihe von z. T. schon recht frühen Untersuchungen mit allerdings nicht immer eindeutigen und widerspruchsfreien Ergebnissen. Die Bestimmung von Kristallstrukturen beschränkte sich bisher auf einige höhere Hydrate mit Wassergehalten oberhalb denen von Pentahydraten. Solche wasserreichen Phasen wurden als Clathrathydrate oder Semiclathrare charakterisiert. Sie enthalten nämlich dreidimensional vernetzte Wirtssstrukturen aus den Wassermolekülen und in deren mehr oder weniger gestörten polyedrischen Hohlräumen die fast immer auch noch H-brückenaktiven ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ und/oder $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) Aminmoleküle als Gastspezies [2].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind nun erstmals Kristallstrukturen *niederer* Hydrate von

einfachen Alkylaminen. Erwartungsgemäß sind die Wasserstrukturen, aber auch die weitergehenden Bauzusammenhänge, nun nicht mehr dreidimensional. Statt dessen werden drei Schichtstrukturen und eine Kettenstruktur beobachtet, mit interessanten Analogien zu rein anorganischen Prototypen solcher Verknüpfungen. – In Vorbereitung der Strukturuntersuchungen wurden auch die Schmelzdiagramme der betreffenden Systeme Amin–Wasser neu bestimmt bzw. überprüft.

Experimentelles und Berechnungen

Die Schmelzdiagramme wurden mit DTA und temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung untersucht. Definierte Mengen von Wasser wurden mit jeweils variierten Mengen des flüssigen oder gasförmigen Amins gemischt. Für die DTA wurden Proben dieser Mischungen von maximal 0,4 ml in Duranglasampullen ($\varnothing 5 \text{ mm}$, Länge 60 mm, Wandstärke 1 mm) unter Vakuum abgeschmolzen und nach Abschrecken auf -196°C in einer im Arbeitskreis entwickelten Apparatur mit $1^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Für die temperaturabhängige Röntgendiagramme wurde ein ebenfalls im Arbeitskreis entwickelter Röntgenpulverdiffraktometer mit einem Kappa-Geometrie- und einem 2D-Detektor eingesetzt.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Mootz.

genpulverbeugung wurden kleinere Mengen der Lösungen in dünnwandige Glaskapillaren abgefüllt und auf einer Guinier-Simon-Kamera von $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis maximal $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht.

Einkristalle für die Strukturbestimmung der durchweg tiefschmelzenden Hydrate wurden ebenfalls in dünnwandigen Glaskapillaren im Kaltgasstrom einer Tieftemperaturanlage *in situ* auf dem auch für die anschließenden Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Diffraktometer (Siemens AED 2) gezüchtet. Ein Kristall von $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ wurde durch langsames Abkühlen ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$) seiner Schmelze erhalten, Kristalle der drei übrigen Hydrate wieder aus entsprechend zusammengesetzten Probenmischungen bei Temperaturen von etwa $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter dem jeweiligen Schmelzpunkt nach einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [3].

An den Einkristallen wurden die kristallographischen Daten nach gängigen Methoden bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) und ω/θ -Abtastung gemessen. Von einer Absorptionskorrektur der Messungen konnte abgesehen werden. Die Strukturlösung erfolgte jeweils mit Direktmethoden und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit nur den signifikant beobachteten Reflexen ($|F_o| > 4\sigma_F$), gewichtet nach $w = 1/(\sigma_F^2 + g \cdot |F_o|^2)$. Die H-Atome konnten mit Ausnahme derer der Alkylgruppe von $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Differenz-Fourier-Synthese direkt lokalisiert und in die Verfeinerung mit einbezogen werden. Eine Korrektur der resultieren-

den O–H- und N–H- sowie H…O- und H…N-Abstände auf systematische Verkürzung bzw. Verlängerung durch die Methode der Röntgenbeugung erfolgte nicht.

Numerische Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen stehen in Tab. I. Die Berechnungen wurden auf einer VAX-Station 3200 mit dem Programm SHELXTL PLUS [4] durchgeführt. Einige in diese Arbeit nicht aufgenommene Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen und deren Ergebnissen, darunter alle Abstände und Winkel an den C-Atomen, können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für naturwissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58110, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Nach den durchgeführten phasenanalytischen Untersuchungen (Abb. 1 zeigt exemplarisch das erhaltene Schmelzdiagramm des Systems $\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) bilden Ethylamin, Diethylamin und 1-Butylamin die Hydrate $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Schmp. $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{EtNH}_2 \cdot \sim 5,5\text{H}_2\text{O}$ ($-8\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, Zers.), $\text{EtNH}_2 \cdot 8,67\text{H}_2\text{O}$ ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$), $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($-57\text{ }^{\circ}\text{C}$), $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $1\text{-BuNH}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Damit konnten ältere Angaben zu Hydraten dieser Amine [5] nicht in jedem Fall bestätigt werden.

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

| | $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
|---|---|--|---|--|
| Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$] | -72 | -20 | -57 | -60 |
| Meßtemperatur [$^{\circ}\text{C}$] | -150 | -100 | -81 | -81 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe; Z | $\text{P}\bar{1}; 4$ | $\text{I}2/a; 8$ | $\text{P}2/c; 8$ | $\text{C}2/m; 4$ |
| Gitterkonstanten: a [\AA] | $5,104(3)$ | $8,324(8)$ | $14,994(9)$ | $9,68(2)$ |
| b | $8,137(4)$ | $15,090(7)$ | $5,086(4)$ | $4,238(5)$ |
| c | $9,394(5)$ | $10,006(5)$ | $16,15(1)$ | $15,58(3)$ |
| α [$^{\circ}$] | $100,41(3)$ | | | |
| β | $98,41(3)$ | $103,34(6)$ | $103,45(6)$ | $94,9(1)$ |
| γ | $97,96(3)$ | | | |
| Volumen [\AA^3] | $374,1(3)$ | $1223(1)$ | $1198(2)$ | $637(2)$ |
| Dichte (ber.) [$\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$] | $0,960$ | $0,892$ | $0,911$ | $0,950$ |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm^{-1}] | $0,068$ | $0,058$ | $0,060$ | $0,067$ |
| $2\theta_{\text{max}}$ [$^{\circ}$] | 62 | 50 | 55 | 65 |
| Gewichtung g | $0,0006$ | $0,0005$ | $0,0002$ | $0,0005$ |
| varierte Parameter | 128 | 107 | 196 | 57 |
| unabh. Reflexe (beob.; alle) | $1568; 2404$ | $761; 1059$ | $1235; 2762$ | $827; 1254$ |
| $R; R_w$ (beob.) | $0,080; 0,116$ | $0,048; 0,062$ | $0,079; 0,074$ | $0,075; 0,089$ |
| $\Delta\varrho$ (min.; max.) [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$] | $-0,36; 0,32$ | $-0,11; 0,13$ | $-0,22; 0,28$ | $-0,22; 0,55$ |

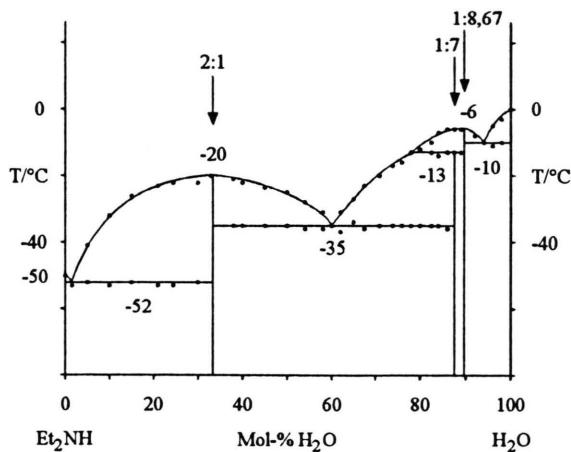


Abb. 1. Zum System $\text{Et}_2\text{NH}-\text{H}_2\text{O}$: Das Schmelzdiagramm oberhalb von -80°C mit eingetragenen DTA-Meßpunkten. Hinweise auf weitere Phasen unterhalb dieser Temperatur (bis hinunter zu ca. -190°C) wurden nicht erhalten.

Die drei sehr wasserreichen Hydrate mit mehr als fünf Mol H_2O pro Formeleinheit – $\text{EtNH}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 8,67\text{H}_2\text{O}$ – sind auch strukturell bereits charakterisiert, die beiden ersten nur durch Zelldaten [6] und das letztere durch eine vollständige Strukturanalyse [7].

Die im folgenden erstmals beschriebenen Strukturen von niederen Hydraten von Aminen sind die aller übrigen genannten Hydrate mit Ausnahme des Eineinhalthydrats von 1-Butylamin. Von diesem konnte ein Einkristall trotz vieler Bemühungen nicht erhalten werden. Die grundlegenden kristallographischen Daten sind in Tab. I aufgeführt, die erhaltenen Atomparameter in den Tab. II bis V.

In der völlig geordneten Struktur von $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ besteht die asymmetrische Einheit aus einem H_2O -Molekül und zwei Aminmolekülen in allgemeinen Lagen. Zwei H-Brücken vom Typ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ und vier deutlich längere vom Typ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ verknüpfen das H_2O -Molekül mit je drei der beiden Aminmoleküle und umgekehrt jedes von diesen mit drei H_2O -Molekülen zu einem zweidimensionalen Bauzusammenhang $\text{z}[\text{ON}_{6/3}]$ parallel zur x,y -Ebene (Abb. 2 und Tab. VI), der eine bemerkenswerte Analogie zum Schichtpaket des CdI_2 -Strukturtyps aufweist.

In der Struktur von $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ sind die H-Atome an dem jeweils einen unabhängigen O- und N-Atom auf der zweizähligen Drehachse der

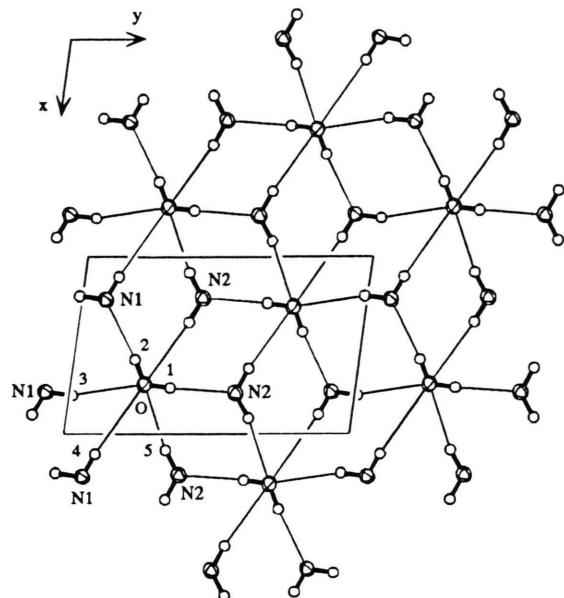


Abb. 2. Zur Struktur von $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ und $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Vernetzung zu einem CdI_2 -analogen Schichtpaket $\text{z}[\text{ON}_{6/3}]$ parallel zur x,y -Ebene. Keine Darstellung der Alkylgruppen, Atomsymbole ohne Unterscheidung symmetrieequivalenter Lagen, für H-Atome nur Nummern, 35%-Ellipsoide, H-Atome mit frei gewählten Radien, Elementarzellenrandung bei $z=1/2$.

Tab. II. $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, Atomparameter. $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2] = (1/3)(U_{11}a^*a^2 + \dots + U_{23}b^*c^*bc \cdot \cos \alpha)$.

| Atom | x | y | z | $100 U_{\text{eq}/\text{H}}$ |
|------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|
| O | 0,7262(4) | 0,2627(2) | 0,5220(2) | 3,1(1) |
| N1 | 0,2838(5) | 0,1154(3) | 0,6364(2) | 2,7(1) |
| N2 | 0,8150(5) | 0,6132(3) | 0,6448(2) | 2,9(1) |
| C1 | 0,3671(6) | 0,1191(4) | 0,7927(3) | 4,0(1) |
| C2 | 0,6253(6) | 0,0566(4) | 0,8205(3) | 3,7(1) |
| C3 | 0,9088(6) | 0,6352(4) | 0,8028(3) | 4,1(1) |
| C4 | 1,1705(7) | 0,5778(4) | 0,8319(4) | 4,6(1) |
| H1 | 0,758(6) | 0,363(5) | 0,557(4) | 3,5(8) |
| H2 | 0,594(8) | 0,225(5) | 0,550(4) | 4,4(9) |
| H3 | 0,248(7) | 0,011(5) | 0,589(4) | 4,7(9) |
| H4 | 0,155(8) | 0,150(4) | 0,634(4) | 4(1) |
| H5 | 0,946(8) | 0,664(5) | 0,612(4) | 6(1) |
| H6 | 0,672(8) | 0,646(4) | 0,631(4) | 4(1) |
| H11 | 0,345(9) | 0,218(5) | 0,850(5) | 7(1) |
| H12 | 0,24(1) | 0,039(7) | 0,829(6) | 10(2) |
| H21 | 0,668(8) | 0,055(5) | 0,914(5) | 6(1) |
| H22 | 0,619(9) | -0,043(6) | 0,755(5) | 7(1) |
| H23 | 0,78(1) | 0,144(6) | 0,795(5) | 8(1) |
| H31 | 0,79(1) | 0,547(6) | 0,850(5) | 8(1) |
| H32 | 0,893(8) | 0,734(5) | 0,868(4) | 6(1) |
| H41 | 1,219(7) | 0,589(4) | 0,929(4) | 5(1) |
| H42 | 1,19(1) | 0,472(7) | 0,783(6) | 9(2) |
| H43 | 1,30(1) | 0,664(7) | 0,793(7) | 12(2) |

Tab. III. $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, Atomparameter. Zur Definition U_{eq} siehe Tab. II. Die Lagen H1 bis H4 sind infolge Fehlordnung nur halbbesetzt.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $100 U_{\text{eq}/\text{H}}$ |
|------|------------|-----------|-----------|------------------------------|
| O | 0,25 | 0,4936(2) | 0 | 5,8(1) |
| N | 0,0346(3) | 0,4156(1) | 0,1707(2) | 6,3(1) |
| C1 | 0,0237(4) | 0,3191(2) | 0,1643(3) | 8,8(1) |
| C2 | -0,0012(5) | 0,2866(2) | 0,0198(3) | 10,1(1) |
| C3 | 0,0739(3) | 0,4511(2) | 0,3093(2) | 8,0(1) |
| C4 | 0,0762(4) | 0,5493(2) | 0,3094(3) | 9,4(1) |
| H1 | 0,1977(7) | 0,459(4) | 0,059(6) | 12(2) |
| H2 | 0,343(6) | 0,524(3) | 0,063(4) | 7(1) |
| H3 | 0,104(4) | 0,435(2) | 0,127(3) | 1,9(6) |
| H4 | -0,032(5) | 0,436(3) | 0,126(4) | 4(1) |
| H11 | -0,071(3) | 0,298(2) | 0,210(2) | 10,1(7) |
| H12 | 0,124(3) | 0,299(2) | 0,219(3) | 10,1(8) |
| H21 | -0,109(3) | 0,309(2) | -0,032(3) | 10,5(9) |
| H22 | 0,088(3) | 0,313(1) | -0,029(2) | 10,3(7) |
| H23 | -0,020(3) | 0,225(3) | 0,016(3) | 14(1) |
| H31 | -0,011(3) | 0,428(1) | 0,357(2) | 9,2(7) |
| H32 | 0,182(3) | 0,423(1) | 0,363(3) | 10,1(7) |
| H41 | 0,150(3) | 0,572(1) | 0,264(2) | 8,9(8) |
| H42 | 0,107(3) | 0,571(2) | 0,403(3) | 10,5(7) |
| H43 | -0,042(3) | 0,575(2) | 0,251(3) | 11,2(8) |

Raumgruppe bzw. in allgemeiner Lage, und damit auch in nur zwei unabhängigen H-Brücken O … N, zweifach fehlgeordnet. Entsprechend liegen die beiden O … N-Abstände zwischen denen der H-Brücken O-H … N und N-H … O mit jeweils geordnetem H-Atom in allen anderen hier beschriebenen Strukturen. Die O- und N-Atome sind durch die H-Brücken zu Vierringen auf Symmetriezentren der Raumgruppen verknüpft, die Vierringe über die O-Atome schließlich zu einer Spirokette $\frac{1}{2}[\text{ON}_{4/2}]$ parallel zur *x*-Achse (Abb. 3 und Tab. VII). Die Diederwinkel zwischen benachbarten Vierringen entlang der Kette betragen $\pm 75,2^\circ$. Die Spirokette entspricht weitgehend der im Strukturtyp von SiS_2 .

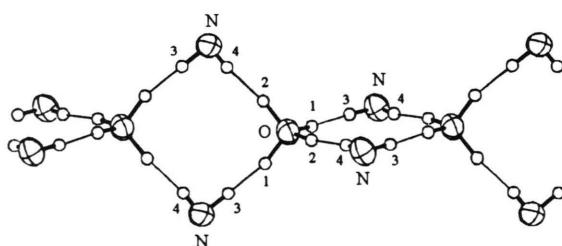


Abb. 3. Zur Struktur von $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$: O-H … N- und N-H … O-Vernetzung mit Protonenfehlordnung in den H-Brücken zu einer SiS_2 -analogen Vierring-Spirokette $\frac{1}{2}[\text{ON}_{4/2}]$ parallel zur *x*-Achse. Im übrigen siehe Legende zu Abb. 2.

Tab. IV. $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, Atomparameter. Zur Definition von U_{eq} siehe Tab. II.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | $100 U_{\text{eq}/\text{H}}$ |
|------|-----------|-----------|-----------|------------------------------|
| O | 0,4811(2) | 0,2233(7) | 0,1181(2) | 5,8(1) |
| N1 | 0,5879(2) | 0,2642(8) | 0,3134(2) | 5,5(1) |
| N2 | 0,4107(2) | 0,2145(8) | 0,4395(2) | 5,7(1) |
| C1 | 0,6860(3) | 0,3114(9) | 0,3276(3) | 5,6(2) |
| C2 | 0,7429(3) | 0,1217(8) | 0,2906(3) | 5,1(2) |
| C3 | 0,8436(3) | 0,198(1) | 0,3061(3) | 6,9(2) |
| C4 | 0,9041(4) | 0,011(2) | 0,2730(5) | 8,9(3) |
| C5 | 0,3225(3) | 0,084(1) | 0,4227(3) | 7,2(2) |
| C6 | 0,2539(3) | 0,234(1) | 0,4577(3) | 6,0(2) |
| C7 | 0,1609(3) | 0,101(1) | 0,4464(3) | 7,0(2) |
| C8 | 0,0936(4) | 0,272(1) | 0,4767(4) | 8,6(3) |
| H1 | 0,457(3) | 0,226(8) | 0,066(3) | 8(2) |
| H2 | 0,465(2) | 0,101(7) | 0,132(2) | 4(1) |
| H3 | 0,563(2) | 0,266(7) | 0,261(2) | 5(1) |
| H4 | 0,580(2) | 0,107(8) | 0,329(2) | 6(1) |
| H5 | 0,449(2) | 0,126(7) | 0,420(2) | 5(1) |
| H6 | 0,405(2) | 0,369(7) | 0,417(2) | 5(1) |
| H11 | 0,712(2) | 0,316(6) | 0,388(2) | 6(1) |
| H12 | 0,693(2) | 0,478(8) | 0,312(2) | 8(1) |
| H21 | 0,714(2) | 0,091(7) | 0,229(2) | 6(1) |
| H22 | 0,740(2) | -0,039(8) | 0,315(2) | 6(1) |
| H31 | 0,869(3) | 0,235(8) | 0,368(3) | 10(2) |
| H32 | 0,842(3) | 0,36(1) | 0,281(3) | 11(2) |
| H41 | 0,880(3) | -0,01(1) | 0,218(3) | 11(2) |
| H42 | 0,962(3) | 0,07(1) | 0,285(3) | 11(2) |
| H43 | 0,897(3) | -0,17(1) | 0,293(3) | 13(2) |
| H51 | 0,297(3) | 0,057(9) | 0,359(3) | 11(2) |
| H52 | 0,304(3) | -0,046(9) | 0,461(2) | 9(2) |
| H61 | 0,283(2) | 0,267(7) | 0,521(2) | 7(1) |
| H62 | 0,250(2) | 0,427(9) | 0,434(2) | 8(1) |
| H71 | 0,133(2) | 0,052(7) | 0,386(2) | 8(1) |
| H72 | 0,168(2) | -0,061(8) | 0,472(2) | 6(1) |
| H81 | 0,115(3) | 0,322(9) | 0,539(3) | 10(2) |
| H82 | 0,083(3) | 0,424(8) | 0,444(2) | 7(2) |
| H83 | 0,040(3) | 0,193(9) | 0,476(3) | 11(2) |

Die Struktur von $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ist wiederum völlig geordnet. Auch in der Größe der asymmetrischen Einheit und der Verknüpfung durch H-Brücken ist sie trotz unterschiedlicher Raumgruppe der Struktur von $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (siehe weiter vorn) sehr ähnlich und enthält, hier parallel zur *y,z*-Ebene, insbesondere auch wieder das CdI_2 -analoge Schichtpaket $\frac{2}{3}[\text{ON}_{6/3}]$ (Abb. 4 und Tab. VIII).

Die Struktur des einzigen hier untersuchten Monohydrats schließlich, $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist komplexer als die der drei Hemihydrate. Eine Formeleinheit auf der Spiegelebene der Raumgruppe ist die asymmetrische Einheit, wobei für die Atome O und H 1 in der Verfeinerung die Berücksichtigung von aus der Spiegelebene etwas herausrückenden Splitpositionen angezeigt war. Jedoch basiert die

Tab. V. $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Atomparameter. Zur Definition von U_{eq} siehe Tab. II. Die Lagen O, H1 und H2 sind infolge Fehlordnung nur halbbesetzt. Die Lagen H11 bis H42 wurden konstruiert und nicht unabhängig verfeinert.

| Atom | x | y | z | $100 U_{\text{eq}/H}$ |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|
| O | 0,7354(2) | 0,5569(7) | 0,4422(2) | 2,6(1) |
| N | 0,4582(2) | 0,5 | 0,3706(1) | 2,6(1) |
| C1 | 0,4451(2) | 0,5 | 0,2770(1) | 3,7(1) |
| C2 | 0,3019(2) | 0,5 | 0,2314(1) | 2,6(1) |
| C3 | 0,2942(2) | 0,5 | 0,1350(1) | 3,9(1) |
| C4 | 0,1533(2) | 0,5 | 0,0877(1) | 3,8(1) |
| H1 | 0,664(4) | 0,56(1) | 0,429(2) | 3(1) |
| H2 | 0,746(4) | 0,395(9) | 0,476(2) | 2(1) |
| H3 | 0,413(2) | 0,649(6) | 0,393(1) | 6,1(7) |
| H11 | 0,492 | 0,685 | 0,259 | 12(1) |
| H21 | 0,255 | 0,685 | 0,249 | 10(1) |
| H31 | 0,342 | 0,685 | 0,118 | 15(2) |
| H41 | 0,104 | 0,685 | 0,103 | 13(1) |
| H42 | 0,162 | 0,5 | 0,027 | 5,5(9) |

Beschreibung der Struktur (Abb. 5 und Tab. IX) zur besseren Übersichtlichkeit auf den nicht aufgespaltenen Positionen.

Mit dem höheren H_2O -Gehalt liegt neben je einer H-Brücke vom Typ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ nunmehr auch eine vom Typ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ vor. Sie geht in Zusammenhang mit einer zweifachen Fehlordnung des betreffenden Protons H2 durch ein Symmetriezentrum der Raumgruppe und erzeugt eine planare Zickzackkette von O-Atomen parallel zur y -Achse. In x -Richtung benachbarte Ketten werden

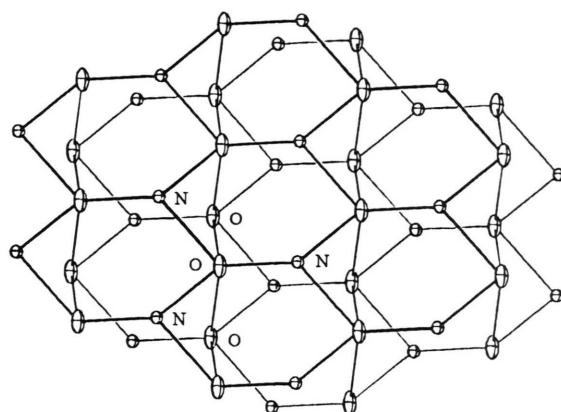


Abb. 5. Zur Struktur von $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ - und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Vernetzung ähnlich wie in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu einem Schichtpaket parallel zur x,y -Ebene. Blickrichtung hierzu etwas geneigt, Darstellung mit nicht aufgespaltenem O-Atom und ohne H-Atome. Im übrigen siehe Legende zu Abb. 2.

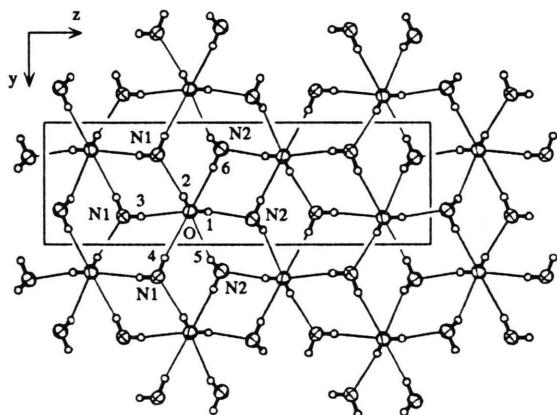


Abb. 4. Zur Struktur von $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ - und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Vernetzung zu einem CdI_2 -analogen Schichtpaket $\frac{2}{3}[\text{ON}_{6/3}]$ parallel zur y,z -Ebene. Elementarzellenumrandung bei $x = 1/2$. Im übrigen siehe Legende zu Abb. 2.

durch die N-Atome ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ und $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) miteinander vernetzt. Insgesamt entsteht so ein zweidimensionaler Bauzusammenhang parallel zur x,y -Ebene, der auch umgekehrt als eine Vernetzung von zwei gewellten Schichten aus fortlaufend *trans*-verknüpften Sechsringen in Sesselform aus abwechselnd drei O- und drei N-Atomen durch die O-Atomketten beschrieben werden kann.

Auch hier ist eine ähnliche Vernetzung von einer einfacheren, aber wieder analog zusammengesetzten Grundstruktur her bereits bekannt. Es handelt sich um den rein anorganischen Prototyp der vorliegenden Substanz, das ebenfalls tiefschmelzende Monohydrat $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in dem jedoch durch das weitere Proton am N-Atom eine zusätzliche Brücke $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ vorliegt und der Bauzusammenhang dreidimensional ist [8].

Größere Bereiche aller vier Strukturen zusammen mit den Alkylgruppen und der Elementarzelle sind in Abb. 6 stereoskopisch dargestellt. Man erkennt, daß die Ethylgruppen im Hemihydrat von Diethylamin die beschriebenen Spiroketten klammerartig nach außen abschirmen, wodurch das Muster einer (pseudo)hexagonalen Stabpackung entsteht. Auf beiden Seiten durch die anhängenden Alkylreste ebenfalls eingehüllt sind die zweidimensionalen $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ -Verknüpfungen in den restlichen drei Hydraten.

Tab. VI. $\text{EtNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, interatomare Abstände und Winkel in der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2$ -Struktur.

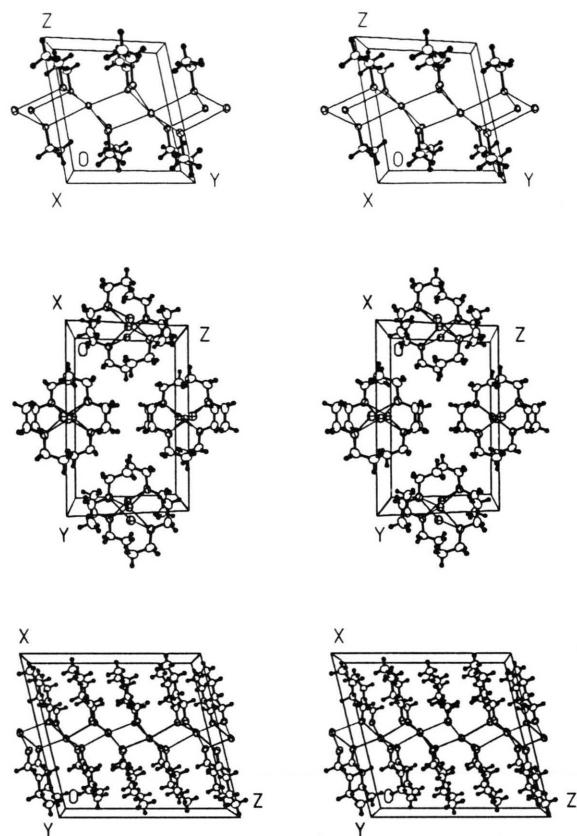
| | | | |
|-------|-----------|----------|---------|
| O1-H1 | 0,81(4) Å | H1-O1-H2 | 106(4)° |
| O1-H2 | 0,80(4) | | |
| N1-H3 | 0,87(4) | H3-N1-H4 | 108(3) |
| N1-H4 | 0,75(4) | | |
| N2-H5 | 0,86(4) | H5-N2-H6 | 117(4) |
| N2-H6 | 0,81(4) | | |

| H-Brücken: | D ··· A | H ··· A | D-H ··· A |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|
| O-H1 ··· N2 | 2,823(3) Å | 2,01(4) Å | 177(3)° |
| O-H2 ··· N1 | 2,849(4) | 2,05(4) | 173(4) |
| N1-H3 ··· O ^a | 3,157(3) | 2,31(4) | 165(3) |
| N1-H4 ··· O ^b | 3,348(4) | 2,64(4) | 159(4) |
| N2-H5 ··· O ^c | 3,154(4) | 2,31(4) | 166(3) |
| N2-H6 ··· O ^d | 3,344(4) | 2,59(4) | 156(3) |

Weitere Winkel:

| | | | |
|---|----------|---|-----------|
| N1 ··· O ··· N1 ^a | 83,5(1)° | N1 ^e ··· O ··· N2 ^d | 171,1(1)° |
| N1 ··· O ··· N1 ^e | 110,7(1) | N2 ··· O ··· N2 ^c | 80,6(1) |
| N1 ··· O ··· N2 | 106,1(1) | N2 ··· O ··· N2 ^d | 77,7(1) |
| N1 ··· O ··· N2 ^c | 172,0(1) | N2 ^c ··· O ··· N2 ^d | 103,5(1) |
| N1 ··· O ··· N2 ^d | 74,3(1) | O ··· N1 ··· O ^a | 96,5(1) |
| N1 ^a ··· O ··· N1 ^e | 67,5(1) | O ··· N1 ··· O ^b | 110,7(1) |
| N1 ^a ··· O ··· N2 | 170,4(1) | O ^a ··· N1 ··· O ^b | 112,5(1) |
| N1 ^a ··· O ··· N2 ^c | 89,9(1) | O ··· N2 ··· O ^c | 99,4(1) |
| N1 ^a ··· O ··· N2 ^d | 106,6(1) | O ··· N2 ··· O ^d | 102,3(1) |
| N1 ^a ··· O ··· N2 | 107,2(1) | O ^c ··· N2 ··· O ^d | 103,5(1) |
| N1 ^e ··· O ··· N2 ^c | 70,6(1) | | |

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

Tab. VII. $\text{Et}_2\text{NH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, interatomare Abstände und Winkel in der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}$ -Struktur.

| | | | |
|--------------------------------------|------------|----------------------|---------|
| O-H1 | 0,97(6) Å | H1-O-H2 | 105(4)° |
| O-H2 | 0,99(4) | H1-O-H1 ^a | 114(7) |
| | | H1-O-H2 ^a | 104(4) |
| N-H3 | 0,85(3) | H2-O-H2 ^a | 125(5) |
| N-H4 | 0,70(4) | H3-N-H4 | 93(4) |
| H-Brücken: | | | |
| O-H1 ··· N ^a | 2,987(4) Å | 2,04(6) Å | 163(5)° |
| O-H3-N ^a | | 2,14(3) | 172(3) |
| O-H2 ··· N ^b | | 1,94(4) | 174(4) |
| O-H4 ^b ··· N ^b | | 2,22(4) | 175(5) |

Weitere Winkel:

| | | | |
|----------------------------|-----------|---|-----------|
| N ··· O ··· N ^a | 133,6(1)° | N ^b ··· O ··· N ^c | 124,1(1)° |
| N ··· O ··· N ^b | 111,3(1) | O ··· N ··· O ^c | 89,7(1) |
| N ··· O ··· N ^c | 90,3(1) | | |

^a 0,5 - x, y, -z; ^b 0,5 + x, 1 - y, z; ^c -x, 1 - y, -z.

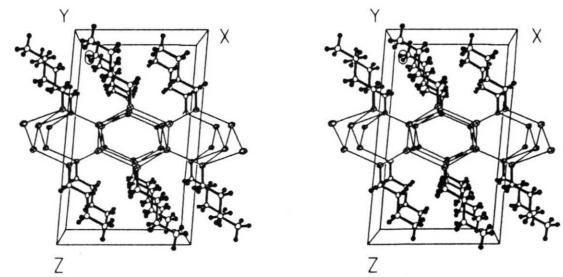


Abb. 6. Zu allen vier Kristallstrukturen: Stereoskopische Darstellung jeweils eines größeren Ausschnitts mit Alkylgruppen und Elementarzelle. Reihenfolge von oben nach unten wie auch sonst in dieser Arbeit, also zunächst die Hemihydrate von EtNH_2 und Et_2NH , dann das Hemihydrat und schließlich das Monohydrat von 1-BuNH_2 . Ellipsoide mit Äquatoren bezeichnen die N- und O-Atome; deren H-Atome in den H-Brücken sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. VIII. $1\text{-BuNH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, interatomare Abstände und Winkel in der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2$ -Struktur.

| | | | |
|--|------------|--|----------|
| O-H1 | 0,83(4) Å | H1-O-H2 | 104(4)° |
| O-H2 | 0,72(4) | | |
| N1-H3 | 0,84(3) | H3-N1-H4 | 105(3) |
| N1-H4 | 0,86(4) | | |
| N2-H5 | 0,84(4) | H5-N2-H6 | 110(3) |
| N2-H6 | 0,86(4) | | |
| H-Brücken: | | | |
| O-H1...N2 ^a | 2,849(5) Å | 2,03(4) Å | 171(4)° |
| O-H2...N1 ^b | 2,878(6) | 2,16(4) | 173(4) |
| N1-H3...O | 3,194(5) | 2,37(3) | 173(3) |
| N1-H4...O ^b | 3,225(6) | 2,40(4) | 163(4) |
| N2-H5...O ^b | 3,230(6) | 2,44(4) | 155(3) |
| N2-H6...O ^c | 3,300(6) | 2,63(4) | 135(3) |
| Weitere Winkel: | | | |
| N1...O...N1 ^b | 79,4(1)° | N1 ^c ...O...N2 ^c | 70,2(1)° |
| N1...O...N1 ^c | 74,5(1) | N2 ^a ...O...N2 ^b | 83,8(1) |
| N1...O...N2 ^a | 167,1(2) | N2 ^a ...O...N2 ^c | 73,5(1) |
| N1...O...N2 ^b | 99,4(1) | N2 ^b ...O...N2 ^c | 102,3(1) |
| N1...O...N2 ^c | 93,7(1) | O...N1...O ^c | 106,9(1) |
| N1 ^b ...O...N1 ^c | 112,8(2) | O...N1...O ^b | 99,0(1) |
| N1 ^b ...O...N2 ^a | 113,5(2) | O ^b ...N1...O ^c | 112,8(1) |
| N1 ^b ...O...N2 ^b | 73,5(1) | O ^b ...N2...O ^c | 102,3(1) |
| N1 ^b ...O...N2 ^c | 171,0(1) | O ^b ...N2...O ^d | 106,5(1) |
| N1 ^c ...O...N2 ^a | 100,4(1) | O ^c ...N2...O ^d | 96,2(1) |
| N1 ^c ...O...N2 ^b | 169,6(1) | | |

^a x, 0,5 - y, -0,5 + z; ^b 1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z; ^c 1 - x, 0,5 + y, 0,5 - z; ^d x, 0,5 - y, 0,5 + z.

Tab. IX. $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Abstände und Winkel in der $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_2$ -Struktur. Zur Vereinfachung sind hier die Atome O und H1 nicht aufgespalten zugrunde gelegt, ihre y-Koordinaten also gegenüber Tab. V zu 0,5 geändert.

| | | | |
|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
| O-H1 | 0,71(4) Å | H1-O-H2 | 107(4)° |
| O-H2 | 0,70(4) | | |
| N-H3 | 0,86(3) | H3-N-H3 ^a | 95(4) |
| H-Brücken: | | | |
| O-H1...N | 2,817(6) Å | 2,12(4) Å | 172(3)° |
| O-H2...O ^b | 2,779(6) | 2,10(4) | 167(3) |
| N-H3...O ^c | 3,286(7) | 2,45(2) | 166(2) |
| Weitere Winkel: | | | |
| O ^b ...O...O ^d | 99,4(2)° | N...O...N ^e | 119,8(1)° |
| O ^b ...O...N | 107,3(2) | N ^e ...O...N ^f | 80,3(1) |
| O ^b ...O...N ^e | 132,7(2) | O...N...O ^c | 119,8(1) |
| O ^b ...O...N ^f | 72,2(1) | O ^c ...N...O ^g | 80,3(1) |

^a x, 1 - y, z; ^b 1,5 - x, -0,5 + y, 1 - z; ^c -0,5 + x, 1,5 - y, z; ^d 1,5 - x, 0,5 + y, 1 - z; ^e 0,5 + x, 0,5 + y, z; ^f 0,5 + x, -0,5 + y, z; ^g -0,5 + x, -0,5 + y, z.

Die Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Dank für Unterstützung gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Jost Henkel-Stiftung.

Anmerkung bei der Korrektur: Eine unbegrenzte Kette aus H_2O -Molekülen mit Protonenfehlordnung (siehe vorstehend bei $1\text{-BuNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde ganz kürzlich auch für das Monohydrat von Lithium-*cis*-4-cyclohexen-1,2-dicarboxylat gefunden: S. A. Kim, H. Küppers, Z. Kristallogr., im Druck.

- [1] Aus der geplanten Dissertation von M. Born, Universität Düsseldorf, Mitteilung VIII der Serie Hydrate schwächer und starker Basen; Mitteilung VII: D. Mootz, H. Rütter, Z. Anorg. Allg. Chem. **608**, 123 (1992).
- [2] G. A. Jeffrey, in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Herausg.): Inclusion Compounds, **Vol. 1**, S. 135, Academic Press, London (1984).
- [3] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18**, 316 (1985).
- [4] G. M. Sheldrick, Structure Determination System - Revision 4.11, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA (1990).

- [5] S. U. Pickering, J. Chem. Soc. London Trans. **63**, 141 (1893); W. C. Somerville, J. Phys. Chem. **35**, 2412 (1931); D. N. Glew, Trans. Faraday Soc. **61**, 30 (1965); R. Favier, J.-C. Rosso, L. Carbonnel, Bull. Soc. Chim. Fr. **5-6**, I 225 (1981).
- [6] R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. **47**, 1218 (1967).
- [7] T. H. Jordan, T. C. W. Mak, J. Chem. Phys. **47**, 1222 (1967).
- [8] I. Olovsson, D. H. Templeton, Acta Crystallogr. **12**, 827 (1959).