

Polysulfonylamine, CLXXXVI [1]. Strukturvielfalt in sechs Cokristallen von Tetramethylharnstoff mit Di(4-X-benzolsulfonyl)aminen (X = F, Cl, Br, I, CH₃, NO₂)

Polysulfonylamines, CLXXXVI [1]. Structural Diversity in Six Tetramethylurea Di(4-X-benzene-sulfonyl)amine Cocrystals (X = F, Cl, Br, I, CH₃, NO₂)

Eva-Maria Zerbe, Silvia Roca Piñol, Thomas Hamann, 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, 1276–1290; received August 22, 2008

Cocrystallization of tetramethylurea (TMU) with *one* equivalent of either di(4-fluorobenzenesulfonyl)amine (FAH), di(4-chlorobenzenesulfonyl)amine (CAH), di(4-bromobenzenesulfonyl)amine (BAH), di(4-iodobenzenesulfonyl)amine (IAH), di(4-methylbenzenesulfonyl)amine (MAH), or di(4-nitrobenzenesulfonyl)amine (NAH), using dichloromethane/petroleum ether as the solvent, afforded the molecular complexes (FAH)₂·TMU (**1**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$, structure previously reported), CAH·TMU, BAH·TMU and IAH·TMU (**2–4**, isomorphous series, triclinic, $P\bar{1}$, $Z' = 1$), MAH·TMU (**5**, monoclinic, $P2_1$, $Z' = 1$), and the uronium salt TMUH⁺NA[–] (**6**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 2$). The structural results obtained by X-ray crystallography at low temperatures indicate that the varying *p*-substituents of the di(arenesulfonyl)amines exert a decisive influence on (*i*) the stoichiometry of the cocrystallization reaction (2 : 1 for **1** vs. 1 : 1 for **2–6**), (*ii*) the degree of proton transfer between the strongly acidic (SO₂)₂NH moieties and the basic carbonyl function of TMU (molecular complexes assembled *via* N–H···O=C hydrogen bonds in **1–5** vs. two independent ion pairs based upon charge-assisted C–O–H⁺···N[–] interactions in **6**), and (*iii*) the conformation of the disulfonylamine/-amide units as defined by rotations about the S–N bonds (extended forms displaying anticinal C–S···S'–C' torsions for the two molecules in **1** and the two anions in **6** vs. folded forms featuring synperiplanar C–S···S'–C' torsions for the molecules in **2–5**). The packing modes of **1–4** underline the well-known correlation between the atomic number of halogen atoms and their propensity to form halogen bonds. Thus, the structure of **1** is devoid of short F···O contacts, whereas the isomorphous cocrystals **2–4** consist of lamellar layers in which the inner lamellae include the TMU molecules and the peripheral regions are built up from CAH, BAH or IAH molecules associated into catemers *via* C–Hal···O=S bonds. The lamellar layers of the non-isomorphous methyl congener **5**, although topologically similar to those of **2–4**, are stacked according to a herringbone pattern that does not arise in the structures of **2–4**. The most prominent packing feature of the uronium salt **6** are intimate dimers of two independent NA[–] ions, stabilized by dipolar nitro–nitro interactions and C–H···O=S contacts and further connected into monolayers through C–H···O_{nitro} contacts. The uronium ions are inserted between these layers and bonded to the anion dimers by the strong hydrogen bonds mentioned above and numerous C–H···O_{nitro} contacts. The presence of two independent formula units appears to arise from frustration between several competing interactions, *e. g.* dipolar nitro attractions, weak hydrogen bonding to sulfonyl and nitro acceptors and π/π stacking of aromatic rings.

Key words: Cocrystals, Hydrogen Bonding, Halogen Bonding, Dipolar Nitro–Nitro Interactions, Sulfonamides, Tetramethyluronium Ion

Einleitung

Di(organosulfonyl)amine der allgemeinen Konstitution (RSO₂)₂NH sind starke NH-Säuren mit berechneten pK_a -Werten in der Nähe von oder deutlich un-

ter null (s. die Beispiele in Schema 1 [2]). Die hohe Acidität beruht auf dem induktiven Effekt der geminalen Sulfonylgruppen und auf der Resonanzstabilisierung der korrespondierenden (RSO₂)₂N[–]-Ionen. Das acide H-Atom kann in erheblicher Variations-

		pK_a 3,58
X	Abk.	pK_a
F	FAH	-2,58
Cl	CAH	-2,66
Br	BAH	-2,69
I	IAH	-3,10
Me	MAH	-0,50
NO ₂	NAH	-5,74
		Cokristall
		Nr.
		(FAH) ₂ · TMU 1
		CAH · TMU 2
		BAH · TMU 3
		IAH · TMU 4
		MAH · TMU 5
		TMUH ⁺ NA ⁻ 6

Schema 1.

breite durch kovalent gebundene Gruppen, durch freie oder mit Fremdliganden teilkomplexierte Metallionen, durch Organometall-Kationen oder durch Onium-Kationen ersetzt werden [3, 4]. Bei der Cokristallisation von Di(organosulfonyl)aminen mit ungeladenen Stickstoff- oder Sauerstoffbasen entstehen, je nach Basizität des Substrats, entweder ionische Onium-Salze (z. B. mit Pyridin [5a], 2-Aminopyridin [5b], Imidazol [5c]) oder wasserstoffverbrückte Neutralmolekül-Addukte (z. B. mit Dimethylsulfoxid [6a], Dimethylformamid [6b], Wasser [6c]). Harnstoffe markieren die Grenzen für Protonentransfer-Reaktionen mit Disulfonylaminen; bei entsprechenden Cokristallisationen lieferten Methylharnstoffe auf unvorhersehbare Weise entweder Neutralmolekül-Addukte [6a, 6b, 8] oder Uronium-Salze [7, 8]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den supramolekularen Strukturen der in Schema 1 angeführten Cokristalle **1**–**6** von Tetramethylharnstoff mit 4,4'-disubstituierten Di(benzolsulfonyl)aminen [9]. Auslösendes Moment für die Untersuchungen war unser Interesse an halogenspezifischen intermolekularen Wechselwirkungen.

Bekanntlich zeigen an Kohlenstoff gebundene Halogenatome X = Cl, Br, I eine mit der Ordnungszahl zunehmende Anisotropie des elektrostatischen Potentials, gekennzeichnet durch eine elektrophile Polkappe in der Verlängerung der C–X-Bindung und einen nukleophilen äquatorialen Gürtel senkrecht dazu [10]. Aus diesem Grund bilden C–X-Gruppen in Kristallstrukturen häufig gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen mit Nukleophilen Nu (z. B. O, N, S) oder Elektrophilen E (z. B. Metallionen oder positivierten H-Atomen in Wasserstoffbrückendonoren D–H = O–H, N–H, C–H), wobei idealerweise (C–X···Nu)-Winkel von *ca.* 180° und (C–X···E)-Winkel in der Nähe von 90° zu erwarten sind [11]. Kurze Interhalo-

genkontakte des so genannten Typs II [12], mit Winkeln $\theta_1(C-X \cdots X') \approx 180^\circ$ und $\theta_2(C'-X' \cdots X) \approx 90^\circ$, stellen eine Kombination der beiden Wechselwirkungsarten dar. Im Gegensatz zu den schweren Halogenen ist Fluor so elektronegativ und unpolarisierbar, dass es nur widerwillig in bindende intermolekulare Wechselwirkungen eintritt [13]. Eine Möglichkeit, das auf Rechnungen [10a] gestützte Elektrophil-Nukleophil-Modell für „organische“ Halogenatome experimentell zu verifizieren, besteht im Kristallstrukturvergleich zwischen chemisch eng verwandten Verbindungen, deren Moleküle sich nur in der Art des oder der Halogensubstituenten unterscheiden (*halogenhomologe Reihen* [14]). Sichtliche Präferenz finden dabei Verbindungsreihen mit 4-Halogenphenyl-Gruppen [14a–f], deren exponierte Substituenten leichter in Wechselwirkungen eintreten können als sterisch stärker abgeschirmte Halogenatome.

In dieser Hinsicht empfehlen sich Di(4-halogenbenzolsulfonyl)amine als exzellente Vorstufen für aufschlussreiche Modellsubstanzen, da sie bequem darzustellen und vielfältiger *N*-Derivatisierung zugänglich sind. Nach Berichten über halogenspezifische Packungseffekte in freien kristallinen Di(4-halogenbenzolsulfonyl)aminen [15a], in Silber (I)-di(4-halogenbenzolsulfonyl)amiden [15b] und in Triphenylphosphangold(I)-di(4-halogenbenzolsulfonyl)amiden [15c] vergleichen wir jetzt die Strukturen der halogenhomologen Neutralmolekül-Addukte **1**–**4**. Das Methyl-Analogon **5** wurde mit der Absicht untersucht, einen Nichthalogen-Substituenten ähnlicher Größe in den Strukturvergleich einzubeziehen (Abstufung des Gruppenvolumens [16, 17]: F < Cl ≈ Me < Br < I). Mit der als Uronium-Salz kristallisierenden Nitroverbindung **6**, deren Disulfonylamin-Komponente bezeichnenderweise die höchste (berechnete) Acidität in der gesamten Reihe aufweist, soll schließlich an einem weiteren Beispiel das oben erwähnte ambivalente Verhalten von Harnstoffen als Protonenakzeptoren gegenüber Disulfonylaminen dokumentiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Substanzen: Darstellung, kristallographische Symmetrie und Molekülstrukturen

Die binären (1 : 1)-Verbindungen **2**–**6** und das (2 : 1)-Addukt **1** kristallisierten auf einheitliche Weise nach Zusatz von Petrolether zu Dichlormethan-Lösungen, in welchen die Komponenten im Stoff-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **2–6**.

	2	3	4	5	6
Summenformel	$C_{17}H_{21}Cl_2N_3O_5S_2$	$C_{17}H_{21}Br_2N_3O_5S_2$	$C_{17}H_{21}I_2N_3O_5S_2$	$C_{19}H_{27}N_3O_5S_2$	$C_{17}H_{21}N_5O_9S_2$
M_f	482,39	571,31	665,29	441,56	503,51
Kristallgröße [mm ³]	$0,28 \times 0,24 \times 0,23$	$0,36 \times 0,28 \times 0,21$	$0,17 \times 0,16 \times 0,15$	$0,27 \times 0,26 \times 0,25$	$0,25 \times 0,15 \times 0,11$
T [K]	133	133	133	133	133
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1$ (Nr. 4)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [pm]	895,19(6)	891,32(4)	881,84(8)	777,72(8)	1349,67(12)
b [pm]	1056,32(8)	1067,74(6)	1096,68(10)	824,96(8)	2769,3(2)
c [pm]	1234,40(8)	1254,49(6)	1301,29(12)	1690,89(16)	1274,77(10)
α [°]	69,113(3)	69,083(3)	68,176(3)	90	90
β [°]	80,680(3)	80,967(3)	81,626(3)	98,047(3)	115,373(3)
γ [°]	77,443(3)	77,079(3)	76,562(3)	90	90
V [nm ³]	1,05989(13)	1,08307(9)	1,13385(18)	1,07417(18)	4,3050(6)
Z	2	2	2	2	8
D_{ber} [g cm ⁻³]	1,512	1,752	1,949	1,365	1,554
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	0,54	3,97	2,99	0,28	0,31
Durchlässigkeiten	0,89–0,78	0,49–0,35	0,66–0,60	0,93–0,81	0,97–0,86
$F(000)$ [e]	500	572	644	468	2096
hkl -Bereich	$\pm 12, \pm 14, \pm 17$	$\pm 12, \pm 15, \pm 17$	$\pm 12, \pm 15, \pm 18$	$\pm 10, \pm 11, \pm 23$	$\pm 19, \pm 39, \pm 17$
$2\theta_{max}$ [°]	60	60	60	60	60
Gemessene Reflexe	22136	20594	23597	16885	88856
Unabhängige Reflexe	6162	6273	6583	6124	12560
R_{int}	0,027	0,024	0,029	0,033	0,060
Verfeinerte Parameter	270	270	270	272	611
$R(F)$ ($F \geq 4\sigma(F)$)/ $wR(F^2)$ (alle Reflexe) ^a	0,035/0,095	0,027/0,073	0,026/0,063	0,036/0,088	0,042/0,112
x (Flack)				0,00(5)	
$GoF(F^2)$ ^b	1,04	1,04	1,03	1,02	1,02
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [e nm ⁻³]	511/–354	1019/–501	1194/–399	375/–192	484/–405

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

mengenverhältnis 1:1 enthalten waren. Das zunächst überraschende Ausnahmeverhalten von FAH – selektive Bildung eines (2:1)-Addukts bei Vorgabe der Komponenten im Verhältnis 1:1 – wurde auch bei der Cokristallisation von Di(organosulfonyl)aminen mit Dimethylsulfoxid beobachtet [18].

Die relativ hohe thermische Stabilität der Cokristalle **1–6** äußert sich in ihrem Schmelzverhalten. Instruktiv sind die Temperaturen des Schmelzbeginns bei 110 bis 130 °C, mehr als 100 °C oberhalb des Schmelzpunkts von reinem TMU (–1,2 °C). Diese Temperaturen markieren den Anfang eines 40–50 °C breiten Intervalls bis zum Abschluss des Schmelzvorgangs. Die reinen Disulfonylamin-Komponenten schmelzen zwischen 169 °C (MAH) und 250 °C (IAH). Im Einzelfall sind die Unter- und die Obergrenze der genannten Schmelzintervalle nicht besonders gut reproduzierbar und scheinen u. a. von der Korngröße und dem Kristallitätsgrad der Probe abzuhängen.

Die Strukturbestimmungen für **1–6** beruhen auf Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefen Temperaturen. Die Struktur von **1** ist mit ausführlicher Analyse

Tabelle 2. Wasserstoffbrücken in den Formeleinheiten von **2–6** (Angaben in pm bzw. °).

Nr.	D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
2	N(1)–H(1)···O(5)	87(2)	178(2)	264,4(2)	173(2)
	C(26)–H(26)···O(5)	108	257	349,4(2)	144
3	N(1)–H(1)···O(5)	86(2)	179(2)	264,2(2)	171(2)
	C(26)–H(26)···O(5)	108	256	346,9(2)	142
4	N(1)–H(1)···O(5)	85(3)	181(3)	264,3(2)	169(3)
	C(26)–H(26)···O(5)	108	255	343,3(3)	138
5	N(1)–H(1)···O(5)	77(2)	192(2)	268,2(2)	169(2)
	C(16)–H(16)···O(5)	108	228	319,3(2)	141
6	O(5)–H(1)···N(1)	81(2)	186(2)	264,0(2)	161(3)
	O(5')–H(1')···N(1')	82(2)	180(2)	261,6(2)	172(3)

der Molekülpackung veröffentlicht [6a] und in der CSD [19] gespeichert (Refcode: XUKZEI). Für **2–6** sind in Tabelle 1 die kristallographischen Daten [20], in Tabelle 2 die Abstands- und Winkelparameter von Wasserstoffbrücken innerhalb der Formeleinheiten zusammengefasst.

Der (2:1)-Molekülkomplex **1** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1). Die konformativ gestreckten FAH-Moleküle

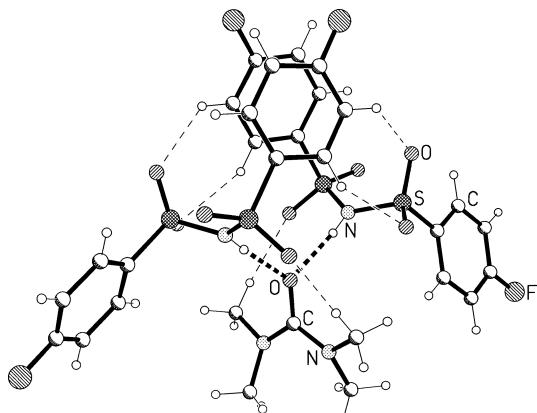


Abb. 1. Asymmetrische Einheit (= Formeleinheit) des Neutralmolekül-Komplexes **1** [6a]. Starke Wasserstoffbrücken sind mit dick gestrichelten, schwache mit dünn gestrichelten Linien dargestellt.

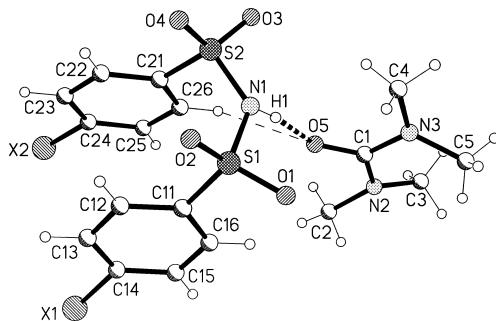


Abb. 2. Asymmetrische Einheiten der isomorphen Neutralmolekül-Komplexe **2** ($X = \text{Cl}$), **3** ($X = \text{Br}$) und **4** ($X = \text{I}$). Das Bild ist mit dem Datensatz von **3** erzeugt. An Kohlenstoff gebundene H-Atome tragen die gleichen Nummern wie die entsprechenden C-Atome, für Methylgruppen unterschieden durch A, B, C.

bilden ein V-förmiges Dimer, das durch π/π -Wechselwirkung zweier Arylringe an der V-Spitze und durch vier intermolekulare schwache Wasserstoffbrücken des Typs $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$ stabilisiert wird. Zwischen den Schenkeln des V befindet sich das TMU-Molekül und ist dort über zwei starke Wasserstoffbrücken $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ sowie zwei schwache „Rückbindungen“ der Art $\text{C}_{\text{me}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$ verankert. Die (1 : 1)-Cokristalle **2**–**4**, mit Chlor-, Brom- oder Iodsubstituenten in den Disulfonylamin-Komponenten, bilden eine isomorphe Reihe. Sie kristallisieren triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit (Abb. 2) enthält jeweils eine Formeleinheit, in welcher die konformativ gefaltete Disulfonylamin-Komponente mit dem TMU-Molekül über eine starke Wasserstoffbrücke $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$

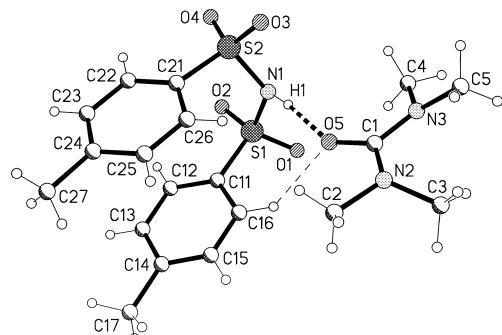


Abb. 3. Asymmetrische Einheit des Neutralmolekül-Komplexes **5** (zur Nummerierung der H-Atome s. Legende zu Abb. 2). Die H-Atome an C17 und C27 sind ungeordnet.

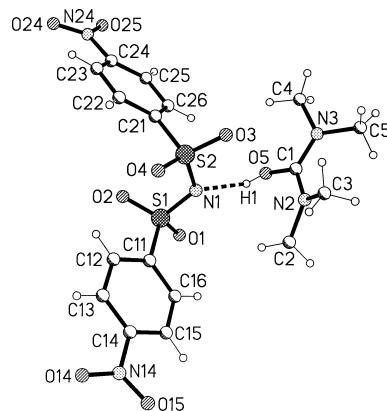


Abb. 4. Eine von zwei unabhängigen Formeleinheiten in der Struktur des Uronium-Salzes **6** (ein H-Atom an C2 ist verdeckt; zur Nummerierung der H-Atome s. Legende zu Abb. 2). Die Atome der zweiten Einheit werden auf übereinstimmende Weise mit Strichnummern gekennzeichnet (vgl. Abb. 11 und 12).

und eine schwache Brücke $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ verknüpft ist. Zwar entspricht die asymmetrische Einheit des Methyl-Analogons **5** (Abb. 3) hinsichtlich der MAH-Konformation und der intermolekularen Konnektivität weitgehend den Einheiten von **2**–**4**, die Substanz entzieht sich jedoch der Isomorphie mit den drei Halogenverbindungen und kristallisiert monoklin in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$. Dieser Befund ist schon ein gewichtiges Indiz dafür, dass die Molekülpackungen von **2**–**4** auf einheitliche Weise von halogenspezifischen Wechselwirkungen geprägt werden, zu deren Bildung die positionsgleichen und sterisch angepassten Methylgruppen nicht fähig sind. Das Uronium-Salz **6** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei weitgehend ähnliche Formeleinheiten, von denen eine in Abb. 4 dargestellt ist.

Parameter	2	3	4	5	6 ^a
S(1)–N(1)	165,6(1)	165,4(2)	165,0(2)	164,8(2)	161,0(2)
S(2)–N(1)	164,8(1)	164,8(1)	164,9(2)	166,6(2)	160,8(2)
S(1)–N(1)–S(2)	127,1(1)	127,4(1)	127,5(1)	125,8(1)	121,4(1)
H(1)–N(1)–S(1) ^b	113(1)	112(2)	112(2)	110(2)	121(1)
H(1)–N(1)–S(2) ^b	112(1)	113(1)	114(2)	116(2)	115(1)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	–170,0(1)	–170,3(1)	–170,7(1)	168,5(1)	165,3(1)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	–40,6(1)	–40,9(1)	–41,7(2)	39,5(1)	34,2(1)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	75,6(1)	75,4(1)	74,7(2)	–77,1(1)	–82,2(1)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	176,8(1)	176,4(1)	175,3(1)	174,1(1)	–179,7(1)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	47,9(1)	47,6(1)	46,1(2)	–57,8(1)	50,9(1)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	–68,9(1)	–69,5(1)	–70,8(2)	59,2(1)	–66,3(1)
$\Delta\tau_{SN}$	6,9	6,2	4,3	17,9	15,9
C(11)–S(1)…S(2)–C(21)	5,8(1)	4,9(1)	3,0(1)	–14,3(1)	–136,6(1)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	16,0(1)	14,6(2)	7,8(2)	3,0(2)	–22,6(2)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	2,7(1)	1,4(2)	–2,4(2)	4,4(2)	17,5(2)
φ (Aryl/Aryl)	14,3(1)	14,3(1)	14,4(2)	7,5(1)	23,7(1)
d_{IC}	369,4	369,9	373,2	351,6	681,9
X(1)…X(2)	442,8(1)	444,0(1)	453,7(1)		656,7

Tabelle 3. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten der Disulfonylamin/-amid-Komponenten in **2–6** (Angaben in pm bzw. °).

^a Rechte Spalte gilt für die strichnummerierte Formeleinheit;
^b für **6**: H…N–S.

Jedes TMUH⁺-Ion ist über eine starke, ladungsunterstützte Wasserstoffbrücke O–H⁺…N[–] an das zugehörige, konformativ gestreckte NA[–]-Ion gebunden; schwache Wasserstoffbrücken treten innerhalb dieser Einheiten nicht auf.

In Tabelle 3 finden sich ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für die Disulfonylamin/-amid-Komponenten von **2–6** (zu **1** s. Lit. [6a]). Alle Bindungslängen und -winkel dieser Spezies bewegen sich in den üblichen Bereichen [21, 22]. Die Deprotonierung der NAH-Moleküle zu NA[–]-Ionen äußert sich in der charakteristischen Verringerung der S–N-Bindungslängen und S–N–S-Winkel auf *ca.* 161 pm bzw. *ca.* 122° gegenüber etwa 165 pm bzw. 126–128° für die Neutralmoleküle in **2–5**. Die konformative Flexibilität [22], mit Torsionsfreiheitsgraden um die Bindungen S–N und S–C (sowie N–C bei NA[–]), erlaubt eine augenfällige Anpassung der Molekülkonformationen an die energetischen Erfordernisse der einzelnen Packungen. Die Neutralmoleküle CAH, BAH, IAH und MAH in **2–5** zeigen gefaltete „Haarnadel“-Konformationen mit Pseudospiegelsymmetrie und annähernd parallel gestapelten Arylringen (C–S…S’–C’ synperiplanar), die zwei unabhängigen NA[–]-Ionen in **6** und die zwei unabhängigen FAH-Moleküle in **1** dagegen gestreckte Konformationen mit annähernder zweizähliger Rotationssymmetrie (C–S…S’–C’ antiklinal in **6**, antiperiplanar in **1**). Die mittleren Differenzen $\Delta\tau_{SN}$ zwischen absoluten Rotationsbeträgen um die S–N-Bindungen quantifizieren die Abweichungen der N(SO₂C)₂-Gerüste von idealer C₈- oder C₂-Symmetrie. Unabhängig von der Gerüstsymmetrie weist jede Sulfonylgruppe eine an-

tiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung auf [Abbn. 2–4: O(ap) ungerade, O(sc) gerade nummeriert]. Wie es für Di(arensulfonyl)amine und -amid-Ionen häufig der Fall ist [22], orientieren sich die Ebenen der Arylringe annähernd ekliptisch zur benachbarten S=O(sc)-Bindung (s. die Torsionswinkel C’–C–S–O). Als weitere Konformationsmerkmale sind in Tabelle 3 die Ring-Interplanarwinkel φ und die Ringzentren-Abstände d_{IC} angegeben. In den Anionen von **6** sind die Nitrogruppen in der Reihenfolge N(14), N(24), N(14'), N(24') ihrer Stickstoffatome um 10,3(2), 10,6(1), 15,8(2) bzw. 16,6(1)° gegen die mittleren Ebenen der entsprechenden Phenylringe verdreht.

Die TMU-Komponenten von **2–5** weisen die für reines TMU [23] gut bekannte, sterisch erzwungene Pyramidalisierung der NC₃-Gruppen auf. Die Abstände der N-Atome von den C₃-Basisflächen der Pyramiden liegen im Bereich von 15 bis 18 pm (reines kristallines TMU [23a]: zweimal 20 pm, Cokristall **1**: zweimal 10 pm). Unter dem Einfluss der starken Wasserstoffbrücken werden die C–O-Bindungen von 122,6(2) pm in kristallinem TMU auf durchschnittlich 124,9 pm in **2–5** gedehnt. Eine Suche nach Strukturen mit TMUH⁺-Ionen in der CSD (Version 5.29 vom November 2007 mit Ergänzungen vom Januar 2008) ergab überraschenderweise nur einen vereinzelten Hinweis auf das Homokonjugat (TMU)₂H⁺ [24], aber keinen Treffer für monomeres TMUH⁺. Deswegen vergleichen wir in Tabelle 4 ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel der Uronium-Ionen von **6** mit entsprechenden Daten für das TMU-Molekül in **5**. Gegenüber

Tabelle 4. Intramolekulare Strukturdaten für das TMU-Molekül in **5** und die TMUH⁺-Ionen in **6** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	5	6^a	
O(5)–C(1)	123,9(2)	131,2(2)	130,7(2)
N(2)–C(1)	136,2(2)	132,6(3)	132,7(2)
N(3)–C(1)	135,9(2)	132,7(3)	132,8(2)
H(1)–O(5)–C(1)		109(2)	112(2)
O(5)–C(1)–N(2)	120,1(2)	120,0(2)	120,2(2)
O(5)–C(1)–N(3)	121,8(2)	116,2(2)	116,2(2)
N(2)–C(1)–N(3)	118,1(2)	123,8(2)	123,6(2)
C(1)–N(2)–C(2)	117,8(2)	119,9(2)	121,2(2)
C(1)–N(2)–C(3)	123,1(2)	123,3(2)	123,2(2)
C(2)–N(2)–C(3)	115,3(2)	116,1(2)	115,5(2)
C(1)–N(3)–C(4)	117,1(2)	120,1(2)	119,8(2)
C(1)–N(3)–C(5)	124,1(2)	124,5(2)	123,6(2)
C(4)–N(3)–C(5)	115,1(2)	115,1(2)	116,0(2)
H(1)–O(5)–C(1)–N(2)		43(2)	–37(2)
C(2)–N(2)–C(1)–O(5)	–6,7(3)	18,5(3)	–26,3(3)
C(3)–N(2)–C(1)–O(5)	150,1(2)	–151,2(2)	156,7(2)
C(4)–N(3)–C(1)–O(5)	–10,5(3)	17,9(3)	–19,5(3)
C(5)–N(3)–C(1)–O(5)	146,4(2)	–156,7(2)	150,8(2)
C(2)–N(2)–C(1)–N(3)	173,5(2)	–159,4(2)	153,2(2)
C(3)–N(2)–C(1)–N(3)	–29,7(3)	30,9(3)	–23,8(3)
C(4)–N(3)–C(1)–N(2)	169,4(2)	–164,1(2)	161,0(2)
C(5)–N(3)–C(1)–N(2)	–33,8(3)	21,3(3)	–28,7(3)

^a Rechte Spalte gilt für die strichnummelierte Formeleinheit.

dem Neutralmolekül sind in den Kationen die C–O-Bindungen von 124 auf 131 pm gedehnt, die C–N-Bindungen von 136 auf 133 pm verkürzt und die N–C–N-Winkel von 118 auf 124° aufgeweitet, insgesamt ein zuverlässiger Indikator für die *O*-Protonierung von Harnstoffgerüsten [25]. Die Pyramidalisierung der NC₃-Gruppen ist in den Kationen deutlich geringer als in den TMU-Molekülen (Abstände der N-Atome von den C₃-Ebenen: 2–7 pm).

Die Kristallstrukturen

Vorbemerkungen

Zur Bewertung kurzer intermolekularer Atomabstände wurden die konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien *R* [26] und, dem Modell der polaren Abflachung [10] folgend, für die schwereren Halogenatome die fallweise adäquateren polaren Kleinradien *r* [27] herangezogen (isotrope Radien: C 170, N 155, O 152, F 147, Cl 175, Br 185, I 198 pm, H 120 pm [26a] bzw. 110 pm [26b]; polare Kleinradien: Cl 158, Br 154, I 176 pm). Für alle Kontakte mit CH-Gruppen (auch die in Tabelle 2) wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normiert. Bei Bedarf werden die Arylringe nach den Dekaden ihrer Atomnummern als R1 usw., ihre Mittelpunkte mit M1 usw. bezeichnet. Tabelle 5 fasst die in den fol-

Tabelle 5. Symmetrieeoperatoren für **2**–**6**.

2, 3, 4	5	6
A $x, y+1, z$	$-x+1, y-1/2, -z+1$	$x+1, y, z$
B $-x+1, -y+1, -z+1$	$x-1, y, z$	$x-1, y, z$
C $x+1, y, z$	$x-1, y-1, z$	$x, y, z+1$
D $-x+2, -y, -z+1$	$-x+2, y-1/2, -z+1$	$x, y, z-1$
E $-x+2, -y+1, -z+1$	$-x+1, y+1/2, -z$	$x, -y+3/2, z+1/2$
F $-x+1, -y+1, -z$	$x, y+1, z$	$x+1, -y+3/2, z+1/2$
G $-x+1, -y+2, -z$		$-x, -y+2, -z$
H $-x+2, -y+2, -z$		$x-1, y, z-1$
I $-x+2, -y+1, -z$		$-x+1, -y+2, -z+1$
J		$-x, -y+2, -z+1$

genden Abschnitten verwendeten Symmetrieeoperatoren zusammen.

(FAH)₂ · TMU (1)

Wie früher beschrieben [6a] sind in der Kristallstruktur von **1** die V-förmigen Formeleinheiten (Abb. 1) mit Hilfe von schwachen Wasserstoffbrücken C–H ··· O/F und eines π -Stapelmotivs R1/R3 zu Schichten verknüpft, zwischen denen weitere Kontakte des Typs C–H ··· O/F auftreten. Alle Modalitäten der Packung, einschließlich der gestreckten Konformation der FAH-Moleküle und der selektiv bevorzugten (2:1)-Zusammensetzung des Komplexes, sind offensichtlich darauf gerichtet, kurze Fluor-Sauerstoff-Kontakte zu vermeiden. Ein ähnliches „oxidophobes“ Verhalten von C–F-Gruppen tritt in den Strukturen von 4-Fluorbenzolsulfonamid [14d], FAH [15a], (FAH)₂ · Me₂SO [18b] und [(FAH)₂ · H₂O] · H₂O [6c] in Erscheinung und belegt das eingangs angesprochene Widerstreben des schwer polarisierbaren Fluoratoms, bindende Halogenbrücken zu Nukleophilen wie beispielsweise O=S-Gruppen auszubilden. In keiner der fraglichen Strukturen existieren intermolekulare Fluor-Sauerstoff-Kontakte mit $d(F \cdots O) \leq R_F + R_O = 299$ pm. Generell vorhanden sind hingegen (C–H ··· F)-Wasserstoffbrücken mit kurzen H ··· F-Abständen von 240–250 pm (vgl. $R_H + R_F = 257$ pm) sowie in den Strukturen von 4-Fluorbenzolsulfonamid, FAH und (FAH)₂ · Me₂SO sehr kurze Fluor-Fluor-Kontakte mit $d(F \cdots F) < 2R_F = 294$ pm.

CAH · TMU (2), BAH · TMU (3) und IAH · TMU (4)

Im Gegensatz zur Fluorverbindung **1** existiert in den isomorphen Strukturen der Cokristalle **2**–**4** je-

C–X … Y–Z	X	X … Y	Δ_1	Δ_2	C–X … Y	Z–Y … X
C(24)–X(2) … O(2 ^A)–S(1 ^A)	Cl	311,5(1)	–4,6	0,65	173,3(1)	107,4(1)
	Br	308,4(1)	–8,6	0,65	175,0(1)	107,2(1)
	I	312,2(2)	–11	–4,9	176,3(1)	107,8(1)
C(24)–X(2) … X(2 ^G)–C(24 ^G)	Cl	389,2(1)	11		86,1(1)	86,1(1)
	Br	408,4(1)	10		83,8(1)	83,8(1)
	I	441,0(1)	11		81,8(1)	81,8(1)
C(14)–X(1) … X(1 ^H)–C(14 ^H)	Cl	407,8(1)	17		157,3(1)	157,3(1)
	Br	390,0(1)	5,4		157,9(1)	157,9(1)
	I	387,2(1)	–2,3		156,5(1)	156,5(1)

Tabelle 6. Halogen-Sauerstoff-Wechselwirkungen und Halogen-Halogen-Kontakte in **2** (X = Cl), **3** (X = Br) und **4** (X = I) [Angaben in pm bzw. °, Symmetrioperatoren in Tabelle 5, zu Δ_1 und Δ_2 s. Text].

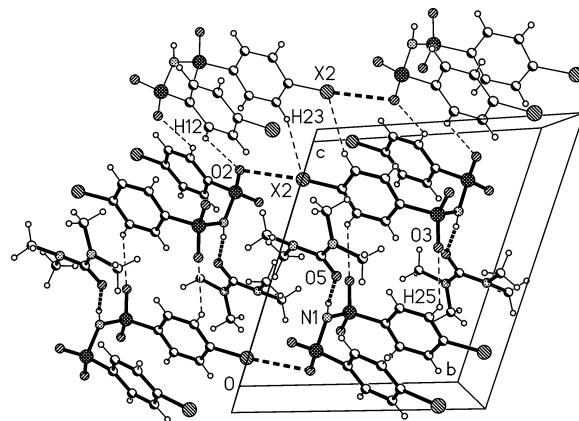


Abb. 5. Isomorphe Schichtstrukturen von **2–4** (Bild mit Datensatz von **3** erzeugt): Querschnitt durch eine vollständige und eine partiell wiedergegebene lamellare Schicht mit Blick in Richtung der Schichtdimension x.

weils ein kurzer intermolekularer Halogen-Sauerstoff-Kontakt. Diese Wechselwirkungen haben den Charakter von Halogenbrückenbindungen und nehmen deutlichen Einfluss auf die Packungsarchitektur. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, erzeugen die Kontakte der Halogenatome X(2) zu den synklinalen Sauerstoffatomen O(2) infinite Ketten von Disulfonylamin-Molekülen. Dieser Assoziationsmodus wird durch die gefaltete Molekülkonformation begünstigt, bei der sich alle Sauerstoffatome auf der einen und beide Arylreste auf der anderen Seite des S–N–S-Dreiecks befinden. Die Ketten verlaufen parallel zur y-Achse, pflanzen sich durch Translation fort und tragen als isotaktische Seitenarme die mit Hilfe starker Wasserstoffbrücken N–H … O=C verankerten TMU-Moleküle. Unter Verzahnung der Seitenarme ordnen sich je zwei antiparallele, über Inversionszentren in Beziehung stehende Catemere zu strangförmigen Doppelketten, aus deren Stapelung in x-Richtung schließlich lamellare Schichten parallel zur xy-Fläche hervorgehen. Ähnlich strukturierte Schichten, mit ungeladenen Sauerstoffbasen in der inneren Lamelle und konformativ gefalte-

ten Disulfonylamin-Molekülen als äußere Hüllen, finden sich in den Strukturen der (1 : 1)-Cokristalle von FAH mit Pyridin-N-oxid, CAH mit Dimethylformamid und BAH mit 1,3-Dimethylharnstoff [6b]. Allerdings sind dort die C–X-Bindungen annähernd senkrecht zur Schichtebene orientiert, mit der Konsequenz, dass auch die schwereren Halogenatome (Cl, Br) keine intermolekularen Kontakte zu O=S-Gruppen bilden können, sondern lediglich Zwischenschicht-Wechselwirkungen der Art C–H … X–C und C–X … X–C eingehen. Die unterschiedliche Orientierung der Disulfonylamin-Moleküle äußert sich auch in den kristallographischen Schichtdicken von $c = 1,2\text{--}1,3\text{ nm}$ für **2–4** gegenüber $1,6\text{--}1,8\text{ nm}$ für die drei Vergleichsstrukturen und für das Methyl-Analogon **5** (s. unten).

Die Abstands- und Winkelparameter der Halogenbrücken in **2–4** (Tabelle 6) entsprechen den Kriterien für bindende Wechselwirkungen der Art $X^{\delta+} \cdots O^{\delta-}$. Die Winkel an den Halogenatomen ($173\text{--}176^\circ$) weichen nur um einige Grad von der Linearität ab, wobei die Differenz mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogens geringer wird. Die Winkel an den Sauerstoffatomen ($107\text{--}108^\circ$) liegen in der Nähe des 120° -Erwartungswerts für ein sp^2 -hybridisiertes Nukleophil. Schließlich geht aus den prozentualen Abweichungen Δ_1 und Δ_2 der beobachteten Abstände $d(X \cdots O)$ von den Atomradien-Summen $R_X + R_O$ bzw. $r_X + R_O$ hervor, dass die I … O-Bindung *relativ* kürzer (stärker) ist als die chemisch und kristallographisch äquivalenten X … O-Bindungen der kleineren und weniger polarisierbaren Brom- und Chloratome.

Außer Halogenbrücken existieren zwischen den Formeleinheiten von **2–4** eine Reihe schwächer Wasserstoffbrücken der Art C–H … O=S und C–H … X–C (Tabelle 7), ferner ein inversionssymmetrisches π/π -Stapeldimer aromatischer Ringe (Tabelle 8) und zwei inversionssymmetrische Interhalogenkontakte (Tabelle 6); Wechselwirkungen mit den Symmetrioperatoren A–E befinden sich innerhalb der lamellaren Schichten, bei den übrigen handelt

Tabelle 7. Schwache Wasserstoffbrücken zwischen Formeleinheiten von **2** (jeweils erste Zeile), **3** (zweite Zeile) und **4** (dritte Zeile) [Angaben in pm bzw. $^{\circ}$, Symmetrioperatoren in Tabelle 5].

	C-H \cdots A	H \cdots A	C \cdots A	C-H \cdots A
<i>a</i>	C(25)-H(25) \cdots O(3 ^B)	252	322,9(2)	122
		254	330,8(2)	127
		260	348,9(3)	139
<i>b</i>	C(15)-H(15) \cdots O(4 ^C)	258	338,8(2)	131
		261	338,1(2)	128
		271	337,8(3)	120
<i>c</i>	C(2)-H(2B) \cdots O(3 ^C)	258	349,2(2)	142
		263	349,1(2)	136
		268	347,0(3)	129
<i>d</i>	C(3)-H(3C) \cdots O(1 ^D)	250	334,6(2)	135
		254	338,0(2)	134
		263	345,6(3)	133
<i>e</i>	C(5)-H(5A) \cdots O(1 ^D)	250	326,7(2)	127
		250	323,1(2)	124
		246	316,9(3)	122
<i>f</i>	C(3)-H(3B) \cdots X(1 ^E) ^a	293	374,5(2)	133
		303	381,3(2)	130
		330	405,4(2)	128
<i>g</i>	C(12)-H(12) \cdots O(2 ^F)	240	322,2(2)	131
		244	323,5(2)	129
		256	327,2(3)	123
<i>h</i>	C(23)-H(23) \cdots X(2 ^G) ^a	283	362,7(2)	130
		294	375,5(2)	132
		313	398,9(2)	137

^a Winkel H \cdots X-C für *f*: 92–96°, für *h*: 121–125°.

Tabelle 8. Inversionssymmetrisches π/π -Stapeldimer R1/R1^I in **2–4** (Angaben in pm bzw. $^{\circ}$, Erläuterung der Symbole im Text).

Nr.	d_{IC}	d_V	d_L	α^a
2	381,9	368,3	101,0	15,3
3	389,2	377,4	95,1	14,1
4	404,0	391,2	100,9	14,5

^a Aus $\sin \alpha = d_L/d_{IC}$.

es sich um Kontakte zwischen benachbarten Schichten. Abb. 5 zeigt die H-Brücken *a*, *g*, *h* und – bei $(y, z) \approx (0, 1)$ – den Kontakt X(2) \cdots X(2), Abb. 6 die H-Brücken *b*–*f* und das π/π -Stapeldimer, Abb. 7 eine Detaildarstellung des Stapeldimers und den Kontakt X(1) \cdots X(1). In Übereinstimmung mit der Regel maximaler Wasserstoffbrücken-Bildung [28] akzeptiert jedes Sulfonyl-Sauerstoffatom mindestens eine schwache H-Brücke; als Donoren wirken aromatische CH- und induktiv aktivierte Methylgruppen. Die Sequenzen C-H \cdots X-C (*f* und *h* in Tabelle 7) entsprechen mit $d(H \cdots X) < R_H + R_X + 20$ pm, $\theta_1(C - H \cdots X) > 120^{\circ}$ und $\theta_2(H \cdots X - C) \approx 90^{\circ}$ den akzeptierten Kriterien für bindende Wechselwirkungen des Typs $H^{\delta+} \cdots X^{\delta-}$. Das π/π -Stapeldimer zeigt mit Lateralverschiebungen d_L von ca. 100 pm

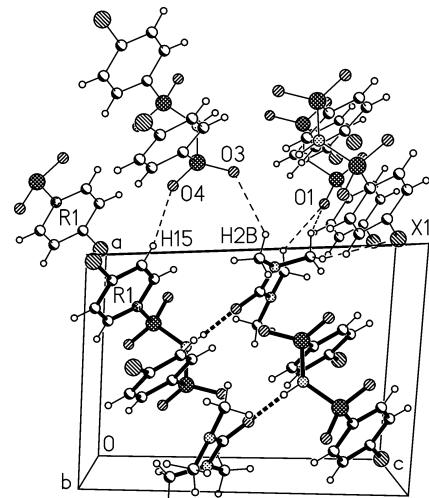


Abb. 6. Isomorphe Schichtstrukturen von **2–4** (Bild mit Datensatz von **3** erzeugt): Querschnitt durch eine lamellare Schicht mit Blick in Richtung der Schichtdimension *y*. Das Molekülfragment am linken Bildrand gehört zur Nachbarschicht.

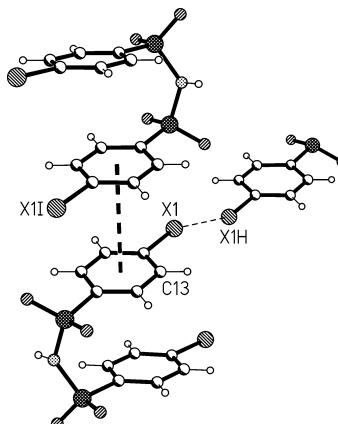


Abb. 7. Detailausschnitt aus den isomorphen Schichtstrukturen von **2–4** (Bild mit Datensatz von **3** erzeugt, Symmetrioperatoren in Tabelle 5): Inversionssymmetrisches π/π -Stapeldimer und ein inversionssymmetrischer Interhalogenkontakt, beide zwischen Nachbarschichten wirkend.

und Verschiebungswinkeln α von ca. 15° die für stabilisierende π/π -Wechselwirkungen günstige Parallelverschiebung der Ringe, liegt allerdings mit Ringzentren-Abständen $d_{IC} > 380$ pm und Vertikalabständen $d_V > 365$ pm an der oberen Abstandsgrenze für derartige Wechselwirkungen. Die beiden Interhalogenkontakte weisen jeweils gleiche Winkel an den X-Atomen auf und sind folglich als nichtbindende, durch dichte Packung herbeigeführte Kontakte des Typs I [12] einzustufen.

MAH · TMU (5)

Wegen annähernd gleicher Gruppenvolumina $V_{\text{Me}} \approx V_{\text{Cl}}$ [16] ist die Isomorphie von Methyl- mit den analogen Chlorverbindungen ein relativ häufig zu beobachtendes Phänomen („Chlor-Methyl-Austauschregel“ [17]). So ergab eine statistische Analyse für 1331 Paare von Methyl-/Chlor-Homologen aus der CSD einen Isomorphieanteil von rund 25 % [17c]. Wie erwähnt richtet sich 5 nicht nach der Chlor-Methyl-Austauschregel. Die Unterdrückung der in 2–4 wirksamen Halogenbrücken durch Austausch der Halogen- gegen Methylsubstituenten beeinflusst

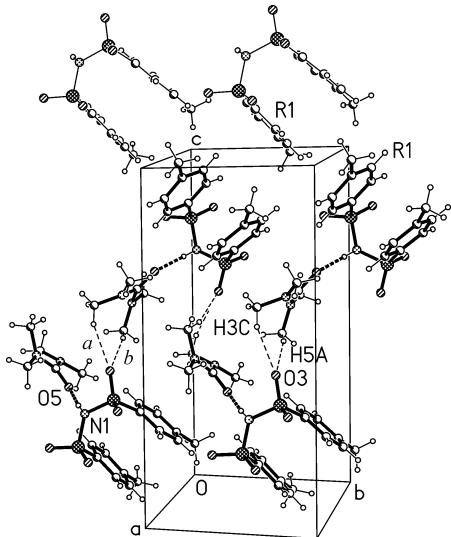


Abb. 8. Schichtstruktur von **5**: Querschnitt durch eine vollständige und eine partiell wiedergegebene lamellare Schicht mit Blick in Richtung der Schichtdimension x .

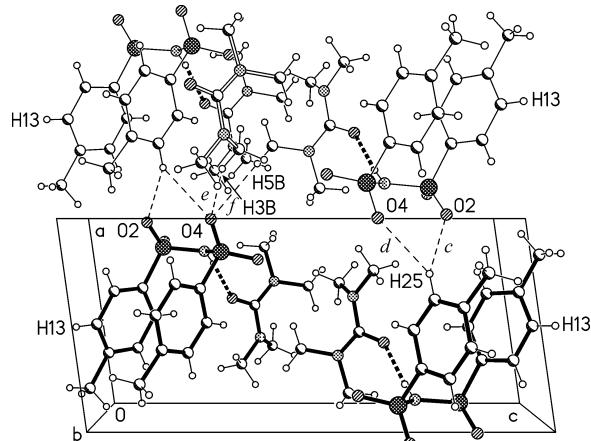


Abb. 9. Schichtstruktur von **5**: Querschnitt durch eine lamellare Schicht mit Blick in Richtung der Schichtdimension y .

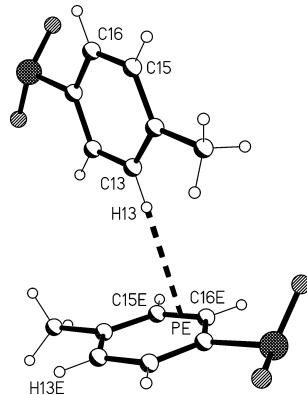


Abb. 10. Detailausschnitt aus der Schichtstruktur von 5: CH/ π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten (P = Mittelpunkt der Bindung C15–C16, Symmetriekoeffizienten in Tabelle 5).

die Kristallsymmetrie (Raumgruppenwechsel von $P\bar{1}$ zu $P2_1$) und Einzelheiten im Bereich der gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen, verhindert aber nicht die Bildung lamellarer Schichten mit TMU-Molekülen in der inneren Lamelle und konformativ gefalteten Disulfonylamin-Molekülen in den äußeren Domänen.

In der Packung von **5** beruht die Segregation der molekularen Komponenten nicht wie bei **2–4** auf Inversionszentren mit Fortpflanzung in y -Richtung (vgl. Abb. 5), sondern – wie in Abb. 8 dargestellt – auf 2_1 -Transformation der Formeleinheiten mit Fortpflanzung in y -Richtung. Die resultierenden Stränge stapeln sich in x -Richtung unter Bildung lamellarer Schichten parallel zur xy -Fläche (Abb. 9); der kristallographische Schicht-Wiederholungsabstand von $c = 1,7$ nm ist um 0,5 nm größer als der des Chlor-Homologs **2** (s. oben). Die p -ständigen Methylsubstituenten der Phenylringe befinden sich in den äußeren Randbereichen der Schichten und spielen keine spezielle Rolle bei der Packungsgestaltung. Hingegen treten die m -ständigen Wasserstoffatome H(13) in CH/π -Wechselwirkungen mit R1-Ringen der Nachbarschichten ein und geben Anlass zu einer *Herringbone*-Anordnung dieser Ringe in den Kontaktbereichen der Schichten [*Herringbone*-Muster in Abb. 8 dargestellt, Wasserstoffatome H(13) in Abb. 9 hervorgehoben]. Wie aus der Einzelwiedergabe in Abb. 10 und den geometrischen Daten in Tabelle 9 hervorgeht, gehört die CH/π -Wechselwirkung zu einem häufig beobachteten nichtzentrierten Typ, bei welchem die H-Brücke ungefähr auf den Mittelpunkt einer aromatischen C–C-Bindung gerichtet ist. Kurze Kontakte der Art C–H \cdots O=S zwischen

Tabelle 9. CH/π-Wechselwirkung R1/R1^E in **5** (Angaben in pm bzw. °).

H(13) ... C(15 ^E)	283	C(13)-H(13) ... C(15 ^E)	148
H(13) ... C(16 ^E)	285	C(13)-H(13) ... C(16 ^E)	166
H(13) ... P ^E	276	C(13)-H(13) ... P ^E	160
H(13) ... M1 ^E	282	C(13)-H(13) ... M1 ^E	163
C(13) ... C(15 ^E)	379,5(3)	H(13) ... P ^E -C(15 ^E)	89
C(13) ... C(16 ^E)	390,2(3)	H(13) ... P ^E -C(16 ^E)	91
C(13) ... P ^E	379	Kippwinkel C(13)-H(13)/R1 ^E	15,6
C(13) ... M1 ^E	387	Kippwinkel H(13) ... P ^E /R1 ^E	9,1
		Interplanarwinkel R1/R1 ^E	88,2(1)

Tabelle 10. Schwache Wasserstoffbrücken zwischen Formeleinheiten von **5** (Angaben in pm bzw. °, Symmetrierooperatoren in Tabelle 5).

C-H ... O	H ... O	C ... O	C-H ... O
a C(3)-H(3C) ... O(3 ^A)	240	342,4(3)	158
b C(5)-H(5A) ... O(3 ^A)	278	382,2(3)	163
c C(25)-H(25) ... O(2 ^B) ^a	252	349,6(2)	149
d C(25)-H(25) ... O(4 ^B) ^a	251	339,3(2)	138
e C(3)-H(3B) ... O(4 ^C)	245	341,6(2)	149
f C(5)-H(5B) ... O(4 ^D)	279	386,6(3)	176

^a Komponenten einer Dreizentrenbrücke, Winkelsumme an H(25): 359°.

schen Formeleinheiten treten nur innerhalb der Schichten auf [Tabelle 10: *a* und *b* in den 2_1 -symmetrischen Strängen (Abb. 8), *c*–*f* zwischen benachbarten Strängen (Abb. 9)]. Da O(1) keine kurzen Kontakte zu CH-Gruppen eingeht, ist die Regel maximaler Wasserstoffbrücken-Bildung im vorliegenden Fall weniger gut erfüllt als in den Strukturen von **2**–**4**; kürzester Kontakt der fraglichen Art ist C(22)-H(22) ... O(1^F) mit *d*(H ... O) = 289 pm und θ (C-H ... O) = 122°.

TMUH⁺NA[–] (**6**)

Bei etwa 9 % aller Strukturen in der CSD besteht die kristallographische asymmetrische Einheit aus mehr als einer Formeleinheit ($Z' > 1$). Nach aktueller Auffassung [29] könnte es sich dabei um kinetische Formen (Zwischenstufen der Kristallisationsreaktion) handeln, die abgefangen wurden, bevor die Moleküle ihre endgültigen Lagen erreicht haben, oder – in anderen Fällen – um Packungskompromisse zwischen verschiedenen Arten von rivalisierenden intermolekularen Wechselwirkungen. Zur letzteren Kategorie scheint die ionische Verbindung **6** zu gehören, die mit $Z' = 2$ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert.

Das bemerkenswerteste Strukturfragment besteht aus zwei unabhängigen NA[–]-Ionen, die sich mit gestreckten Konformationen längsseits zusammenfügen

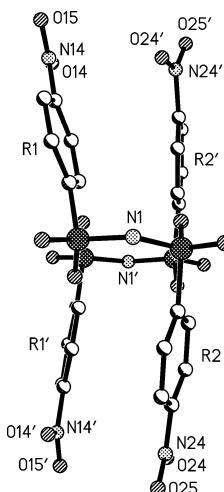


Abb. 11. Detailausschnitt aus der Kristallstruktur des Uronium-Salzes **6** (CH-Gruppen ohne H-Atome): Dimer aus zwei unabhängigen NA[–]-Ionen mit Blick ungefähr in Richtung des Vektors N1 ... N1'.

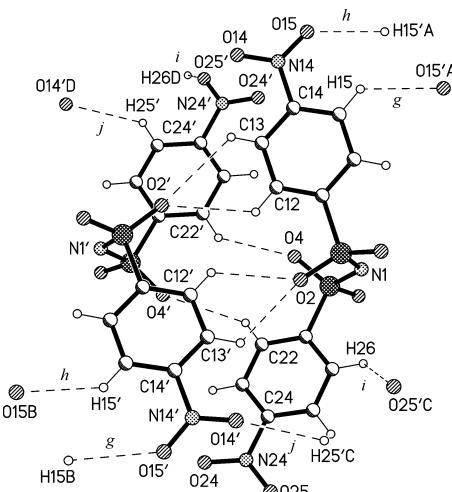


Abb. 12. Detailausschnitt aus der Kristallstruktur des Uronium-Salzes **6**: Dimer aus zwei unabhängigen NA[–]-Ionen mit Blick senkrecht zum Vektor N1 ... N1'. Gestrichelte Linien kennzeichnen kurze Kontakte C-H ... O=S innerhalb des Dimers und C-H ... O_{nitro} zu benachbarten, durch *x*- und *z*-Translation erzeugten Dimeren (Symmetrierooperatoren in Tabelle 5).

(Abb. 11 und 12). Die Komponenten der Dimeren zeigen jeweils die gleiche chirale Konfiguration, während die an N(1) und N(1') über Wasserstoffbrücken O-H ... N gebundenen TMUH⁺-Ionen – siehe Abb. 4 – entgegengesetzte Chiralität aufweisen (zu erkennen an den Vorzeichen der Torsionswinkel O/C–S–N–S in Tabelle 3 und C–N–C–O/N in Tabelle 4). Dementsprechend wurden mit dem

Programm PLATON [30] keine Hinweise auf eine höhere Pseudosymmetrie der Zelle erhalten, obwohl das $(\text{NA}^-)_2$ -Assoziat augenscheinlich lokale 222-Pseudosymmetrie (Punktgruppe D_2) mit drei orthogonalen Drehachsen durch den Mittelpunkt des Vektors $\text{N}(1) \cdots \text{N}(1')$ erkennen lässt. Zur internen Stabilisierung des Dimers dienen dipolare Wechselwirkungen zwischen den paarweise gestapelten Nitrogruppen [31, 32] und drei Paare von reziprok wirkenden Wasserstoffbrücken des Typs $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$ (Tabelle 11: *a*–*f*). Effektive π/π -Wechselwirkungen zwischen den Ringen der Paare $\text{R}1/\text{R}2'$ und $\text{R}2/\text{R}1'$ können angesichts der großen Lateralverschiebungen ausgeschlossen werden [Ringzentren-Abstände: $d(\text{M}1 \cdots \text{M}2') = 528 \text{ pm}$, $d(\text{M}2 \cdots \text{M}1') = 477 \text{ pm}$; Interplanarwinkel: $\varphi(\text{R}1/\text{R}2') = 17,3(1)^\circ$, $\varphi(\text{R}2/\text{R}1') = 20,6(1)^\circ$]. Auf Einzelheiten der Nitro-Nitro-Wechselwirkungen wird weiter unten eingegangen.

In der Ionenpackung ist jedes $(\text{NA}^-)_2$ -Dimer über vier reziprok auftretende Wasserstoffbrücken des Typs $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ mit vier benachbarten, durch $\pm x$ - bzw. $\pm z$ -Translation erzeugten Dimeren verknüpft. Die betreffenden Kontakte sind in Abb. 12 durch Einfügung symmetrisch transformierter Fragmente angedeutet, die zugehörigen Abstands- und Winkelparameter finden sich in Tabelle 11 unter *g*–*j*. Es entstehen wabenförmige Schichten parallel zur xz -Fläche, von denen eine in Abb. 13 mit Blick senkrecht zur Schichtebene wiedergegeben ist. Durch jede Elementarzelle verlaufen vier derartige Schichten (Abb. 14, links). Die TMUH^+ -Ionen sind in Hohlräumen zwischen den $(\text{NA}^-)_2$ -Schichten eingelagert (Abb. 14, rechts), wobei die normal nummerierten Kationen bei $y \approx 1/4$ und $3/4$ anzutreffen sind und dort jeweils durch Gleitspiegelung miteinander in Beziehung stehen, während sich die strichnummerierten bei $y \approx 1/2$ um Inversionszentren gruppieren. Zwischen gleitgespiegelten $(\text{NA}^-)_2$ -Assoziaten aus benachbarten Translationsschichten existiert ein relativ gut ausgebildetes π/π -Stapeldimer $\text{R}2/\text{R}2'^E$ mit einem Interplanarwinkel von $12,8(3)^\circ$, dem Ringzentren-Abstand $373,8 \text{ pm}$ und den Vertikalabständen $d(\text{M}2 \cdots \text{R}2'^E) = 345,0 \text{ pm}$ bzw. $d(\text{M}2'^E \cdots \text{R}2) = 368,2 \text{ pm}$. In Abb. 14 ist dieses Motiv bei $y \approx 1/4$, $3/4$ und $z \approx 1/4$, $3/4$ zu lokalisieren. Obwohl alle Phenylringe in der Packung annähernd parallel zueinander orientiert sind, treten außer diesem Stapelmotiv keine weiteren π/π -Wechselwirkungen auf. Zwischen Kationen und Anionen findet sich eine größere Zahl von zum Teil recht kurzen und/oder großwinkeligen Wasserstoffbrücken der Art $\text{C}_{\text{me}}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$

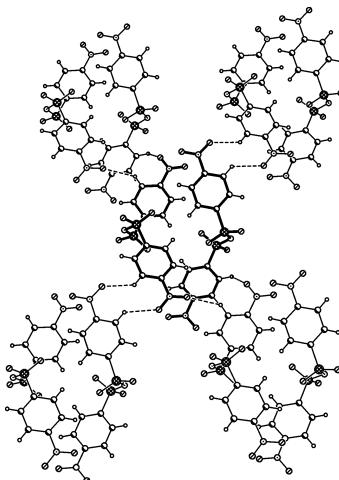


Abb. 13. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Uronium-Salzes **6**: Senkrechter Blick auf eine durch Translation erzeugte Schicht von NA^- -Dimeren (x -Achse von links unten nach rechts oben, z -Achse von links oben nach rechts unten). Gestrichelte Linien kennzeichnen kurze Interdimer-Kontakte $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{nitro}}$ (vgl. Abb. 12).

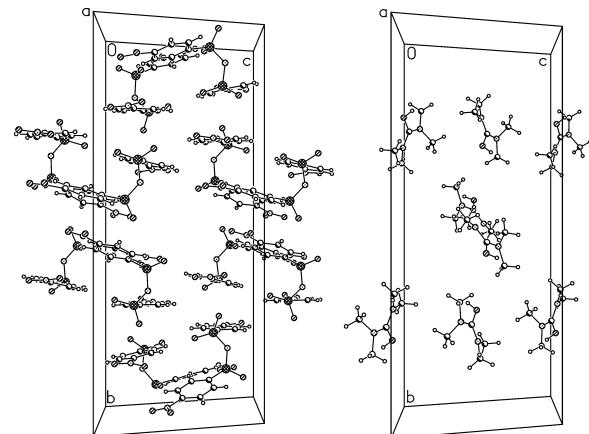


Abb. 14. Kristallstruktur des Uronium-Salzes **6**: Links Anionen-Teilstruktur (Querschnitt durch vier der in Abb. 13 dargestellten Schichten), rechts Kationen-Teilstruktur (normal nummerierte Kationen bei $y \approx 1/4$ und $3/4$, strichnummernierte Kationen bei $y \approx 1/2$).

(Tabelle 11: *k*–*r*), aber bemerkenswerterweise nur ein einziger als relevant anzusehender Kontakt des Typs $\text{C}_{\text{me}}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$ (Tabelle 11: *s*).

Wie erwähnt existieren zwischen den Komponenten des $(\text{NA}^-)_2$ -Assoziats dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen, die im Folgenden als Motive I und II bezeichnet werden (Einzelheiten in Abb. 15, Abstands- und Winkelparameter in den Tabellen 12 und 13). Während Motiv I nahezu ideale zweizählige

Tabelle 11. Schwache Wasserstoffbrücken zwischen Formeleinheiten von **6** (Angaben in pm bzw. $^{\circ}$, Symmetriegeroperatoren in Tabelle 5).

	C–H \cdots O	H \cdots O	C \cdots O	C–H \cdots O
<i>a</i>	C(12)–H(12) \cdots O(2')	269	340,6(2)	123
<i>b</i>	C(13)–H(13) \cdots O(2')	284	346,8(2)	117
<i>c</i>	C(22)–H(22) \cdots O(4')	260	340,9(2)	131
<i>d</i>	C(12')–H(12') \cdots O(2)	254	319,6(2)	118
<i>e</i>	C(13')–H(13') \cdots O(2)	248	316,4(2)	120
<i>f</i>	C(22')–H(22') \cdots O(4)	234	318,9(2)	134
<i>g</i>	C(15)–H(15) \cdots O(15 ^A)	261	332,9(2)	124
<i>h</i>	C(15')–H(15') \cdots O(15 ^B)	231	315,3(2)	134
<i>i</i>	C(26)–H(26) \cdots O(25 ^C)	285	337,8(3)	111
<i>j</i>	C(25')–H(25') \cdots O(14 ^D)	243	320,7(2)	128
<i>k</i>	C(2)–H(2B) \cdots O(24 ^A) ^a	260	352,1(3)	143
<i>l</i>	C(2)–H(2B) \cdots O(25 ^A) ^a	252	354,3(3)	158
<i>m</i>	C(5)–H(5A) \cdots O(24 ^E)	274	351,9(3)	129
<i>n</i>	C(5)–H(5B) \cdots O(15 ^F)	254	356,4(3)	157
<i>o</i>	C(2')–H(2B') \cdots O(24 ^B) ^b	282	366,5(3)	135
<i>p</i>	C(2')–H(2B') \cdots O(25 ^B) ^b	265	373,3(3)	178
<i>q</i>	C(3')–H(3C') \cdots O(15 ^B)	236	340,1(3)	162
<i>r</i>	C(5')–H(5C') \cdots O(14 ^G)	247	324,0(3)	127
<i>s</i>	C(5')–H(5B') \cdots O(1 ^H)	245	316,7(3)	122

^{a,b} Komponenten von Dreizentrenbrücken; Winkelsumme an H(2B): 351 $^{\circ}$, an H(2B'): 360 $^{\circ}$.

Tabelle 12. Dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen in der Struktur von **6**: Bindungslängen und -winkel der trigonalen Pyramiden (Angaben in pm bzw. $^{\circ}$).

I: O ₂ N(24)/O ₂ N(14')	II: O ₂ N(14)/O ₂ N(24')
$\varphi(\text{NO}_2/\text{NO}_2)$	8,4(1)
N(24) \cdots N(14')	346,6(2)
O(14') \cdots N(24)	334,7(3)
O(14') \cdots C(24)	363,6(3)
O(14') \cdots O(24)	359,2(3)
O(14') \cdots O(25)	353,6(2)
O(14') \cdots N(24–C(24))	89,1(1)
O(14') \cdots N(24)–O(24)	91,3(1)
O(14') \cdots N(24)–O(25)	88,6(1)
O(24) \cdots N(14')	327,6(2)
O(24) \cdots C(14')	374,2(3)
O(24) \cdots O(14')	359,2(3)
O(24) \cdots O(15')	326,4(2)
O(24) \cdots N(14')–C(14')	96,4(1)
O(24) \cdots N(14')–O(14')	94,7(1)
O(24) \cdots N(14')–O(15')	78,8(1)
$\varphi(\text{NO}_2/\text{NO}_2)$	23,0(2)
N(14) \cdots N(24')	413,6(2)
O(24') \cdots N(14)	334,4(2)
O(24') \cdots C(14)	363,5(2)
O(24') \cdots O(14)	328,1(2)
O(24') \cdots O(15)	383,1(2)
O(24') \cdots N(14)–C(14)	89,2(1)
O(24') \cdots O(14)–O(14)	76,5(1)
O(24') \cdots N(14)–O(15)	104,2(1)
O(14) \cdots N(24')	372,8(3)
O(14) \cdots C(24')	421,4(3)
O(14) \cdots O(24')	328,1(3)
O(14) \cdots O(25')	431,4(3)
O(14) \cdots N(24')–C(24')	98,9(1)
O(14) \cdots N(24')–O(24')	59,6(1)
O(14) \cdots N(24')–O(25')	110,6(1)

Symmetrie aufweist, weicht Motiv II erheblich davon ab. Als denkbare Erklärung für diese Diskrepanz kann angenommen werden, dass die simultane Symmetrisierung beider Motive wegen sterischer oder konformativer Widerstände nicht möglich ist. Ungeachtet dessen zeigt jedes Motiv zwei annähernd antiparallele N–O-Dipole, von deren Sauerstoffatomen die planaren Konfigurationen der Stickstoffatome zu trigonalen Pyramiden ergänzt werden (Tabelle 12). Die resultierenden (N–O \cdots)₂-Vierringe sind nahezu planar

Tabelle 13. Dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen in der Struktur von **6**: Abstands- und Winkelparameter der (N–O \cdots)₂-Vierringe (Angaben in pm bzw. $^{\circ}$, τ = Torsionswinkel um die Bindungen X–Y).

W–X–Y–Z	X–Y	W–X–Y	τ
O(24) \cdots N(14')–O(14') \cdots N(24)	123,0(2)	94,7(1)	3,4(1)
N(14')–O(14') \cdots N(24)–O(24)	334,7(3)	85,1(1)	-9,0(2)
O(14') \cdots N(24)–O(24) \cdots N(14')	122,9(2)	91,3(1)	3,4(1)
N(24)–O(24) \cdots N(14')–O(14')	327,6(2)	88,4(1)	-9,2(2)
O(14) \cdots N(24')–O(24') \cdots N(14)	123,2(2)	59,6(1)	4,8(1)
N(24')–O(24') \cdots N(14)–O(14)	334,4(2)	122,4(1)	-13,1(2)
O(24') \cdots N(14)–O(14) \cdots N(24')	122,6(2)	76,5(1)	3,7(1)
N(14)–O(14) \cdots N(24')–O(24')	372,8(3)	100,8(1)	-11,4(2)

Tabelle 14. Ergebnisse einer CSD-Recherche nach dipolaren Nitro-Nitro-Wechselwirkungen mit (N–O \cdots)₂-Vierringbildung [θ_i = Ringinnenwinkel ($i = 1$ –4), N_{Frag} = Fragmenttreffer, N_{Ref} = Strukturtreffer (Refcodes)].

θ_i	$d(\text{N} \cdots \text{O})$	N_{Frag}	N_{Ref}	$N_{\text{Ref}} (Z' \geq 2)$
80–100 $^{\circ}$	≤ 350 pm	1043	962	116 (12,1 %)
	≤ 335 pm	846	793	93 (11,7 %)
	≤ 317 pm	528	503	55 (10,9 %)
	≤ 307 pm ^a	300	290	26 (9,0 %)
85–95 $^{\circ}$	≤ 350 pm	449	434	47 (10,8 %)
	≤ 335 pm	370	359	41 (11,4 %)
	≤ 317 pm	228	221	22 (10,0 %)
	≤ 307 pm ^a	124	121	8 (6,6 %)

^a Summe der Van-der-Waals-Radien ($R_N + R_O$).

(mittlere Abweichung der Ringatome von ihrer besten Ebene: 4,9 pm für I und 5,9 pm für II; vgl. auch die Ringtorsionen in Tabelle 13). Da dipolare Wechselwirkungen generell nur auf kurze Distanz wirksam sind, ist das Auftreten dieser auffällig gerichteten Anordnungen insofern überraschend, als die Radiensumme $R_N + R_O = 307$ pm von den beiden N \cdots O-Abständen in I sowie dem kürzeren in II um 20–30 pm und von dem längeren in II sogar um ca. 70 pm überschritten wird. Um sicherzugehen, dass es sich nicht etwa um einen singulären Packungszufall ohne allgemeinere Bedeutung handelt, haben wir nach chemisch und topologisch vergleichbaren Fragmenten in der CSD gesucht (Version 5.29 vom November 2007; 423752 Strukturen, davon 11358 mit mindestens einer C–NO₂-Gruppe). Dabei wurden viele Beispiele gefunden, bei denen die Ringinnenwinkel sich 90 $^{\circ}$ annähern und die N \cdots O-Abstände deutlich kleiner, aber auch erheblich größer als die Radiensumme $R_N + R_O$ sein können (Tabelle 14). Ferner nimmt bei den Strukturtreffern (Refcodes) der Anteil von ($Z' \geq 2$)-Strukturen signifikant zu, wenn man N \cdots O-Abstände oberhalb der Van-der-Waals-Schwelle zulässt. Demnach scheint unter „frustrierenden“ Packungsbedingungen die relativ hohe Bildungstendenz des (N–O \cdots)₂-Vierring-

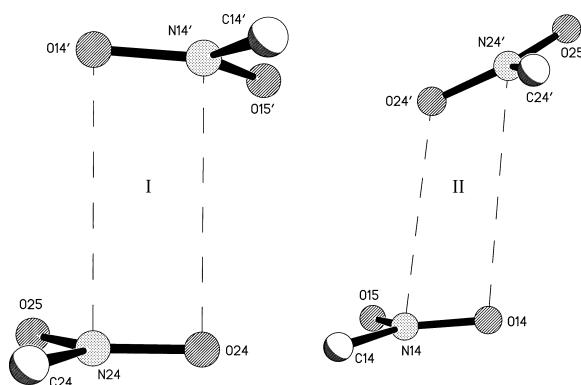


Abb. 15. Detailausschnitte aus der Kristallstruktur des Uronium-Salzes **6**: Dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen im NA^+ -Dimer (vgl. Abb. 11 und 12).

motivs in einer Anordnung mit hohem Z' -Wert in gewissen Fällen besser befriedigt zu werden als in einer ($Z' = 1$)-Struktur.

Zusammenfassend ergibt sich das folgende Bild: Die ($Z' = 2$)-Struktur von **6** besteht aus Kation-Anion-Paaren mit einer starken Wasserstoffbrücke als interionische Verknüpfung. Weitere starke H-Brücken sind nicht vorhanden. Als gerichtete Bindungen zwischen den Ionenpaaren treten zunächst dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen auf, die zu Dimeren von Ionenpaaren führen, die weiterhin über schwache Wasserstoffbrücken C-H \cdots O und π/π -Wechselwirkungen aromatischer Ringe miteinander verknüpft sind. Demnach handelt es sich um drei rivalisierende Arten von schwachen Effekten mit vergleichbaren energetischen Beiträgen zur Kristallenergie (jeweils in der Größenordnung von -10 kJ mol^{-1} [31b, 32–34]). In allen drei Fällen sind Unzulänglichkeiten zu verzeichnen, die einen weichen Packungskompromiss signalisieren. Die CSD-Recherche belegt, dass die Nitro-Nitro-Wechselwirkungen ganz erheblich von optimaler Topologie abweichen. Obwohl Sulfonyl-Sauerstoffatome signifikant stärkere Wasserstoffbrückenakzeptoren sind als Nitro-Sauerstoffatome [35, 36], akzeptiert jede der acht unabhängigen N-O-Gruppen mindestens eine Wasserstoffbrücke, wohingegen drei von acht unabhängigen S=O-Gruppen leer ausgehen; außerdem weist die Hälfte der als Wasserstoffbrücken eingestuften (C-H \cdots O)-Kontakte ungünstig kleine Winkel unterhalb von 130° auf (Tabelle 11). Schließlich wird, trotz des hohen Angebots von acht unabhängigen Ringseiten, nur ein einziges π/π -Stapelmotiv mit akzeptabler Topologie gebildet.

Experimenteller Teil

Bildung der Cokristalle

Allgemeines Verfahren: Eine Suspension von 1,0 g des Di(arensulfonyl)amins [37] in 20 mL Dichlormethan wurde mit der äquimolaren Menge TMU versetzt und die Mischung 2 h bei R. T. gerührt, wobei Solubilisierung des Disulfonylamins eintrat; letzte ungelöste Anteile wurden gegebenenfalls abfiltriert. Nach Zusatz von Petrolether (**2** und **3**: 15 mL, **4**: 2 mL, **5**: 4 mL, **6**: 10 mL) wurden die Lösungen ca. 24 h bei -20°C zur Kristallisation belassen. Eingesetzte Massen/Stoffmengen (g/mmol) für **2**: CAH 1,0/2,7, TMU 0,31/2,7, für **3**: BAH 1,0/2,2, TMU 0,26/2,2, für **4**: IAH 1,0/1,8, TMU 0,21/1,8, für **5**: MAH 1,0/3,1, TMU 0,36/3,1, für **6**: NAH 1,0/2,6, TMU 0,30/2,6. Nicht optimierte Ausbeuten: 50–70 %.

2: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (482,4): ber. C 42,33, H 4,39, N 8,71, S 13,30; gef. C 42,43, H 4,50, N 8,71, S 13,33. – **3:** $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (571,3): ber. C 35,74, H 3,71, N 7,36, S 11,23; gef. C 35,76, H 3,75, N 7,28, S 11,61. – **4:** $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ (665,3): ber. C 30,69, H 3,18, N 6,32; gef. C 30,46, H 3,08, N 6,04. – **6:** $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}_2$ (503,5): ber. C 40,56, H 4,20, N 13,91, S 12,74; gef. C 40,43, H 4,10, N 13,90, S 12,84.

Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle wurden aus den Original-Kristallisaten entnommen. Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Intensitäten wurden auf einem Diffraktometer des Typs Bruker SMART 1000 CCD mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten auf der Grundlage von Multi-Scans (Programm SADABS). Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die Wasserstoffatome der NH-Gruppen bei **2–5** wurden frei, die der OH-Gruppen bei **6** frei mit Abstandsrestraints verfeinert, sonstige H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen. Die meisten Methyl-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen eindeutig identifiziert, Ausnahmen waren die Tolyl-Methylgruppen bei **5**, die als ideal ungeordnete Gruppen mit sechs halbbesetzten H-Lagen verfeinert wurden, sowie die Methyl-Wasserstoffatome an C(4') von Verbindung **6**, die nicht gut aufgelöst waren; in der Diskussion werden Kontakte zu diesen H-Atomen nicht berücksichtigt.

CCDC-691897 (**2**), -691898 (**3**), -691899 (**4**), -691900 (**5**) und -691901 (**6**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung über http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Teile der Untersuchungen (T. H.) wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert; S.R.P. erhielt finanzielle Unterstützung nach dem Erasmus-Programm.

- [1] CLXXXV. Mitt.: V. Lozano, M. Freytag, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 954–962.
- [2] Zur Berechnung der in Schema 1 angegebenen pK_a -Werte diente das Programm ACD/p K_a DB (Advanced Chemistry Development, Inc.).
- [3] A. Blaschette, P.G. Jones und Mitarbeiter, zahlreiche Veröffentlichungen in der Reihe „Polysulfonylamine“; außerdem einzelne verstreute Beiträge anderer Autoren.
- [4] Salze des Bis(trifluormethansulfonyl)amins finden praktische Anwendungen als ionische Flüssigkeiten und als Lewis-Säure-Katalysatoren; s. zum Beispiel die folgenden Veröffentlichungen und die dort zit. Literatur: a) A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621–5624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5485–5488; b) A. Babai, A.-V. Mudring, *Dalton Trans.* **2006**, 1828–1830.
- [5] a) O. Moers, I. Lange, K. Wijaya, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 1041–1051; b) K. Wijaya, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Acta Crystallogr.* **2001**, *C57*, 167–169; c) O. Moers, K. Wijaya, T. Hamann, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 1052–1062.
- [6] a) T. Hamann, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1152–1164; b) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1051–1065; c) C. Wölper, M. Kandula, T. Graumann, S. Hartwig, E. Blume, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 519–528.
- [7] a) K. Wijaya, D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 1219–1228; b) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 113–121.
- [8] C. Wölper, P.G. Jones, A. Blaschette, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Obwohl TMU bei 25 °C flüssig ist (Schmp. –1,2 °C), die Verbindungen **1–5** folglich auch als Solvate gelten können, bezeichnen wir diese Neutralmolekül-Addukte und das Uronium-Salz **6** einheitlich als Cokristalle. Dadurch soll zum Ausdruck kommen, dass es sich generell um Zweikomponenten-Kristalle handelt, die durch Cokristallisation der Komponenten aus Mischlösungen in einem Fremdsolvans (Dichlormethan) entstanden. Zur aktuellen Kontroverse um die Begriffe „Cokristall“, „Solvat“, „Pseudopolymorph“ und „Salz“ s. A. D. Bond, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, *9*, 833–834 und dort zit. Literatur.
- [10] a) J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3108–3116; b) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6202–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6227; dort zahlreiche Literaturverweise.
- [11] F. C. Pigge, V. R. Vangala, D. C. Swenson, *Chem. Commun.* **2006**, 2123–2126.
- [12] V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2353–2360.
- [13] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492–8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [14] Kristallstrukturvergleiche in halogenhomologen Reihen (ausgewählte Beispiele): a) 4-Halogenbenzaldehyde: D. Britton, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *24*, 553–556 und D. Britton, V. G. Young, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1359–1362; b) 4-Halogenacetophenone: D. Britton, W. W. Brennessel, *Acta Crystallogr.* **2004**, *C60*, o552–o556; c) 4-Halogenpyridinium-halogenide: M. Freytag, P.G. Jones, B. Ahrens, A. K. Fischer, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1137–1139; d) 4-Halogenbenzolsulfonamide: E.-M. Zerbe, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 125–138; e) 1,3,5-Tri(4-halogenbenzoyl)benzole: Lit. [11]; f) Tetra(4-halogenphenyl)porphyrine: S. Lipstman, S. Muniappan, I. Goldberg, *Acta Crystallogr.* **2007**, *C63*, m300–m303 (mit Hinweisen auf frühere Arbeiten); g) 2,4,6-Trihalogenmesitylene: E. Bosch, C. L. Barnes, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 299–302; h) 3,5-Dihalogen-4-hydroxybenzonitrile: D. Britton, *Acta Crystallogr.* **2006**, *B62*, 109–117.
- [15] a) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 645–658 und E.-M. Zerbe, M. Freytag, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1157–1166; b) O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2399–2408 und Lit. [6c]; c) C. Wölper, S. Roca Piñol, S. Durán Ibáñez, M. Freytag, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1506–1516.
- [16] H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 443–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 429–441.
- [17] a) G. R. Desiraju, J. A. R. P. Sarma, *Proc. Ind. Acad. Si. (Chem. Sci.)* **1986**, *96*, 599–605; b) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; c) J. van de Streek, S. Motherwell, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 694–696.
- [18] a) T. Hamann, *Dissertation*, Technische Universität

- Braunschweig, **1992**; b) A. Blaschette, T. Hamann, D. Henschel, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1945–1950.
- [19] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [20] Eine frühere Kristallstrukturbestimmung für **2** ist, ohne Hinterlegung in der CSD, in einer Dissertation [18a] dokumentiert. Um einen zuverlässigen Vergleich der intermolekularen Wechselwirkungen zu gewährleisten, wurde die Datensammlung für **2** unter den für **3–6** geltenden Bedingungen wiederholt (Tabelle 1). Die Ergebnisse der beiden Strukturverfeinerungen zeigen gute Übereinstimmung.
- [21] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [22] 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.
- [23] a) Einkristall-Röntgenbeugung bei $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$: C. S. Frampton, K. E. B. Parkes, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 3246–3248; b) Elektronenbeugung am Gas: L. Fernholz, S. Samdal, R. Seip, *J. Mol. Struct.* **1981**, *72*, 217–231; c) Ab-initio-Rechnungen: K. Tóth, P. Bopp, M. Peräkylä, T. A. Pakkanen, G. Jancsó, *J. Mol. Struct.* **1994**, *312*, 93–100.
- [24] CSD-Refcode GICDAX: C. L. Hill, D. A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M. M. Williamson, J. A. Schmidt, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5471–5479.
- [25] R. H. Blessing, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2776–2783.
- [26] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [27] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 274–279.
- [28] 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.
- [29] Auswahl neuerer Veröffentlichungen zum ($Z' > 1$)-Phänomen (dort weitere Literaturhinweise): a) J. W. Steed, *Cryst. Eng. Commun.* **2003**, *5*, 169–179; b) D. Das, R. Banerjee, R. Mondal, J. A. K. Howard, R. Boese, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2006**, 555–557; c) K. M. Anderson, K. Afarinkia, H.-W. Yu, A. E. Goeta, J. W. Steed, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2109–2113; d) K. M. Anderson, A. E. Goeta, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2006**, 2138–2140 und 2722; e) G. R. Desiraju, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, *9*, 91–92; f) K. M. Anderson, J. W. Steed, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, *9*, 328–330; g) N. J. Babu, A. Nangia, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, *9*, 980–983; h) A. Gavezzotti, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 389–398.
- [30] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht (Niederlande) **2002**; vgl. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [31] Dipolare Nitro-Nitro-Wechselwirkungen wurden hauptsächlich am Beispiel der Kristallstrukturen von *N,N*-Dipikrylamin und vier ionischen Derivaten dieser starken NH-Säure erkannt und quantifiziert: a) K. Woźniak, H. He, J. Klinowski, W. Jones, E. Grech, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13755–13765; b) J. A. Platts, S. T. Howard, K. Woźniak, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 479–485; c) K. Woźniak, *Pol. J. Chem.* **1997**, *71*, 779–791; d) K. Woźniak, P. R. Mallinson, C. C. Wilson, E. Hovestreydt, E. Grech, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6897–6903.
- [32] Zu Datenbank-Recherchen nach multipolaren Wechselwirkungen in chemischen und biologischen Strukturen (jedoch ohne Berücksichtigung von Nitro-Nitro-Wechselwirkungen) siehe R. Paulini, K. Müller, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1820–1839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1788–1805.
- [33] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573.
- [34] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250.
- [35] a) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; b) T. Steiner, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 103–106.
- [36] F. H. Allen, C. A. Baalhaus, J. P. M. Lommerse, P. R. Raithby, E. Sparr, *Acta Crystallogr.* **1997**, *B53*, 1017–1024.
- [37] Darstellung der Di(arensulfonyl)amine: A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Nägele, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 912–922, und dort zit. Literatur.