

Polysulfonylamine, CLXXXV [1]. Wasserstoffbrücken oder Halogenbrücken? Die supramolekularen Strukturen von 3-Bromanilinium- und 4-Bromanilinium-di(4-bromobenzolsulfonyl)amid

Polysulfonylamines, CLXXXV [1]. Hydrogen Bonding or Halogen Bonding? The Supramolecular Structures of 3-Bromoanilinium and 4-Bromoanilinium Di(4-bromobenzenesulfonyl)amides

Virginia Lozano, Matthias Freytag, Peter G. Jones und Armand Blaschette

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2008**, 63b, 954–962; received April 24, 2008

This study characterizes the supramolecular synthons that dominate the interionic organization of 3-bromoanilinium di(4-bromobenzenesulfonyl)amide (**1**) and the corresponding 4-bromoanilinium salt (**2**) in their respective crystal structures (**1**: orthorhombic, $Pbca$, $Z' = 1$; **2**: monoclinic, $P2_1/n$, $Z' = 1$). Although these compounds contain $N^+ - H \cdots O=S/N^-$ donors and C–Br groups in equal numbers, their ion packings are exclusively governed by classical, and mostly bifurcated, hydrogen bonds of the type $N^+ - H \cdots O=S/N^-$, whereas halogen bonding $C-Br \cdots O=S/N^-$ is absent from both structures. The isomerism of the cations, which is the only chemical difference between **1** and **2**, drives the hydrogen bonds to form a network that is two-dimensional in **1**, but one-dimensional in **2**. The resulting layers or strands are coherently built up from hydrophilic internal regions consisting of NH_3^+ and $(SO_2)_2N^-$ groups, external hydrophobic domains of phenyl rings, and peripherally projecting bromine atoms. As the hydrophobic groups from adjacent layers or strands do not interdigitate, the bromine atoms are sterically available to form short $Br \cdots Br$ interlayer contacts of quasi-type I in **1** and inversion symmetric Br_4 interstrand quadrilaterals in **2**. The results of a database search for quadrilateral ($C-Br$)₄ synthons are also presented.

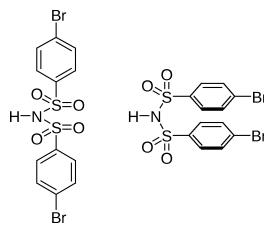
Key words: Anilinium, Hydrogen Bonding, Interhalogen Bonding, Sulfonamides

Einleitung

Voraussehbare und zuverlässige intermolekulare Wechselwirkungen spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung supramolekularer Systeme. Im so genannten Crystal Engineering [2] finden außer Metallkoordinationsbindungen hauptsächlich supramolekulare Synthone [3] Verwendung, die auf starken Wasserstoffbrücken, schwachen Wasserstoffbrücken, π -Stackeffekten aromatischer Ringe oder – neuerdings – auf spezifischen Wechselwirkungen der schwereren Halogene X = Cl, Br, I beruhen. Die letzteren Synthone resultieren aus der Anisotropie des elektrostatischen Potentials (Modell der polaren Abflachung [4]). In Kristallstrukturen äußern sie sich, mit der Ordnungszahl des Halogens an Stärke zunehmend, in Form von Halogenbrücken $C-X^{\delta+} \cdots O^{\delta-}/N^{\delta-}$ [5a] oder von kurzen Interhalogenkontakte $C-X^{\delta+} \cdots X^{\delta-}-M$ (M = Metall) [5b], $C-X^{\delta+} \cdots X^{\delta-}-C$ [5c] bzw. $C-$

$X^{\delta+} \cdots X^-$ [5d], wobei Winkel von ca. 180° an $X^{\delta+}$ und ca. 90° an $X^{\delta-}$ zu erwarten sind. Enthält ein molekularer Baustein eine größere Zahl funktioneller Gruppen, beispielsweise starke Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren sowie polarisierte Halogenatome, die miteinander konkurrierend zu unterschiedlichen supramolekularen Synthonen führen können, so ist kaum vorherzusagen, ob eines der potentiellen Motive in der Molekülpackung dominieren wird oder unterschiedliche Motive in Gleichberechtigung an der Packungsgeometrie mitwirken.

In einer früheren Mitteilung [6] haben wir für Di(4-bromobenzolsulfonyl)amin zwei Polymorphe **A** und **B** beschrieben, die sich, wie in Schema 1 erläutert, durch extrem differierende Molekülkonformationen unterscheiden [7]. Ungeachtet dessen bestehen die Packungen beider Modifikationen aus Schichten mit jeweils kettenförmiger Verknüpfung der Moleküle über eine Wasserstoffbrücke $N-H \cdots O$ in der einen Richtung und



Schema 1. Di(4-bromobenzolsulfonyl)amin: Links gestreckte Molekülkonformation ($C-S \cdots S'-C'$ antiperiplanar) in der Kristallstruktur des Polymorphs **A**, rechts gefaltete Konformation ($C-S \cdots S'-C'$ synperiplanar) in Polymorph **B**.

über zwei Halogenbrücken $C-Br \cdots O$ in der anderen Dimension. Ferner erhielten wir durch N-Deprotonierung der genannten Substanz [8] mit 2,4-Dimethylpyridin ein Pyridinium-Salz, das als Strukturderivat des Polymorphs **B** anzusehen ist. Zum einen weist das Anion des Salzes die gleiche gefaltete Konformation auf wie das ungeladene Molekül in der Struktur von **B**. Zweitens werden, als Folge des Protonentransfers, die $(N-H \cdots O)_1/(C-Br \cdots O)_2$ -basierten Molekülschichten zu $(C-Br \cdots O)_2$ -verknüpften Anionketten abgebaut, an welche die Pyridinium-Ionen über Wasserstoffbrücken $N^+-H \cdots O$ gebunden sind.

In den drei vorstehenden Strukturen konkurrieren zwei $C-Br$ -Gruppen mit nur einem $N-H$ - bzw. N^+-H -Donor. Dadurch wird bei der Kristallisation offensichtlich die gleichberechtigte Kooperation von Halogen- und Wasserstoffbrücken favorisiert. Jetzt berichten wir über die im Titel genannten Monobromanilinium-Salze, in denen $C-Br$ -Gruppen und N^+-H -Donoren mit gleicher Häufigkeit (3:3) vorhanden sind. Mit dieser Vorgabe werden, wie aus den nicht prognostizierbaren Ergebnissen der Strukturbestimmungen hervorgeht, die *a priori* denkbaren Halogenbrücken vollständig zugunsten extensiver Wasserstoffbrücken-Systeme unterdrückt [9], wobei – ebenfalls nicht vorhersehbar – die Stellungsisomerie der Kationen tief greifenden Einfluss auf die Organisation der Wasserstoffbrücken nimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Asymmetrische Einheiten und Molekülstrukturen

3-Bromanilinium-di(4-bromobenzolsulfonyl)amin (**1**) und das isomere 4-Bromanilinium-Salz (**2**) wurden durch Protonentransfer-Reaktionen des freien Disulfonylamins mit den entsprechenden Bromanilinen in ethanolischer Lösung erhalten. 2-Bromanilin ließ sich auf diese Weise nicht protonieren; als Kristallisati-

Tab. 1. Kristallstrukturdaten für **1** und **2**.

	1	2
Summenformel	$C_{18}H_{15}Br_3N_2O_4S_2$	$C_{18}H_{15}Br_3N_2O_4S_2$
M_r	627,17	627,17
Kristallgröße [mm^3]	$0,19 \times 0,10 \times 0,04$	$0,16 \times 0,12 \times 0,07$
T [K]	133(2)	133(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pbca$ (Nr. 61)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [pm]	1201,51(12)	1374,51(12)
b [pm]	1086,52(12)	589,54(6)
c [pm]	3179,9(3)	2577,3(2)
α [$^\circ$]	90	90
β [$^\circ$]	90	98,993(4)
γ [$^\circ$]	90	90
V [nm^3]	4,1513(7)	2,0627(3)
Z	8	4
D_{ber} [g cm^{-3}]	2,007	2,020
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	6,06	6,10
Durchlässigkeit	0,831 – 0,526	0,746 – 0,554
$F(000)$ [e]	2448	1224
hkl -Bereich	$\pm 16, \pm 14, \pm 42$	$\pm 19, \pm 8, \pm 36$
$2\theta_{\text{max}}$ [$^\circ$]	56,56	60,06
Gemessene Reflexe	66094	41207
Unabhängige Reflexe	5151	6046
R_{int}	0,0827	0,0552
Verfeinerte Parameter	274	274
$R(F)$ [$F \geq 4\sigma(F)$] ^a	0,031	0,028
$wR(F^2)$ (alle Reflexe) ^a	0,064	0,060
$GoF(F^2)$ ^b	0,928	0,906
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [$e \text{ nm}^{-3}$]	555/-517	675/-485

^a $R(F) = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; $wR(F^2) = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{0,5}$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ und a und b sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b $S = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{0,5}$, mit n Daten und p Parametern.

produkt wurde lediglich das Polymorph **A** der freien NH-Säure isoliert (Identifizierung durch Bestimmung der Zelldaten) [10].

Die Strukturbestimmungen erfolgten durch Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur (Tab. 1). Verbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbca$, Verbindung **2** monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils eine Formeleinheit als Wasserstoffbrücken-verknüpftes Ionenpaar (Abb. 1). Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten der Ionen und die interionischen $H \cdots N-S$ -Winkel finden sich in Tab. 2. Die Koordinationsfigur des Amid-Stickstoffatoms ist in **1** deutlich pyramidalisiert, in **2** annähernd planar.

Alle Bindungslängen und -winkel der Ionen bewegen sich in den üblichen Bereichen [7, 11]. Charakteristisch für die Kationen in **1** und **2** und in Vergleichsstrukturen [5d] sind die etwas über 120° aufgeweiteten Ringwinkel an C(1) und die gegenüber ungeladenen

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten für die asymmetrischen Einheiten von **1** und **2** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	1	2
C(2)-C(1)-C(6)	122,2(3)	122,1(2)
C(1)-N(2)	147,1(4)	146,7(3)
N(2)-H(1)	92(2)	90(2)
N(2)-H(2)	91(2)	88(2)
N(2)-H(3)	91(2)	89(2)
S(1)-N(1)	160,9(3)	162,3(2)
S(2)-N(1)	160,0(3)	159,1(2)
S(1)-N(1)-S(2)	121,2(2)	124,5(1)
H(1)···N(1)-S(1)	134(1)	111(1)
H(1)···N(1)-S(2)	104(1)	104(1)
Winkelsumme an N(1)	359	340
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	163,5(2)	167,9(1)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	32,6(2)	39,2(2)
C(11)-S(1)-N(1)-S(2)	-84,0(2)	-77,6(2)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	-179,8(2)	-168,0(1)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	-50,8(2)	-41,9(2)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	67,1(2)	76,6(2)
$\Delta\tau_{SN}$	17,1	1,3
C(11)-S(1)···S(2)-C(21)	-14,6(1)	-1,3(1)
C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	-12,4(3)	-29,7(2)
C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	-1,3(3)	-15,2(2)
Interplanarwinkel R11/R21	8,4(2)	14,0(1)
M11···M21	356,3	379,3
Br(11)···Br(21)	440,3(1)	461,4(1)

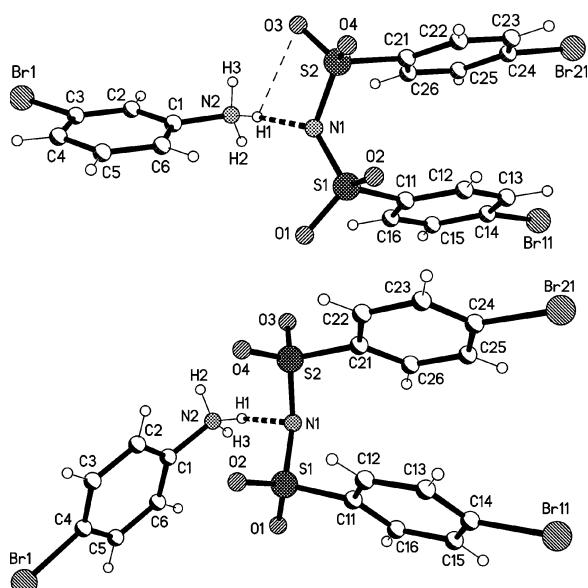


Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **1** (oben) und **2** mit willkürlichen Atomradien. An Kohlenstoff gebundene H-Atome tragen die gleichen Nummern wie die entsprechenden C-Atome [Ausnahmen: C(2)-H(2') und C(3)-H(3')]. Im Text werden die Ringe sinngemäß als R1, R11 und R21, ihre Mittelpunkte mit M1, M11 und M21 bezeichnet.

Anilinderivaten signifikant längeren C-N-Bindungen. Umgekehrt bewirkt die Deprotonierung des Disul-

fonylamins eine Verkürzung der S-N-Bindungslängen um durchschnittlich 6 pm bei gleichzeitiger Verkleinerung des S-N-S-Winkels um durchschnittlich 5°. Die genannten Effekte liefern indirekte Evidenz für den Protonentransfer. Das Anion nimmt in beiden Strukturen die gefaltete Konformation mit Pseudospiegelsymmetrie an, wie sie im Polymorph **B** der NH-Stammsäure vorliegt (C-S···S'-C' synperiplanar, vgl. Schema 1). Die mittlere Differenz $\Delta\tau_{SN}$ zwischen absoluten Rotationsbeträgen um die S-N-Bindungen quantifiziert die für **2** geringe, für **1** etwas deutlichere Abweichung der $(\text{SO}_2\text{C})_2$ -Gerüste von idealer C_S -Symmetrie. Jede Sulfonylgruppe weist eine antiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung auf [Abb. 1: O(ap) ungerade, O(sc) gerade nummeriert]. Wie es häufig der Fall ist [7], orientieren sich die parallel gestapelten Ebenen der Arylringe annähernd ekliptisch zur benachbarten S=O(sc)-Bindung (s. Torsionswinkel C'-C-S-O, Interplanarwinkel und Ringzentrenabstände in Tab. 2).

Vorbemerkungen zu den Packungsanalysen

Zur Bewertung intermolekulärer Atomabstände wurden im Allgemeinen die konventionellen isotropen van-der-Waals-Radien R [12], für Brom ggf. auch der polare Kleinradius r [4a] herangezogen (isotrope Radien: H 120, C 170, N 155, O 152, Br 185 pm; Kleinradius für Br: 154 pm). Für alle Kontakte mit CH-Gruppen wurden die C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert.

Kristallstruktur von 3-Bromanilinium-di(4-brombenzolsulfonyl)amid (**1**)

Die Struktur des Salzes **1** besteht aus lamellaren Schichten. Die Schichten resultieren aus der Packungsdominanz starker Wasserstoffbrücken des ladungunterstützten Typs $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^\delta-/ \text{N}^-$ und grenzen sich, mit einem Repetierabstand von $c/2 = 1,6 \text{ nm}$, deutlich voneinander ab.

In Abb. 2 ist zunächst für das Stammkation der vollständige Satz starker Wasserstoffbrücken dargestellt, Abstands- und Winkelparameter finden sich in Tab. 3 unter *a* bis *f*. Demnach bildet jeder N^+-H -Donor eine asymmetrische Dreizentrenbrücke mit einer kurzen und einer beträchtlich längeren Komponente. Zwei dieser Wechselwirkungen verknüpfen das Kation mit je einem Anion, der dritte Donor assoziiert das Kation mit zwei weiteren Anionen, so dass im Endeffekt jedes Ion über H-Brücken an vier Ionen entge-

D-H···A	H···A	D···A	D-H···A	Symmetrie
<i>a</i> N(2)-H(1)···N(1)	200(2)	292,3(4)	174(3)	<i>x, y, z</i>
<i>b</i> N(2)-H(1)···O(3)	253(3)	311,2(4)	121(3)	wie <i>a</i>
<i>c</i> N(2)-H(2)···O(1)	222(3)	281,9(4)	123(3)	$-x+3/2, y-1/2, z$
<i>d</i> N(2)-H(2)···O(3)	253(3)	335,8(4)	153(3)	$x+1/2, y, -z+1/2$
<i>e</i> N(2)-H(3)···O(4)	217(3)	295,7(4)	144(4)	$-x+1, y-1/2, z+1/2$
<i>f</i> N(2)-H(3)···O(2)	253(4)	314,8(4)	125(3)	wie <i>e</i>
<i>g</i> C(15)-H(15)···O(2)	242	315,6(4)	124	wie <i>c</i>
<i>h</i> C(25)-H(25)···M11	246 ^a	348,1	157 ^b	wie <i>c</i>
<i>i</i> C(2)-H(2')···O(4)	237	320,0(4)	133	wie <i>e</i> und <i>f</i>
<i>j</i> C(5)-H(5)···M21	267 ^a	370,8	160 ^b	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$

Tab. 3. Wasserstoffbrücken in der Struktur von **1** (Angaben in pm bzw. °, N-H-Bindungslängen in Tab. 2).

^a Vertikalabstand H···R für *h*: 244 pm, für *j*: 256 pm; ^b Ring-Interplanarwinkel für *h*: 83,2(1)°, für *j*: 55,0(1)°.

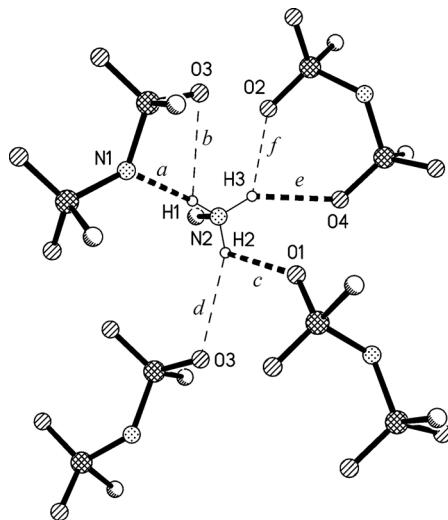


Abb. 2. Starke Wasserstoffbrücken in der Schichtstruktur von **1** (Bromphenyl-Gruppen auf *ipso*-C-Atome reduziert). Kurze H···A-Abstände sind mit dick gestrichelten Linien, längere mit dünn gestrichelten Linien bezeichnet.

gesetzter Ladung gebunden ist. Durch die extensive Bildung von Dreizentrenbrücken werden alle elektronegativen Atome der $\text{N}(\text{SO}_2)_2$ -Gruppe als Akzeptoren genutzt. Das entspricht dem Erfahrungssatz, dass in Kristallstrukturen fast immer alle guten Donoren und Akzeptoren so weit als möglich in Wasserstoffbrücken eintreten [2, 13].

Die zweidimensionale Fortpflanzung des vorstehenden Grundmotivs führt, wie in Abb. 3 dargestellt, zu einer dünnen polaren Lamelle parallel zur *xy*-Fläche, aus welcher die apolaren Aryringe beidseitig herausragen. Abb. 4 zeigt zwei vollständige Schichten im Querschnitt. Die Schichtsymmetrie beruht auf *x*-Gleitspiegelung (Spiegelebenen senkrecht zu *z*), *y*-Gleitspiegelung (Spiegelebenen senkrecht zu *x*) sowie zweizähligen Schraubenachsen parallel zu *y*. Für das Stammionenpaar (Abb. 1, auch in Abb. 2) sind die 3-Bromphenyl-Gruppe bzw. die 4-Bromphenyl-

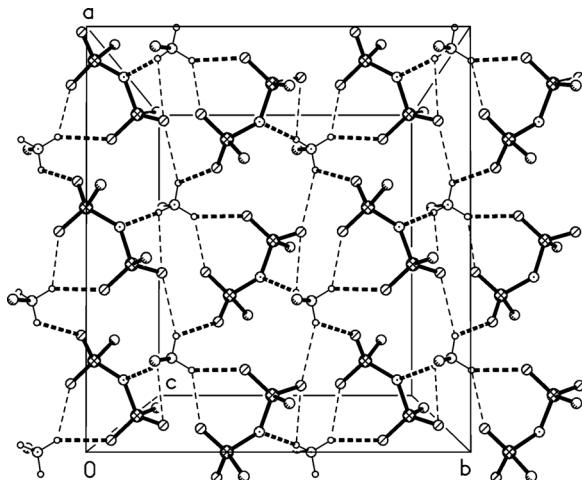


Abb. 3. Senkrechter Blick auf eine polare Lamelle in der Schichtstruktur von **1** (vgl. Legende zu Abb. 2).

Gruppen auf unterschiedlichen Schichtseiten angeordnet; die erste und die dritte der genannten Symmetrieroberungen vertauschen diese Orientierungen, so dass auf beiden Schichtseiten 3-Brom- und 4-Bromphenyl-Gruppen mit Häufigkeiten von 1:2 zu finden sind. Innerhalb der apolaren Schichthüllen bilden vier CH-Gruppen kurze interionische Kontakte, die nach den geometrischen Daten als schwache Wasserstoffbrücken einzuschätzen sind. Bei zwei davon handelt es sich um recht kurze, allerdings kleinwinklige Brücken des Typs C-H···O (Tab. 3: *g* und *i*). Bemerkenswerter sind zwei gut ausgeformte CH/ π -Wechselwirkungen (*h* und *j*). Aus dem Zusammenspiel der Letzteren, siehe Abb. 5, resultiert ein Catemer von Anionen, das sich durch *y*-Gleitspiegelung fortpflanzt und Kationen als Seitenarme trägt.

Wegen der beidseitigen, gedrängten Besetzung der inneren Lamellen mit Bromphenyl-Gruppen tritt keine Packungsverdichtung durch Schichtverzahnung ein (Abb. 4). Die Bromatome finden sich, weit entfernt von den $\text{N}(\text{SO}_2)_2$ -Gruppen, in die

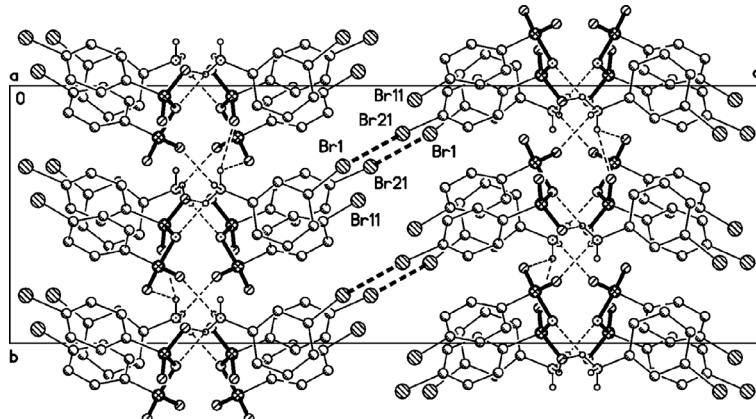


Abb. 4. Querschnitt durch zwei lamellare Schichten in der Struktur von **1** (CH-Gruppen ohne H-Atome). Starke Wasserstoffbrücken sind mit dünn gestrichelten Linien, kurze Brom-Brom-Kontakte mit dick gestrichelten Linien bezeichnet.

Schicht-Grenzbereiche segregiert und vermögen daher keine Halogenbrücken C–Br···O/N zu bilden. Ein Gleichtes gilt für schwache Wasserstoffbrücken des Typs C–H···Br–C; die kürzesten derartigen Kontakte zeigen H···Br-Abstände von 320–330 pm mit Winkeln C–H···Br im Bereich 98–126°. Als einzige relevante Zwischenschicht-Wechselwirkung verbleibt der in Abb. 4 gekennzeichnete Interhalogenkontakt $d[\text{Br}(21)\cdots\text{Br}(1)] = 339,9(1)$ pm mit Br(1) bei $x, -y + 1/2, z - 1/2$ sowie den Winkeln $\theta_1[\text{C}(24)\text{–Br}(21)\cdots\text{Br}(1)] = 153,5(1)^\circ$ und $\theta_2[\text{C}(3)\text{–Br}(1)\cdots\text{Br}(21)] = 138,9(1)^\circ$. Der Brom-Brom-Abstand entspricht der Radiensumme $r_{\text{Br}} + R_{\text{Br}} = 339$ pm, und den Winkeln θ zufolge handelt es sich um einen Kontakt des Typs „quasi-I“ mit unsicherem Bindungscharakter [14]. Alle anderen Brom-Brom-Abstände, zwischen den Schichten so gut wie innerhalb derselben, sind größer als 385 pm = $2R_{\text{Br}} + 15$ pm.

Kristallstruktur von 4-Bromanilinium-di(4-brombenzolsulfonyl)amid (**2**)

Bei Kristalldesign-Studien tritt nicht selten der Fall ein, dass für eine Reihe verwandter Moleküle keine Entsprechung von Molekülstruktur und Kristallstruktur ersichtlich ist. Ein möglicher Grund kann der sehr wechselhafte und unvorhersehbare Störeinfluss entfernt liegender molekularer Funktionalitäten auf die strukturbildenden Synthone sein [2]. Hierfür liefern die Strukturen der Salze **1** und **2** ein Beispiel. Obwohl die Substanzen sich nur relativ geringfügig durch die 3- vs. 4-Stellung des Bromsubstituenten im Kation unterscheiden, führen in der Packung von **2** die hier ebenfalls dominierenden Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N}^+–\text{H}\cdots\text{O}^\delta-/ \text{N}^-$ nicht wie im Fall **1** zu

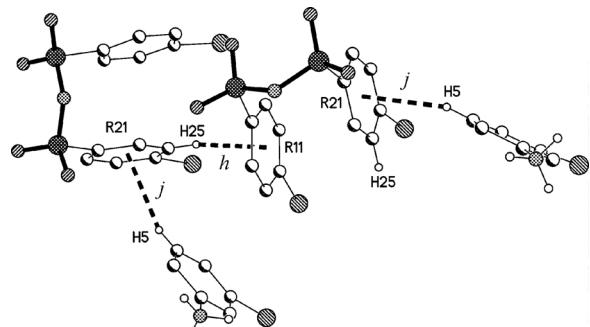


Abb. 5. CH/π-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **1** (nicht beteiligte CH-Gruppen ohne H-Atome).

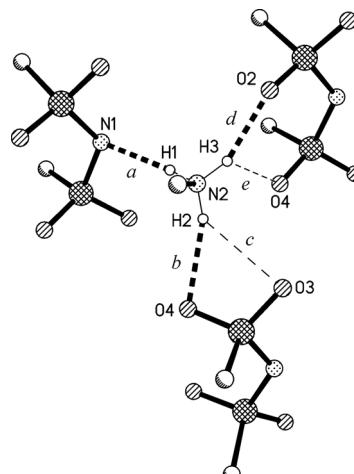


Abb. 6. Starke Wasserstoffbrücken in der Strangstruktur von **2** (Bromphenyl-Gruppen auf ipso-C-Atome reduziert). Kurze H···A-Abstände sind mit dicken gestrichelten Linien, längere mit dünnen gestrichelten Linien bezeichnet.

lamellaren Schichten, sondern zu eindimensionalen Kation-Anion-Strängen mit polarem Kernbereich, apo-

D-H···A	H···A	D···A	D-H···A	Symmetrioperator
a N(2)-H(1)···N(1)	201(2)	289,2(3)	167(2)	x, y, z
b N(2)-H(2)···O(4)	215(2)	298,0(3)	155(3)	$-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$
c N(2)-H(2)···O(3)	256(3)	316,4(3)	126(2)	wie b
d N(2)-H(3)···O(2)	193(2)	277,1(3)	156(2)	$x, y-1, z$
e N(2)-H(3)···O(4)	239(2)	288,5(3)	115(2)	wie d
f C(2)-H(2')···O(3)	278	359,3(3)	132	$-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$
g C(6)-H(6)···O(2)	240	320,3(3)	130	wie d und e
h C(22)-H(22)···O(3)	248	338,7(3)	141	$x, y+1, z$
i C(16)-H(16)···O(1)	252	319,7(3)	120	$-x+1, -y, -z$
j C(3)-H(3')···Br(21)	321	418,5(2)	151 ^a	$x+1, y, z$
k C(25)-H(25)···Br(1)	286	382,5(2)	149 ^a	$x-1, y, z$
l C(5)-H(5)···Br(1)	304	388,4(2)	135 ^a	$-x+2, -y, -z$

Tab. 4. Wasserstoffbrücken in der Struktur von **2** (Angaben in pm bzw. °, N-H-Bindungslängen in Tab. 2).

^a Winkel H···Br-C für j: 116°, für k: 99°, für l: 120°.

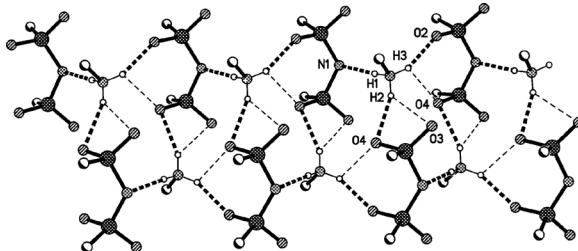


Abb. 7. Polarer Kernbereich eines Ionenstrangs in der Struktur von **2** (vgl. Legende zu Abb. 6). Fortpflanzung parallel zur y-Achse, Blickrichtung ungefähr parallel zur x-Achse.

larer Phenylring-Umhüllung und peripher angeordneten Bromatomen.

In Abb. 6 ist für **2** der vollständige Satz starker H-Brücken dargestellt, Abstands- und Winkelparameter finden sich in Tab. 4 unter a–e. Im Unterschied zu **1** (Abb. 2) ist in **2** jedes Kation mit nur drei Anionen verknüpft und umgekehrt. Zwei N⁺-H-Donoren bilden asymmetrische Dreizentrenbrücken zu Sauerstoffatomen des jeweils gleichen Anions, der dritte eine kurze Zweizentrenbrücke zum Stickstoffatom des letzten Anions. Das oben erwähnte Kriterium maximaler Wasserstoffbrücken-Bildung ist hier nicht ideal erfüllt, da der potentielle Akzeptor O(1) leer ausgeht. Die Fortpflanzung des Grundmotivs über y-orientierte zweizählige Schraubenachsen erzeugt infinite Kation-Anion-Stränge. In Abb. 7 ist der polare Kernbereich eines Strangs dargestellt, Abb. 8 zeigt das gleiche Segment mit der Umhüllung durch Phenylringe und den peripher herausragenden Bromatomen. Die Struktur weist keine gerichteten Wechselwirkungen aromatischer Ringe auf. Einige CH-Gruppen bilden schwache Wasserstoffbrücken des Typs C-H···O zu Akzeptoren im gleichen Strang (Tab. 4: f–h) oder in benachbarten Strängen (i). Ferner existieren zwischen Nachbarsträngen drei Kontakte C-H···Br (j–l), die mit $d(\text{H} \cdots \text{Br}) < (R_{\text{H}} + R_{\text{Br}} + 20 \text{ pm})$, $\theta_1(\text{C}-$

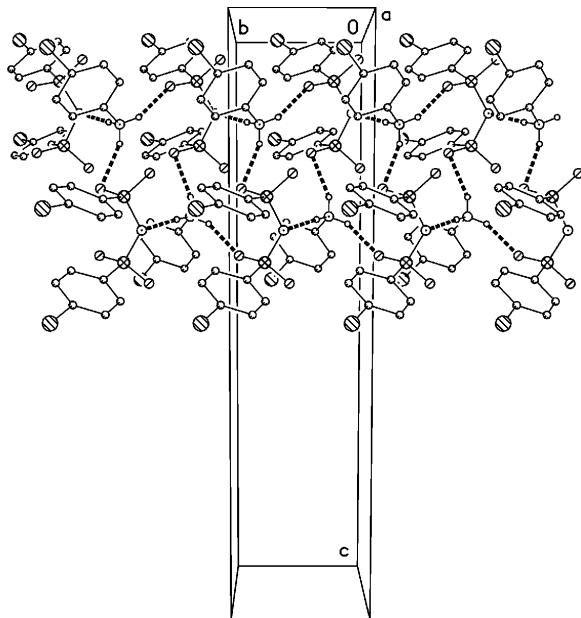


Abb. 8. Das Strangsegment aus Abb. 7 nach Ergänzung mit 4-Bromphenyl-Ringen (CH-Gruppen ohne H-Atome, starke H-Brücken auf kürzere Komponenten reduziert).

H···Br) > 130° und $\theta_2(\text{H} \cdots \text{Br}-\text{C})$ im Bereich 90–120° die geometrischen Kriterien für schwache H-Brücken erfüllen.

Mehr Interesse als die H···Br-Kontakte weckt ein inversionssymmetrisches Br₄-Rhomboedron, das aus Kontakt zwischen Bromatomen aus vier verschiedenen Ionensträngen hervorgeht. Die Bildung dieses Motivs ist in Abb. 9 veranschaulicht, die Abstands- und Winkelparameter in Tab. 5 beziehen sich auf die Einzeldarstellung in Abb. 10. Die vier Bromatome aggregieren sich durch polarisationsinduzierte (Br^{δ+}···Br^{δ-})-Wechselwirkungen des Typs II [14]. Da sie in cyclischer Abfolge mit ihren polaren (δ+)-Bereichen den äquatorialen (δ-)bereich des nachfolgenden Atoms

Tab. 5. Unabhängige Abstände und Winkel für das zentro-symmetrische Br_4 -Rhomboide in der Struktur von **2** (Angaben in pm bzw. $^\circ$; Symmetrieelemente: A $x+1, y, z$; B $-x+1, -y+1, -z$; C $-x+2, -y+1, -z$).

$\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^A)$	359,1(1)
$\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^B)$	372,7(1)
$\text{C}(4)-\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^A)$	156,6(1)
$\text{C}(4)-\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^B)$	69,9(1)
$\text{C}(14^A)-\text{Br}(11^A)\cdots\text{Br}(1^C)$	166,5(1)
$\text{C}(14^A)-\text{Br}(11^A)\cdots\text{Br}(1)$	90,6(1)
$\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(1^C)$	489,7(1)
$\text{Br}(11^A)\cdots\text{Br}(11^B)$	543,9(1)
$\text{Br}(11^A)\cdots\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^B)$	96,0(1)
$\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(11^A)\cdots\text{Br}(1^C)$	84,0(1)

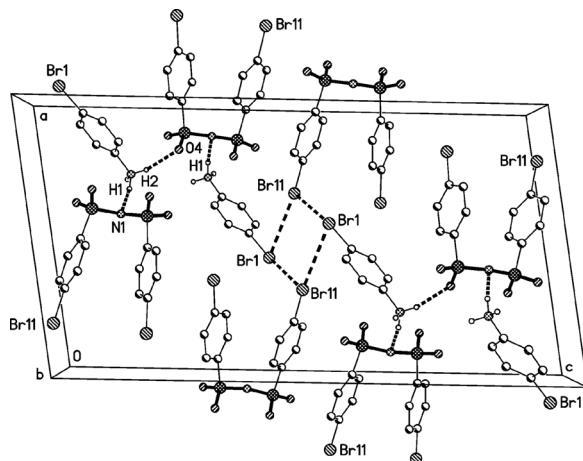


Abb. 9. Dünnschnitt durch die Kristallstruktur von **2** mit Blick in Richtung der Strang-Fortpflanzung: Bromatome aus vier verschiedenen Strängen bilden ein inversionssymmetrisches Br_4 -Rhomboide.

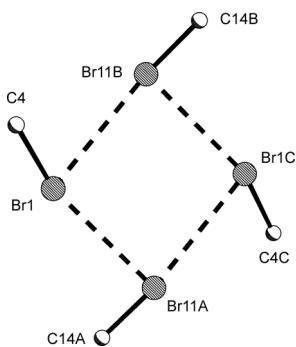


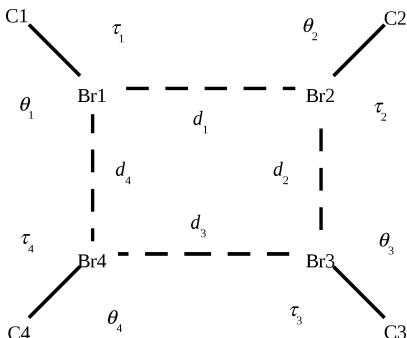
Abb. 10. Einzeldarstellung des Br_4 -Rhomboeds in der Kristallstruktur von **2** (Symmetrieelemente s. Tab. 5).

kontaktieren, also simultan als Elektronendonoren und -akzeptoren wirken, ergibt sich eine kooperative Stabilisierung des Synthons. Mit Werten von $157/167^\circ$ bzw. $70/91^\circ$ liegen die Winkel $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}$ in der Nähe

der Idealwerte 180 bzw. 90° . Die Abstände der Kohlenstoffatome zur Br_4 -Ebene betragen $\pm 58,8(3)$ pm für $\text{C}(4)$ bzw. $\pm 40,8(3)$ pm für $\text{C}(14)$. Die Brom-Brom-Abstände von 359 und 373 pm sind größer als $r_{\text{Br}} + R_{\text{Br}} = 339$ pm und entsprechen eher der Radiensumme $R_{\text{Br}} + R_{\text{Br}} = 370$ pm. Damit liegen sie mitten im Bereich von 345–395 pm, der für entsprechende Abstände $\text{Br}^{\delta+}\cdots\text{Br}^{\delta-}$ in einer Reihe von dreieckig-gleichseitigen ($\text{C}-\text{Br}$)₃-Motiven ermittelt wurde [15].

Cyclische ($\text{C}-\text{Br}$)₄-Motive: Eine Datenbank-Recherche

Um die Bedeutung des in **2** auftretenden ($\text{C}-\text{Br}$)₄-Synthons einzuschätzen, haben wir in der CSD [16] mit der in Schema 2 gezeigten Suchvorgabe die Häufigkeit (Bildungswahrscheinlichkeit) vergleichbarer Motive ermittelt. Ausgewertet wurde die CSD-Version 5.29 vom November 2007 mit 423752 gespeicherten Strukturen, darunter 10057 mit mindestens einem $\text{C}-\text{Br}$ -Fragment. Unter Einschränkung der Brom-Brom-Abstände auf $d \leq 2R_{\text{Br}} + 20$ pm = 390 pm, jedoch freigegebenen $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Winkeln θ und τ ergaben sich 112 Strukturen mit 129 unabhängigen Zielmotiven. Nach Eliminierung von Redundanzen und von Strukturen mit $R > 10,0\%$ verblieben 97 Strukturen mit 114 ($\text{C}-\text{Br}$)₄-Motiven. Aus den Letzteren wurden von Hand diejenigen ausgesucht, die θ - und τ -Winkel in alternierender Abfolge und innerhalb der Bereiche $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ bzw. $60^\circ \leq \tau \leq 120^\circ$ aufweisen, also plausiblen Kriterien für Vierring-Synthone mit kooperativen ($\text{Br}^{\delta+}\cdots\text{Br}^{\delta-}$)-Wechselwirkungen entsprechen. Dieser Anteil umfasst lediglich 22 Motive in ebenso vielen Strukturen und belegt die geringe Bildungswahrscheinlichkeit des Synthons. Die 22 Treffer, mit $d = 348–390$ pm, $\theta = 150–178^\circ$ und $\tau = 62–117^\circ$, verteilen sich auf die fol-



Schema 2.

genden drei Kategorien (CSD-Strukturcodes in Klammern):

- a) Neun hochsymmetrische Motive mit je vier gleichen d -, θ - und τ -Werten finden sich in tetragonalen Strukturen mit den Raumgruppen $I\bar{4}$ (ABACOX10, TAHGAK01, VOTJIX), $P4_2/n$ (IQAFEL), $P\bar{4}2_1m$ (JAJTOD), $P\bar{4}b2$ (ODEPOC, UBOBIW), $I\bar{4}2d$ (JEJKAL) und $P4_2/nmc$ (RALDEN).
- b) Elf symmetrische Motive mit paarweise gleichen d -, θ - und τ -Werten, analog zum neuen Fall in **2**, existieren in triklinen oder monoklinen Strukturen mit zentrosymmetrischen Raumgruppen, acht davon allein in $P\bar{1}$ (BINMAM, EFUGER, FEZREI, GASMO, HEFYIA, NAWJAX, PEYQAM, RIBHIU), die übrigen in $C2/m$ (FUQJIK), $P2_1/c$ (BEIMZP) oder $C2/c$ (FASKUG).

- c) Zwei asymmetrische Motive mit je vier ungleichen d -, θ - und τ -Werten fanden sich in einem triklinen Kristall der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ (CAZLAR02) und in einer monoklinen Struktur mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ (CTBROM06).

Experimenteller Teil

Darstellung der Substanzen

Di(4-brombenzolsulfonyl)amin (**3**) wurde nach einem Standardverfahren [17] dargestellt. Die Bromaniline waren Handelsprodukte.

Verbindung 1: Eine Lösung von 0,46 g (1,0 mmol) **3** in 15 mL Ethanol wurde mit 0,1 mL (ca. 1 mmol) 3-Bromanilin versetzt. In diesem Fall schied sich das Protonentransferprodukt erst nach starkem Einengen der Lösung aus. Es wurde abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet. Einkristalle entstanden aus einer Lösung der Substanz in Aceton nach Überschichtung mit Petrolether.

Verbindung 2: Lösungen von 0,17 g (1,0 mmol) 4-Bromanilin in 5 mL Ethanol und 0,46 g (1,0 mmol) **3** in 15 mL Ethanol wurden vereinigt. Das Salz **2** schied sich sofort als farbloser Niederschlag aus, der nach kurzzeitigem Röhren abfiltriert und getrocknet wurde. Ausbeute 0,60 g (95 %). Einkristalle entstanden durch Umkristallisation aus Diethylether + *N*,*N*-Dimethylformamid (95 : 5).

Röntgenstrukturanalysen

Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Intensitäten wurden auf einem Diffraktometer des Typs Bruker SMART 1000 CCD mit monochromatisierter MoK_{α} -Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die Wasserstoffatome der NH_3^+ -Gruppen wurden frei verfeinert, jedoch mit einem Restraint des Typs SADI, der die N–H-Bindungslängen in etwa angleicht. Die Wasserstoffatome der aromatischen CH-Gruppen fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell.

CCDC 684717 (**1**) und CCDC 684718 (**2**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung über http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- [1] CLXXXIV. Mitt.: C. Wölper, S. Roca Piñol, S. Durán Ibáñez, M. Freytag, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1506–1516.
 - [2] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492–8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
 - [3] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
 - [4] a) S.C. Nyburg, C.H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 274–279; b) S.L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R.S. Rowland, A.E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910–4918.
 - [5] Repräsentative Literaturhinweise zu Halogenbrücken und kurzen Interhalogenkontakte: a) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511–2519; b) F. Zordan, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1374–1379; c) V.R. Pedireddi, D.S. Reddy, B.S. Goud, D.C. Craig, A.D. Rae, G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, *2*, 2353–2360; d) L. Gray, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 61–72.
 - [6] V. Lozano, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 661–672.
 - [7] Zur konformativen Flexibilität von Disulfonylaminen s. a) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2388–2398; b) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720–727.
 - [8] Disulfonylamine sind starke NH-Säuren. Mit dem Programm ACD/pKa DB (Advanced Chemistry Development, Inc.) haben wir für Di(4-brombenzolsulfonyl)amin einen pK_a -Wert von –2,7 berechnet.
 - [9] Grundsätzlich ist nicht auszuschließen, dass für die Titelverbindungen Polymorphe existenzfähig sind, die neben Wasserstoff- auch Halogenbrücken aufweisen.
 - [10] Für weitere Einzelheiten s. Lit. [6].
 - [11] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
 - [12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

- [13] a) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601–4610; b) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 591–598.
- [14] Klassifizierung von Kontakten der Art C–X···X–C nach Pedireddi *et al.* [5c]: a) *Typ II*: gerichtete ($X^{\delta+}\cdots X^{\delta-}$)-Bindungswechselwirkungen mit $\theta_1 \approx 180^\circ$ und $\theta_2 \approx 90^\circ$ (s. Einleitung); b) *Typ I*: durch Symmetriezentren erzeugte nichtgerichtete Kontakte mit $\theta_1 = \theta_2$; c) *Typ quasi-I*: zwischen Typ II und Typ I einzuordnende Kontakte mit $|\theta_1 - \theta_2| < 20^\circ$.
- [15] a) R. K. R. Jetti, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia, *Cryst. Eng.* **1999**, *2*, 215–224; b) E. Bosch, C. L. Barnes, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 299–302.
- [16] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [17] A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 912–922, und dort zit. Literatur.