

Polysulfonylamine, CLXXXVII [1].

Strukturvielfalt in (Acetonitril)silber(I)-di(arenesulfonyl)amiden: Zwei Molekülkristalle mit $Z' = 1$, ein Ionenkristall mit $Z' = 2$ und zwei auf Halogenbrücken C–Br···O=S beruhende molekulare Polymorphe mit $Z' = 1$ beziehungsweise $Z' = 2$ in der gleichen Raumgruppe

Polysulfonylamines, CLXXXVII. Structural Diversity in (Acetonitrile)silver(I) Di(arenesulfonyl)-amides: Two Molecular $Z' = 1$ Crystals, an Ionic $Z' = 2$ Crystal, and Two Molecular Polymorphs Based upon C–Br···O=S Halogen Bonds and Featuring $Z' = 1$ or $Z' = 2$ in the Same Space Group

Christoph Wölper^a, Alejandra Rodríguez-Gimeno^a, Katherine Chulvi Iborra^a,
Helene Kuhn^a, Anne Kristin Lüttig^a, Sabrina Moll^a, Christin Most^a, Matthias Freytag^a,
Ina Dix^b, Peter G. Jones^a und Armand Blaschette^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen,
Germany

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

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 952–968; received June 3, 2009

Herrn Professor Reinhard Schmutzler zum 75. Geburtstag gewidmet

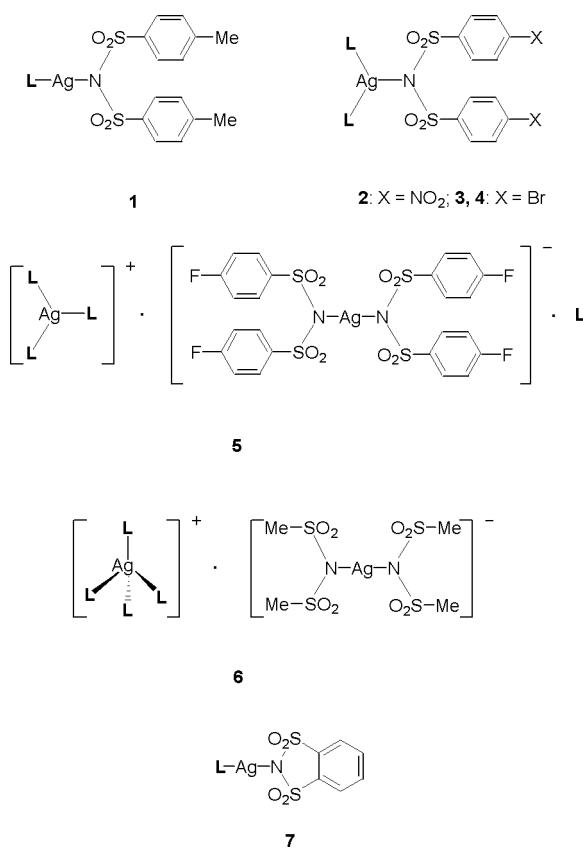
Crystallization of silver di(4-methylbenzenesulfonyl)amide [Ag(MA)], silver di(4-nitrobenzenesulfonyl)amide [Ag(NA)], silver di(4-bromobenzenesulfonyl)amide [Ag(BA)] or silver di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide [Ag(FA)] from acetonitrile solutions under slightly different conditions afforded single crystals of the following complexes, which were structurally authenticated by X-ray diffraction at low temperatures: (MeCN)Ag(MA) (**1**, triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z' = 1$), (MeCN)₂Ag(NA) (**2**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$), (MeCN)₂Ag(BA) (**3**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$), (MeCN)₂Ag(FA) (**4**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 2$), and [(MeCN)₃Ag][Ag(FA)₂]·MeCN (**5**, triclinic, $P\bar{1}$, $Z' = 1$). In each structure, the inner coordination sphere of silver is formed by the ligand nitrogen atoms, leading to a linear NAgN core for the molecular complex **1** and the complex anion of **5**, or to a trigonal planar AgN₃ core for the molecular complex **2**, the molecular polymorphs **3** and **4**, and the complex cation of **5**. The flexible di(arenesulfonyl)amide ligands adopt extended pseudo- C_2 symmetric conformations in **1**, **2** and **5**, but folded pseudo-mirror symmetric conformations in **3** and **4**. The molecules of **1** are associated into inversion-symmetric dimers *via* a short Ag···O contact; the dimers form stacks by translation along the *a* axis, causing the silver ions to segregate in zigzag chains. The arrangement of the molecules in **2** is controlled mainly by a centered C–H···Ph hydrogen bond, a dipolar nitro–nitro and a dipolar nitro–sulfonyl interaction, giving rise to layers oriented parallel to the *bc* plane. The packing motifs of polymorphs **3** and **4** are very similar. Both forms consist of layers in which the molecules act as 4-connecting nodes in a network based upon C–Br···O=S halogen bonds. In the $Z' = 1$ structure of **3**, the layers are generated by 2_1 screw axes and display one short and one long halogen bond, whereas in the $Z' = 2$ structure of **4**, the layers are realized by glide planes and are based on four independent halogen bonds that are all reasonably short. The packing of **5** exhibits alternating layers comprised of complex anions or of complex cations and acetonitrile solvent molecules, respectively. This $Z' = 2$ structure may be viewed as a kinetic polymorph of a more symmetric $Z' = 1$ crystal.

Key words: Acetonitrile, Halogen Bonding, Polymorphism, Silver, Sulfonamides

Einleitung

Eine Suche nach (Acetonitril)silber(I)-Komplexen in der Kristallstruktur-Datenbank CSD [2], Ver-

sion 5.29 vom November 2007, ergab nach Ausschluss von Redundanzen die bemerkenswert hohe Trefferquote von 222 Strukturen mit mindestens einem MeCN–Ag-Fragment. In den wenigsten

Schema 1. ($\mathbf{L} = \text{Me} - \text{C} \equiv \text{N}$).

Fällen handelt es sich um prototypische Einkernkomplexe ionischer oder molekularer Konstitution, wie beispielsweise $[\text{Ag}(\text{NCMe})_4]\text{X}$ mit $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ oder BF_4^- (CSD-Strukturcodes CETMOD01 [3a] bzw. FIXMIJ [3b]), $\text{F}(\text{CF}_3)_2\text{C}-\text{Ag}-\text{NCMe}$ (DUJXEL [3c]), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}-\text{NCMe}]\text{BF}_4$ (SUFVAQ [3d]) und die in Schema 1 gezeigte Verbindung 7 (WAKMAW [3e]). Hauptsächlich sind Komplexe mit großen organischen Brückenliganden beschrieben, in deren polymeren Gerüsten die Acetonitril-Liganden lediglich zur Vervollständigung der Koordinationsphäre um die Silberionen dienen. Außerdem liegen von den 222 Strukturen nicht weniger als 90 (40,5 %) als Homo- oder Heterosolvate vor, wobei Packungshohlräume mit nichtkoordinierenden Acetonitril-Molekülen besetzt sind und/oder durch Moleküle anderer, ähnlich häufig verwendeter Lösemittel [4] wie Wasser, Diethylether, Benzol, Dichlormethan u. a. ausgefüllt werden. Stichproben in der Originalliteratur bestätigen den aus der Recherche gewonnenen Eindruck, dass viele der fraglichen Verbindun-

gen, soweit es die $\text{MeCN}-\text{Ag}$ -Koordinationsfragmente betrifft, nicht durch planmäßige Synthesen erzeugt wurden, sondern ihre zufällige Bildung der Verwendung von Acetonitril als Solvens bzw. Mischsolvensor-Komponente bei dem einen oder anderen Synthese- oder Kristallisationsschritt verdanken.

Unser Interesse an Acetonitril-Silbersalz-Komplexen entwickelte sich im Verlauf von Untersuchungen über Di(organosulfonyl)amine der allgemeinen Konstitution $(\text{RSO}_2)_2\text{NH}$. Silber(I)-Salze dieser stark NH-aciden Verbindungen lassen sich auf einfache Weise durch Reaktion der Stammsäuren mit Silberoxid oder -nitrat in wässrigem Medium erzeugen [3e] und anschließend in doppelter Umsetzung mit reaktiven Metall- oder Nichtmetallhalogeniden – vorzugsweise in Acetonitril-Lösung – in ionische oder kovalente N -Substitutionsderivate der Disulfonylamine überführen [5]. Die zuvor erforderliche Befreiung der Silbersalze von Hydratwasser [6] und anhaftender Feuchtigkeit geschieht am besten, indem man die Rohprodukte aus heißem Acetonitril umlässt und die anfallenden kristallinen „Solvate“ $(\text{RSO}_2)_2\text{N}\text{Ag}\cdot n \text{ MeCN}$ bei 60°C im Vakuum desolvatisiert [3e]. In fünf Fällen, mit $\text{R} = \text{Me}$ bzw. $\text{R} = 4\text{-X-Phenyl}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), wurde aus den $^1\text{H-NMR}$ -Signalintensitäten in CD_3CN -Lösungen eine stöchiometrische Zusammensetzung der „Solvate“ von 1/2 ermittelt [3e, 7], für $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}\text{Ag}\cdot 2 \text{ MeCN}$ auch durch thermoanalytische Untersuchungen bestätigt [7].

Zur Klärung der Frage, ob echte Solvate mit nichtkoordinierendem Acetonitril, Komplexe mit koordinierendem Acetonitril oder Komplex-Solvate mit ambivalenter Funktion der MeCN-Moleküle vorliegen, müssen Röntgenstrukturbestimmungen herangezogen werden. Das war bisher nur für den aliphatischen Vertreter $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}\text{Ag}\cdot 2 \text{ MeCN}$ geschehen [3e], der sich als ionisches, doppeltkomplexes Tetrakis(acetonitril- N)silber(I)-bis[di(methansulfonyl)amido- N]argentat(I) herausstellte (6 in Schema 1, monoklin in $C2/c$, $Z' = 1/2$, CSD-Strukturcode WAKLUP). Jetzt haben wir fünf Strukturen aus der aromatischen Reihe ermittelt, über die im Folgenden berichtet wird (1–5 in Schema 1). Bei 1 handelt es sich um einen Neutralmolekül-Komplex mit von der Norm abweichender 1/1-Zusammensetzung, 2 und die Polymorphe 3 und 4 sind Neutralmolekül-Komplexe mit 1/2-Zusammensetzung, 5 ist ein ionischer Doppelkomplex, der sich vom 1/2-Komplex 6 insfern unterscheidet, als ein MeCN-Molekül der Koordinationssphäre des Komplexkations fernbleibt und als

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1–5**.

	1	2	3	4	5
Summenformel	$C_{16}H_{17}AgN_2O_4S_2$	$C_{16}H_{14}AgN_5O_8S_2$	$C_{16}H_{14}AgBr_2N_3O_4S_2$	$C_{16}H_{14}AgBr_2N_3O_4S_2$	$C_{32}H_{28}Ag_2F_4N_6O_8S_4$
M_f	473,31	576,31	644,11	644,11	1044,58
Kristallgröße [mm ³]	$0,15 \times 0,12 \times 0,06$	$0,20 \times 0,12 \times 0,08$	$0,37 \times 0,32 \times 0,12$	$0,40 \times 0,30 \times 0,13$	$0,38 \times 0,33 \times 0,08$
T [K]	100	100	133	133	133
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	877,68(6)	1286,73(3)	1034,50(10)	1853,2(3)	1526,02(18)
b [pm]	1075,80(8)	962,03(2)	1993,99(18)	1033,18(16)	1580,92(18)
c [pm]	1134,74(10)	1788,63(4)	1038,02(10)	2246,3(3)	1630,2(2)
α [°]	62,880(8)	90	90	90	90,236(4)
β [°]	69,223(8)	108,295(2)	94,335(4)	94,711(4)	90,167(4)
γ [°]	74,605(8)	90	90	90	102,921(4)
V [nm ³]	0,88466(12)	2,10218(8)	2,1351(3)	4,2863(11)	3,8333(8)
Z	2	4	4	8	4
D_{ber} [g cm ⁻³]	1,777	1,821	2,004	1,996	1,810
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	1,399	1,213	4,910	4,891	1,317
Durchlässigkeiten	0,92–0,82	1,00–0,93	0,59–0,38	0,43–0,28	0,90–0,74
$F(000)$ [e]	476	1152	1248	2496	2080
hkl -Bereich	$\pm 13, \pm 16, \pm 17$	$\pm 18, \pm 13, \pm 25$	$\pm 14, \pm 28, \pm 14$	$\pm 25, +14, +31$	$\pm 21, \pm 22, \pm 23$
$2\theta_{max}$ [°]	65	61	61	60	61
Gemessene Reflexe	43642	107941	44801	11979	74633
Unabhängige Reflexe	6457	6407	6494	11979	23318
R_{int}	0,038	0,043	0,027		0,040
Verfeinerte Parameter	229	284	255	510	1017
$R(F)$ [$F \geq 4\sigma(F)$] ^a	0,022	0,020	0,026	0,043	0,037
$wR(F^2)$ (alle Reflexe) ^a	0,053	0,044	0,063	0,090	0,100
$GoF(F^2)$ ^b	1,05	0,95	1,05	1,04	1,00
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [e nm ⁻³]	552/–423	426/–360	1342/–553	1058/–785	1167/–440

^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 $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$, a und b sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b $GoF = [\Sigma \{ w(F_o^2 - F_c^2)^2 \} / (n-p)]^{0,5}$, mit n Daten und p Parametern.

Interstitial-Solvans agiert. Die unerwartete strukturelle Vielfalt wird dadurch noch gesteigert, dass das Polymorph **4** und das Komplex-Solvat **5** mit jeweils zwei unabhängigen Formeleinheiten kristallisieren ($Z' = 2$). Die Ursachen dieser Erscheinung [8] werden uns ebenfalls beschäftigen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Substanzen

Die Synthesen der Silber-di(arensulfonyl)amide nach etablierten Verfahren [3e], umfangreiche Kristallzucht-Experimente (Eindiffusion von Flüssigkeiten geringer Polarität in Acetonitril-Lösungen der Silbersalze in Multi-Proberöhrchen-Serien) und die Tieftemperatur-Röntgenstrukturbestimmungen für **1–5** (Tabelle 1) erfolgten im Rahmen eines Projekts für fortgeschrittene Studierende. Die chemische und strukturelle Reproduzierbarkeit der fünf Komplexe wurde vorerst nicht überprüft. Auf Elementaranalysen musste wegen der thermischen Instabilität von Acetonitrilsilber-Komplexen [7] verzichtet werden.

Die Anionoliganden: Stereochemische Grundlagen

Di(arensulfonyl)amin-Moleküle (S–N *ca.* 165 pm, S–N–S *ca.* 125°) und Di(arensulfonyl)amid-Ionen (S–N *ca.* 160 pm, S–N–S *ca.* 120° bei gestreckter und *ca.* 125° bei gefalteter Konformation) sind flexible Spezies mit Rotationsfreiheitsgraden um die S–N- und die S–C-Bindungen [9]. Um Wiederholungen zu vermeiden, fassen wir die stereochemischen Grundlagen im Voraus zusammen: Drehungen um die zwei S–N-Bindungen führen zu einem Kontinuum von rotameren Formen des $(CSO_2)_2N$ -Gerüsts. In Kristallen eingefrorene Rotamere können wegen der starren Konfiguration der pseudotetraedrischen (C,O₂,N)S-Fragmente eindeutig durch Angabe der unabhängigen Torsionen $\tau_1(C-S-N-S')$ und $\tau_2(C'-S'-N-S)$ charakterisiert werden. In Kristallstrukturen treten zwei Arten von pseudo- oder idealsymmetrischen Formen viel häufiger in Erscheinung als asymmetrische Konforme. Die sterisch günstigere, gestreckte Konformation ist gekennzeichnet durch zweizählige Symmetrie des $(CSO_2)_2N$ -Gerüsts ($\tau_1 \approx \tau_2$, Drehachse auf der Hal-

Ag(1)–N(91)	209,5(1)	S(1)–N(1)	162,3(1)
Ag(1)–N(1)	213,9(1)	S(2)–N(1)	162,5(1)
Ag(1)···O(3)	281,8(1)	S(1)–N(1)–S(2)	123,0(1)
Ag(1)···O(1)	346,1(1)	O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	143,7(1)
Ag(1)···O(1 ^A)	279,4(1)	O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	14,2(1)
N(91)–Ag(1)–N(1)	172,7(1)	C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	–102,7(1)
N(91)–Ag(1)···O(3)	123,1(1)	O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	174,5(1)
N(91)–Ag(1)···O(1 ^A)	83,0(1)	O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	46,6(1)
N(1)–Ag(1)···O(3)	56,4(1)	C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	–71,7(1)
N(1)–Ag(1)···O(1 ^A)	103,8(1)	$\Delta\tau_{SN}$	31,4
O(3)···Ag(1)···O(1 ^A)	80,6(1)	C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	–159,1(1)
Ag(1)–N(91)–C(91)	160,5(1)	$\phi(R1/R2)$	64,6(1)
Ag(1)–N(1)–S(1)	125,3(1)	C(12)–C(11)–S(1)–O(1)	177,7(1)
Ag(1)–N(1)–S(2)	111,6(1)	C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	–10,2(1)
Ag(1)–N(1)–S(1)–O(1)	–40,2(1)		
Ag(1)–N(1)–S(2)–O(3)	–2,1(1)		

Tabelle 2. Komplex **1**: Ausgewählte Strukturdaten zur Koordination des Silberions und zur Konformation des Di(4-methylbenzolsulfonyl)amid-Liganden (Angaben in pm bzw. °; Symmetrieoperator A: $-x+1, -y+1, -z+2$).

bierenden des S–N–S-Winkels) und Verteilung der C-Atome auf verschiedene Seiten des S–N–S-Dreiecks (Pseudotorsion C–S···S'–C' antiperiplanar oder anti-
klinal). Die gefaltete Haarnadel-Form zeigt Spiegel-
symmetrie des $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gertüsts ($\tau_1 \approx -\tau_2$, Spie-
gelebene senkrecht zum S–N–S-Dreieck), gestapelte
Arylringe und Anordnung der C-Atome auf der glei-
chen Seite der S–N–S-Ebene (C–S···S'–C' synperi-
planar oder synklinal). Zur Veranschaulichung der beiden
Formen vergleiche man beispielsweise die Abbildun-
gen 1 und 5. Abweichungen von idealer C_{2v} - oder C_s -
Symmetrie lassen sich durch $\Delta\tau_{SN}$ = mittlere Diffe-
renz zwischen den absoluten Beträgen stereochemisch
äquivalenter (C/O–S–N–S')-Torsionen quantifizieren.
Bei den in Kristallen beobachteten Konformeren weist,
mit wenigen Ausnahmen, jede SO_2 -Gruppe eine syn-
klinale/synperiplanare und eine antiperiplanare/anti-
klinale S=O-Gruppe auf; die (ap/ac)-Sauerstoffatome
bilden die Endglieder einer W-förmigen Sequenz
O–S–N–S'–O' und führen in *N*-metallierten Deri-
vaten häufig zu einem kurzen 1,4-Sekundärkontakt
 $\text{O}^{\delta-}\cdots\text{M}^{\delta+}$, verbunden mit deutlicher Kontraktion
des zugehörigen M–N–S- und Aufweitung des angren-
zenden M–N–S'-Winkels. Hinsichtlich der Rotationen
um die S–C-Bindungen ist von Bedeutung, dass sich in
kristallinen Di(arensulfonyl)aminen/-amiden die Ebe-
nen der aromatischen Ringe vorwiegend ekliptisch zur
benachbarten S=O(sc/sp)-Bindung orientieren.

Vorbemerkungen zu den Strukturdiskussionen

In den Atomnummerierungsmustern für **1–5** tra-
gen die H-Atome die gleichen Nummern wie die ent-
sprechenden C-Atome, bei Methylgruppen unterschie-
den durch A, B, C. Die O(ap/ac)-Atome sind generell
mit ungeraden, die O(sc/sp)-Atome mit geraden Num-

mern bezeichnet. Für die Anionoliganden ($4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2)_2\text{N}^-$ werden die Abkürzungen MA (X = Me), NA (X = NO_2), BA (X = Br) bzw. FA (X = F) ver-
wendet. Phenylringe bezeichnen wir nach der Deka-
de ihrer Atomnummern als R1 usw., ihre Mittelpunkte
mit M1 usw., Ring-Interplanarwinkel mit $\phi(Rm/Rn)$.
Zur Bewertung kurzer intermolekularer Atomabstände
wurden die konventionellen isotropen Atomradien R
[10] und, dem Modell der polaren Abflachung [11]
folgend, für Brom auch der polare Kleinradius r [12]
herangezogen (isotrope Radien: Ag 172, C 170, N
155, O 152, F 147, Br 185 pm, H 120 pm [10a] bzw.
110 pm [10b]; polarer Kleinradius: Br 154 pm). Für alle
diskutierten Kontakte mit CH-Gruppen wurden die
C–H-Bindungslängen auf 108 pm normiert [13a]. Bei
der Suche nach gerichteten intermolekularen Wechsel-
wirkungen fanden die H-Atome ungeordneter Methyl-
gruppen (s. Experimenteller Teil) im Allgemeinen kei-
ne Berücksichtigung.

(Acetonitril-*N*)[di(4-methylbenzolsulfonyl)amido-*N*]- silber(I) (**1**)

Die Substanz **1** kristallisiert triklin in der zentrosym-
metrischen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Ein-
heit enthält eine Formeleinheit (Abb. 1). Ausgewählte
intra- und intermolekulare Strukturdaten sind in Tabel-
le 2 zusammengefasst.

Das Silberion bildet in erster Koordinationssphäre
eine annähernd lineare N–Ag–N-Sequenz mit den
Stickstoffatomen des MeCN-Moleküls und des kon-
formativ gestreckten MA[–]-Liganden (Winkel an Ag:
172,7°). Die Ag–N-Abstände von 209,5 pm zu MeCN
und 213,9 pm zu MA[–] sind kürzer als die entsprechen-
den Bindungslängen des heterocyclischen Analogons
7 (216,1 und 218,8 pm, Winkel an Ag: 174,3° [3e]).

C–H···O	H···O	C···O	C–H···O	Symmetrieroberation
<i>a</i> C(12)–H(12)···O(4) ^a	241	334,9(2)	145	<i>x, y, z</i>
<i>b</i> C(26)–H(26)···O(1)	239	345,3(2)	167	$-x + 1, -y + 1, -z + 2$
<i>c</i> C(1)–H(1 ^B)···O(3) ^b	263	342,7(2)	130	$-x + 2, -y + 1, -z + 2$
<i>d</i> C(1)–H(1 ^B)···O(4) ^b	260	344,0(2)	134	wie <i>c</i>
<i>e</i> C(27)–H(27 ^C)···O(3)	245	351,9(2)	172	$x - 1, y, z$
<i>f</i> C(12)–H(12)···O(4) ^a	269	339,1(2)	122	$-x + 2, -y + 1, -z + 1$
<i>g</i> C(13)–H(13)···O(4)	280	345,0(2)	119	wie <i>f</i>
<i>h</i> C(27)–H(27 ^A)···O(3)	277	350,4(2)	125	$-x + 1, -y, -z + 2$

Tabelle 3. Komplex **1**: Schwache intramolekulare Wasserstoffbrücken C–H···O (Abstände in pm, Winkel in °).

^a Winkelsumme an H(12): 355°; ^b Winkelsumme an H(1B): 321°.

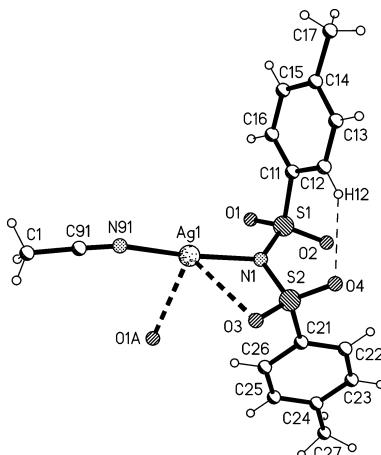


Abb. 1. Asymmetrische Einheit und vervollständigte Koordination des Silberions in der Kristallstruktur von **1**.

Der Winkel am Nitril-Stickstoffatom beträgt 160,5°, das Amid-Stickstoffatom zeigt eine winkelverzerrte trigonal-planare Koordination [Abstand von N(1) zur AgS₂-Ebene: 3,1(1) pm]. Die primäre Dikoordination des Kations wird durch einen intramolekularen und einen intermolekularen Ag···O-Sekundärkontakt auf KZ = 2 + 2 erhöht; die Kontaktabstände von ca. 280 pm sind rund 14 % kürzer als die Atomradien-Summe $R_{\text{Ag}} + R_{\text{O}} = 324$ pm. Der intramolekulare Sekundärkontakt ist verantwortlich für die 14°-Diskrepanz der Ag–N–S-Winkel. Die intermolekulare Ag···O-Bindung erzeugt, als eigentlichen Grundbaustein der Kristallpackung, das in Abbildung 2 dargestellte inversionssymmetrische Dimer mit antiparallelen N–Ag–N-Sequenzen sowie einem Ag···Ag-Abstand von 392,9(1) pm, der deutlich oberhalb des Bereichs 275–300 pm für argentophile Wechselwirkungen [14] liegt. Einen spezifischen Beitrag zur Stabilisierung des Dimers liefert hingegen die intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen einer *ortho*-ständigen CH-Gruppe des Rings R2 und dem gleichen Sauerstoffatom, das den intermolekularen Ag···O-Kontakt eingeht (Abstands- und Winkelparameter der H-Brücke in Tabelle 3 unter *b*).

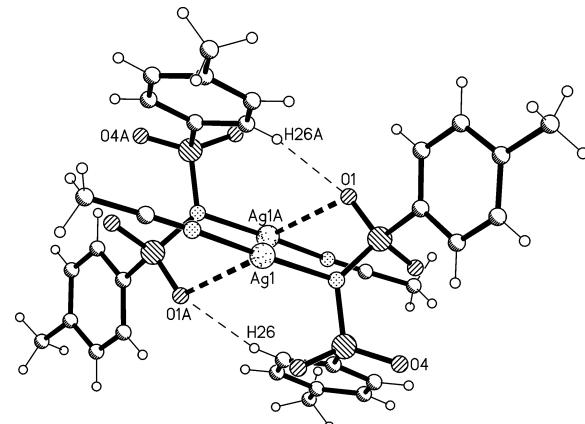


Abb. 2. Durch intermolekulare Ag···O-Wechselwirkungen erzeugtes inversionssymmetrisches Dimer in der Kristallstruktur von **1**.

In der Kristallstruktur sind die inversionssymmetrischen Dimeren durch Translation in *x*-Richtung zu infiniten Stapeln geordnet, mit der Konsequenz, dass die Silberionen sich in Ketten segregieren, die alternierende Ag···Ag-Abstände von 392,9(1) und 494,2(1) pm und Winkel Ag···Ag···Ag von 163,2(1)° aufweisen. Zwischen benachbarten Dimeren im Stapel existieren als gerichtete Wechselwirkungen nur einige Kontakte der Art C–H···O, die von induktiv positivierten („aktivierten“ [13b]) Methylgruppen gebildet werden und, gemessen an den Abstands- und Winkelparametern, als schwache Wasserstoffbrücken gelten können. Die in Tabelle 3 aufgeführte Dreizentrenbrücke *c/d* geht von der stark positivierten Methylgruppe des MeCN-Moleküls aus, die kurze und großwinklige Zweizentrenbrücke *e* vom schwächeren positivierten Methylsubstituenten des Rings R2. Im Gegensatz dazu finden sich zwischen Molekülen aus benachbarten Dimer-Stapeln nur relativ lange und/oder kleinwinklige C–H···O-Kontakte; die besten sind in Tabelle 3 unter *f–h* aufgeführt. CH/π- und π/π-Wechselwirkungen aromatischer Ringe [15] kommen in der Struktur nicht vor.

Der gestreckte MA[–]-Ligand fällt durch konformativ Abnormitäten auf. Für die ungewöhnlich große Ab-

Ag(1)–N(91)	218,2(1)	S(1)–N(1)	161,9(1)
Ag(1)–N(92)	232,6(1)	S(2)–N(1)	161,7(1)
Ag(1)–N(1)	223,4(1)	S(1)–N(1)–S(2)	120,0(1)
Ag(1)···O(1)	301,7(1)	O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	163,7(1)
Ag(1)···O(3)	330,8(1)	O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	33,9(1)
N(91)–Ag(1)–N(92)	108,1(1)	C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	–83,4(1)
N(91)–Ag(1)–N(1)	138,3(1)	O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	175,8(1)
N(92)–Ag(1)–N(1)	112,3(1)	O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	45,2(1)
Ag(1)–N(91)–C(91)	175,1(1)	C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	–71,0(1)
Ag(1)–N(92)–C(92)	165,9(1)	$\Delta\tau_{SN}$	11,9
Ag(1)–N(1)–S(1)	115,4(1)	C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	–141,2(1)
Ag(1)–N(1)–S(2)	123,2(1)	$\phi(R1/R2)$	25,5(1)
Ag(1)–N(1)–S(1)–O(1)	–3,4(1)	C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	–18,1(1)
Ag(1)–N(1)–S(2)–O(3)	–18,1(1)	C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	–10,6(1)
N(91)–Ag(1)–N(1)–S(1)	–57,8(1)	O(11)–N(11)–C(14)–C(13)	–12,4(2)
N(91)–Ag(1)–N(1)–S(2)	135,6(1)	O(21)–N(21)–C(24)–C(23)	–1,1(2)
N(92)–Ag(1)–N(1)–S(1)	107,2(1)		
N(92)–Ag(1)–N(1)–S(2)	–59,5(1)		
$\phi(AgN_2/NS_2)^a$	63,6(1)		

Tabelle 4. Komplex **2**: Ausgewählte Strukturdaten zur Koordination des Silberions und zur Konformation des Di(4-nitrobenzolsulfonyl)amid-Liganden (Angaben in pm bzw. °).

^a Interplanarwinkel der Ebenen N(91)–Ag(1)–N(92)/S(1)–N(1)–S(2).

weichung des $(CSO_2)_2N$ -Gerüsts von C_2 -Symmetrie ($\Delta\tau_{SN} = 31,4^\circ$) sind offenbar die Richtungsanforderungen der Ag···O-Sekundärkontakte verantwortlich, von denen der intramolekulare am besten mit einem in der NS_2 -Ebene befindlichen O(*ap*)-Atom, der intermolekulare günstiger mit einem aus der gleichen Ebene herausragenden O(*ac*)-Atom zu realisieren ist (s. die Abbildungen 1 und 2). Bei den aromatischen Ringen zeigt R2 die übliche ekliptische Orientierung relativ zur benachbarten S=O(*sc*)-Bindung, während R1 sich in auffälliger Weise ekliptisch zur benachbarten S=O(*ac*)-Bindung ausrichtet. Aus dem letzteren Effekt resultiert ein anormal großer Ring-Interplanarwinkel von nahezu 65° und – ebenfalls ungewöhnlich – eine kurze intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem *ortho*-ständigen Donor C(12)–H(12) und dem Akzeptor S=O(*sc*) in der anderen Molekülhälfte (H-Brücke in Abb. 1 angedeutet und in Tabelle 3 unter *a* aufgeführt). Anders als beispielsweise in der Struktur von Di(benzolsulfonyl)amin [9c] scheint die anormale Ringorientierung im vorliegenden Fall nicht durch gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen, sondern durch sterische Zwänge bei der Packungsdichte-Optimierung bedingt zu sein.

Bis(acetonitril-*N*)[di(4-nitrobenzolsulfonyl)amido-*N*]-silber(I) (**2**)

Der Komplex **2** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit (Abb. 3, ausgewählte intramolekulare Strukturdaten in Tabelle 4).

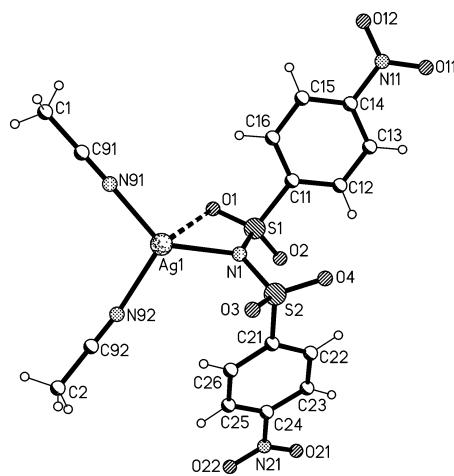


Abb. 3. Asymmetrische Einheit von **2**.

Das Silberion ist in erster Koordinationssphäre an die Stickstoffatome zweier Acetonitril-Moleküle und eines konformativ gestreckten NA^- -Liganden in einer trigonal-planaren Anordnung mit Winkelverzerrung und geringfügiger Pyramidalisierung gebunden [N –Ag–N-Winkel im Bereich 108 – 138° , Abstand des Silberions zur N_3 -Ebene: $14,2(1)$ pm]. Die Ag–N-Abstände von $218,2$ und $232,6$ pm zu MeCN bzw. $223,4$ pm zu NA^- sind, wie es aufgrund der höheren Koordinationszahl zu erwarten ist, deutlich größer als die entsprechenden Bindungslängen des Komplexes **1**. Das höher nummerierte MeCN-Molekül, mit auffällig langem Ag–N-Abstand und erheblich von 180° abweichendem Ag–N–C-Winkel, scheint weniger fest gebunden zu sein als das niedriger nummerierte. In zweiter Koordinationssphäre bildet das Silberion zum

Tabelle 5. Komplex 2: Intermolekulare Wasserstoffbrücke C–H···Ph und dipolare Wechselwirkungen der Nitrogruppen (Angaben in pm bzw. $^{\circ}$).^a

H(13 ^A)···M2	242	N(21)···O(11 ^A)	306,4(2)	N(11)···O(1 ^B)	305,7(2)
H(13 ^A)···R2	242	C(24)–N(21)···O(11 ^A)	81,1(1)	C(14)–N(11)···O(1 ^B)	82,3(1)
C(13 ^A)···M2	342,3	O(21)–N(21)···O(11 ^A)	105,0(1)	O(11)–N(11)···O(1 ^B)	89,3(1)
C(13 ^A)–H(13 ^A)···M2	153	O(22)–N(21)···O(11 ^A)	83,8(1)	O(12)–N(11)···O(1 ^B)	98,5(1)
$\varphi(R1^A/R2)$	73,5(1)	N(21)···O(11 ^A)–N(11 ^A)	139,2(1)	N(11)···O(1 ^B)–S(1 ^B)	107,5(1)

^a Symmetrioperatoren: (A) $-x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$; (B) $-x + 1, -y, -z + 1$.

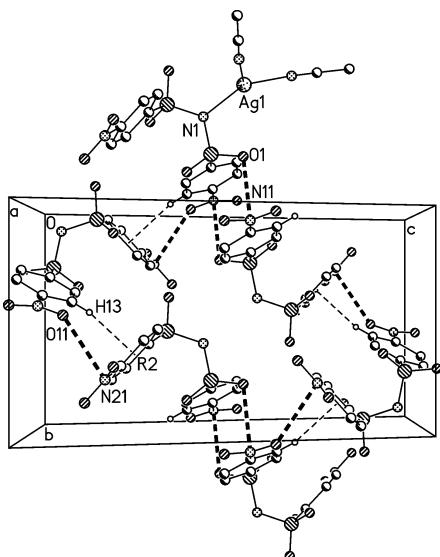


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2 (ohne H-Atome, fünf der sechs Moleküle auf NA^- -Liganden reduziert): Zweidimensionale Verknüpfung der Moleküle über eine Wasserstoffbrücke C–H···Ph (dünn gestrichelt) und zwei dipolare Wechselwirkungen $\text{N}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ (dick gestrichelt).

Sauerstoffatom O(1) einen kurzen 1,4-Kontakt von 301,7 pm (7 % unterhalb $R_{\text{Ag}} + R_{\text{O}} = 324$ pm), verbunden mit einer 8°-Diskrepanz der Ag–N–S-Winkel; alle intermolekularen Silber-Sauerstoff-Abstände sind größer als 340 pm. Das Amid-Stickstoffatom befindet sich ebenfalls in trigonal-planarer Umgebung mit geringfügiger Pyramidalisierung [Abstand von N(1) zur AgS_2 -Ebene: 12,1(1) pm]. Die $(\text{MeCN})_2\text{Ag}$ -Gruppe ist um ca. 65° gegen das S–N–S-Dreieck verdreht (s. Torsionswinkel N–Ag–N–S und Interplanarwinkel φ in Tabelle 4).

Im Gegensatz zu MA^- in 1 zeigt der NA^- -Ligand in 2 keine konformativen Abnormalitäten. Die Abweichung des $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsts von C_2 -Symmetrie hält sich in Grenzen ($\Delta\tau_{\text{SN}} = 11,9^\circ$) und für beide Ringe gilt die übliche, annähernd ekliptische Orientierung relativ zur benachbarten S=O(sc)-Bindung. Von den Ni-

trogruppen ist die an R1 gebundene um 12°, die an R2 gebundene dagegen nur insignifikant gegen die betreffende Ringebene verdreht (s. Torsionswinkel O–N–C–C in Tabelle 4).

Als auffälligstes Packungsmerkmal erkennt man molekulare Monoschichten parallel zur *bc*-Fläche (Abb. 4). Die Moleküle ordnen sich mit den Längsachsen der NA^- -Liganden ungefähr parallel zu *a* [vgl. $d[\text{O}(12)\cdots\text{O}(22)] = 1377$ pm mit *a* = 1287 pm] und sind über eine kurze zentrierte Wasserstoffbrücke $\text{C}_{\text{ar}}\text{–H}\cdots\text{Ph}$ [13c, 15], eine dipolare Nitro–Nitro-Wechselwirkung [16] und eine dipolare Nitro–Sulfonyl-Wechselwirkung [17] miteinander verknüpft. Abstands- und Winkelparameter dieser drei Wechselwirkungen finden sich in Tabelle 5. Die Zentrierung der H-Brücke wird dadurch belegt, dass für das verbrückende H-Atom der Abstand zum Mittelpunkt des Akzeptorringes und der Vertikalabstand zu dessen Ringebene gleich sind. Als Ergebnis der dipolaren Wechselwirkungen $\text{N}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$ werden die trigonal-planaren Bindungssysteme beider CNO_2^- -Gruppen durch die nukleophilen Sauerstoffatome zu trigonalen Pyramiden mit apikal-basalen Winkeln in der Nähe von 90° ergänzt. Die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände entsprechen der Radiensumme $R_{\text{N}} + R_{\text{O}} = 307$ pm und sind damit nicht übermäßig kurz [16, 17]. Die H-Brücke und die Nitro–Nitro-Wechselwirkung agieren kooperativ, mit antiparallelen Dipolen $\text{H}^{\delta+}\cdots(\pi)^{\delta-}$ und $\text{N}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}$, zwischen den gleichen Nitrophenylgruppen und verknüpfen die Moleküle zu Strängen entlang der *y*-orientierten 2_1 -Schraubenachsen. Die paarweise um Inversionszentren auftretenden Nitro–Sulfonyl-Wechselwirkungen dienen zur Quervernetzung dieser Stränge in *z*-Richtung.

Darüber hinaus existiert in der Packung eine Reihe schwacher H-Brücken des Typs C–H···O/N (Tabelle 6). Von diesen wirken *a–d* innerhalb der Monoschichten zwischen Molekülen aus durch die Symmetrieroberation 2_1 generierten Nachbarsträngen, *e–h* zwischen Molekülen aus benachbarten Monoschichten. Als Donoren treten aromatische CH-Gruppen und CH-

C–H···A	H···A	C···A	C–H···A	Symmetrieroberung
<i>a</i> C(15)–H(15)···O(3)	244	317,2(2)	124	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>b</i> C(23)–H(23)···N(91)	246	337,9(2)	143	$x, -y+1/2, z+1/2$
<i>c</i> C(1)–H(1 ^A)···O(2)	238	344,9(1)	169	$x, -y+1/2, z-1/2$
<i>d</i> C(1)–H(1 ^B)···O(3)	242	348,2(1)	167	$x, -y+3/2, z-1/2$
<i>e</i> C(25)–H(25)···O(21)	240	339,0(2)	152	$-x, y+1/2, -z+3/2$
<i>f</i> C(2)–H(2 ^C)···O(21) ^a	253	334,4(2)	132	wie <i>e</i>
<i>g</i> C(2)–H(2 ^C)···O(1) ^a	265	339,9(1)	126	$-x, -y+1, -z+1$
<i>h</i> C(1)–H(1 ^C)···O(22)	248	318,1(2)	121	wie <i>g</i>

Tabelle 6. Komplex **2**: Schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken C–H···O und C–H···N (Abstände in pm, Winkel in °).

^a Winkelsumme an H(2C): 335°.

Parameter	3	4	Parameter	4
S(1)–N(1)	160,8(2)	160,4(4)	S(3)–N(2)	160,4(4)
S(2)–N(1)	160,7(2)	160,9(4)	S(4)–N(2)	160,8(4)
S(1)–N(1)–S(2)	125,0(1)	124,8(2)	S(3)–N(2)–S(4)	125,6(2)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	–169,7(1)	172,6(3)	O(5)–S(3)–N(2)–S(4)	169,6(3)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	–40,3(2)	43,7(3)	O(6)–S(3)–N(2)–S(4)	40,0(3)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	77,2(1)	–73,9(3)	C(31)–S(3)–N(2)–S(4)	–77,8(3)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	173,6(1)	–169,9(3)	O(7)–S(4)–N(2)–S(3)	–174,3(3)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	44,9(2)	–41,0(3)	O(8)–S(4)–N(2)–S(3)	–45,1(3)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	–72,3(1)	76,3(3)	C(41)–S(4)–N(2)–S(3)	72,4(3)
$\Delta\tau_{SN}$	4,4	2,6	$\Delta\tau_{SN}$	5,1
C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	4,1(1)	2,5(2)	C(31)–S(3)···S(4)–C(41)	–4,6(2)
$\varphi(R1/R2)$	13,6(1)	15,1(2)	$\varphi(R3/R4)$	12,0(3)
M1···M2	367,1	370,8	M3···M4	367,1
Br(1)···Br(2)	451,9(1)	456,3(1)	Br(3)···Br(4)	454,5(1)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	21,3(2)	–15,8(4)	C(32)–C(31)–S(3)–O(6)	–18,8(5)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	6,4(2)	–5,1(4)	C(42)–C(41)–S(4)–O(8)	–7,5(4)

Fragmente aus den aktivierten MeCN-Methylgruppen, als Akzeptoren sowohl Sulfonyl- als auch Nitro-Sauerstoffatome und ein Nitril-Stickstoffatom in Erscheinung.

Bis(acetonitril-*N*)[di(4-brombenzolsulfonyl)amido-*N*]silber(I): Zwei Polymorphe (**3** und **4**)

Beide Modifikationen kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit dem für die Packungsorganisation bedeutsamen Unterschied, dass die asymmetrische Einheit bei **3** eine Formeleinheit ($Z' = 1$), bei **4** hingegen zwei unabhängige Formeleinheiten ($Z' = 2$) enthält. Wie aus den Darstellungen der asymmetrischen Einheiten (Abb. 5) und ausgewählten intramolekularen Strukturdaten (Tabelle 7 und 8) hervorgeht, weisen die drei unabhängigen Komplexmoleküle annähernd gleiche Konfigurationen und Konformationen auf.

Im Gegensatz zu den gestreckten Liganden in **1** und **2** zeigen die BA[–]-Liganden in **3** und **4** nahezu ideal gefaltete Konformationen, gekennzeichnet durch spiegelsymmetrische $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüste mit $\Delta\tau_{SN} = 3\text{--}5^\circ$, Pseudotorsionen C–S···S'–C' in der Nähe von 0° , gestapelte Arylringe mit kurzen Ringzentren-Abständen von ca. 370 pm und kleinen Interplanarwinkeln im Bereich $12\text{--}15^\circ$ sowie eklipstische

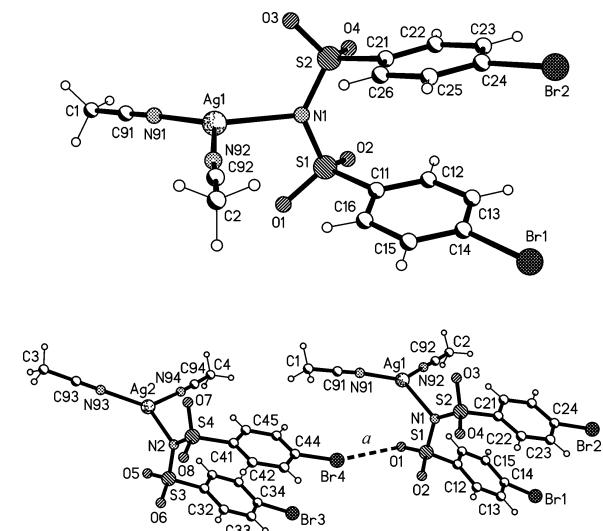


Abb. 5. Asymmetrische Einheiten der Polymorphe **3** (oben) und **4**, letztere mit zwei unabhängigen Molekülen. Zur Halogenbrücke *a* siehe Text.

Orientierungen der Ringe relativ zu den benachbarten S=O(sc)-Bindungen (für den höher nummerierten Ring jeweils besser realisiert als für den niedriger nummerierten). Diese gefalteten Konformationen, bei denen alle Sauerstoffatome auf der einen Seite und beide Bromphenyl-Gruppen auf der anderen Sei-

Parameter	3	4	Parameter	4
Ag(1)–N(91)	217,2(2)	215,5(5)	Ag(2)–N(93)	216,6(4)
Ag(1)–N(92)	220,3(2)	218,9(4)	Ag(2)–N(94)	221,8(4)
Ag(1)–N(1)	230,0(2)	232,9(4)	Ag(2)–N(2)	227,8(4)
Ag(1)···O(1)	298,0(2)	302,0(3)	Ag(2)···O(5)	296,6(4)
Ag(1)···O(3)	320,8(2)	319,8(4)	Ag(2)···O(7)	315,2(4)
N(91)–Ag(1)–N(92)	131,1(1)	140,6(2)	N(93)–Ag(2)–N(94)	128,1(2)
N(91)–Ag(1)–N(1)	120,7(1)	115,4(2)	N(93)–Ag(2)–N(2)	126,7(2)
N(92)–Ag(1)–N(1)	106,6(1)	103,5(1)	N(94)–Ag(2)–N(2)	105,2(1)
Ag(1)–N(91)–C(91)	176,6(2)	173,4(5)	Ag(2)–N(93)–C(93)	173,9(5)
Ag(1)–N(92)–C(92)	173,9(2)	176,2(4)	Ag(2)–N(94)–C(94)	173,3(4)
Ag(1)–N(1)–S(1)	113,7(1)	114,4(2)	Ag(2)–N(2)–S(3)	113,9(2)
Ag(1)–N(1)–S(2)	120,7(1)	119,9(2)	Ag(2)–N(2)–S(4)	120,1(2)
Ag(1)–N(1)–S(1)–O(1)	1,0(1)	3,7(2)	Ag(2)–N(2)–S(3)–O(5)	−2,4(2)
Ag(1)–N(1)–S(2)–O(3)	3,5(1)	−1,6(3)	Ag(2)–N(2)–S(4)–O(7)	−2,8(3)
N(91)–Ag(1)–N(1)–S(1)	−83,9(1)	85,0(2)	N(93)–Ag(2)–N(2)–S(3)	89,8(3)
N(91)–Ag(1)–N(1)–S(2)	87,3(1)	−84,5(3)	N(93)–Ag(2)–N(2)–S(4)	−82,7(3)
N(92)–Ag(1)–N(1)–S(1)	82,8(1)	−88,2(2)	N(94)–Ag(2)–N(2)–S(3)	−91,1(2)
N(92)–Ag(1)–N(1)–S(2)	−106,0(1)	102,3(2)	N(94)–Ag(2)–N(2)–S(4)	96,3(2)
$\varphi(\text{AgN}_2/\text{NS}_2)^a$	85,9(1)	87,6(2)	$\varphi(\text{AgN}_2/\text{NS}_2)^a$	87,6(2)

Tabelle 8. Polymorphe **3** und **4**: Ausgewählte Strukturdaten zur Koordination der Silberionen (Angaben in pm bzw. °).

Tabelle 9. Polymorphe **3** und **4**: Halogenbrücken C–Br···O=S (Abstände in pm, Winkel in °).

Nr.	C–Br···O=S	Br···O	C–Br···O	Br···O=S	Symmetrieroberung
3	<i>a</i> C(24)–Br(2)···O(3)=S(2)	318,4(2)	156,6(1)	105,9(1)	$-x+1, y-1/2, -z+3/2$
	<i>b</i> C(14)–Br(1)···O(1)=S(1)	350,2(2)	146,0(1)	106,2(1)	$-x+2, y-1/2, -z+3/2$
4	<i>a</i> C(44)–Br(4)···O(1)=S(1)	328,8(3)	158,8(2)	106,0(2)	x, y, z
	<i>b</i> C(14)–Br(1)···O(3)=S(2)	328,7(3)	152,3(2)	108,5(2)	$x, -y+1/2, z+1/2$
	<i>c</i> C(34)–Br(3)···O(7)=S(4)	312,6(3)	158,3(2)	113,0(2)	wie <i>b</i>
	<i>d</i> C(24)–Br(2)···O(5)=S(3)	325,6(4)	153,4(2)	108,2(2)	$x-1, -y+1/2, z+1/2$

te des S–N–S-Dreiecks angeordnet sind, schaffen eine sterisch günstige Grundlage für die Verknüpfung der Moleküle über intermolekulare Wechselwirkungen des Typs C–Br $^{\delta+}$ ···O $^{\delta-}$ =S. Tatsächlich sind die Packungen beider Polymorphe von derartigen Halogenbrücken [18] geprägt.

Jedes Silberion wird, ähnlich wie in **2**, von den Stickstoffatomen zweier Acetonitril-Moleküle und einem BA^- -Liganden in trigonal-planarer Anordnung koordiniert [Abstand zur N₃-Ebene: 16,6(1) pm für Ag(1) in **3**, 9,2(3) bzw. 1,1(3) pm für Ag(1) und Ag(2) in **4**]. Im Gegensatz zu **2** sind hier alle Ag–N-Abstände zu MeCN (216–222 pm) kürzer als die zum Amid-Liganden (228–233 pm). Bei den N–Ag–N-Winkeln, mit einem pauschalen Streubereich von 103 bis 141°, sind die relativ größten Unterschiede zwischen den Strukturen der drei Moleküle zu verzeichnen. Ferner bildet jedes Silberion zu den antiperiplanaren Sauerstoffatomen zwei ungleich lange 1,4-Kontakte von *ca.* 300 und *ca.* 320 pm (vgl. $R_{\text{Ag}} + R_{\text{O}} = 324$ pm), verbunden mit einer 7°-Diskrepanz der entsprechenden Ag–N–S-Winkel. Die Winkel an den Nitril-Stickstoffatomen tendieren mit 173–177° deutlicher zur Linearität als der vergleichbare Winkel in **1**

und einer der Winkel in **2**. Die Amid-Stickstoffatome sind trigonal-planar koordiniert [Abstand zur AgS₂-Ebene: 8,4(2) pm für N(1) in **3**, 9,9(4) bzw. 7,1(3) pm für N(1) und N(2) in **4**]. Für das Packungsverhalten der Moleküle in den Kristallstrukturen ist es bedeutsam, dass sich in jedem der drei Fälle die (MeCN)₂Ag-Gruppe annähernd senkrecht zum S–N–S-Dreieck orientiert (s. Torsionswinkel N–Ag–N–S und Interplanarwinkel φ in Tabelle 8).

Die Kristallpackungen der Dimorphe unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Symmetrieverbindungen zwischen halogenverbrückten Molekülen, stimmen aber im supramolekularen Ergebnis der betreffenden Assoziationsvorgänge nahezu vollständig überein. Die packungsprägenden Brom-Sauerstoff-Kontakte, an deren Bildung alle Bromatome und alle Sauerstoffatome aus antiperiplanaren O=S-Gruppen teilnehmen, sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Mit Ausnahme der Sequenz *b* in **3** bewegen sich die Abstands- und Winkelparameter in den Erwartungsbereichen [18] für starke Halogenbrücken [$d(\text{Br} \cdots \text{O}) < R_{\text{Br}} + R_{\text{O}} = 337$ pm und teilweise an $r_{\text{Br}} + R_{\text{O}} = 306$ pm heranreichend, Winkel an den Bromatomen gegen 180° strebend, Winkel an den Sauerstoffatomen

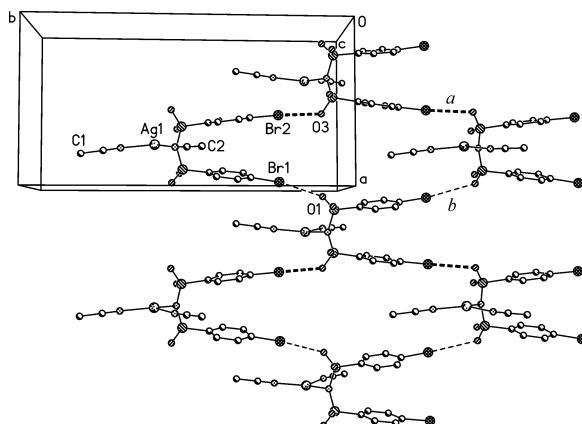


Abb. 6. Zweidimensionaler Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3** (ohne H-Atome): Molekulares Maschennetz auf der Grundlage einer kurzen Halogenbrücke *a* und eines langen Halogen-Sauerstoff-Kontakts *b*.

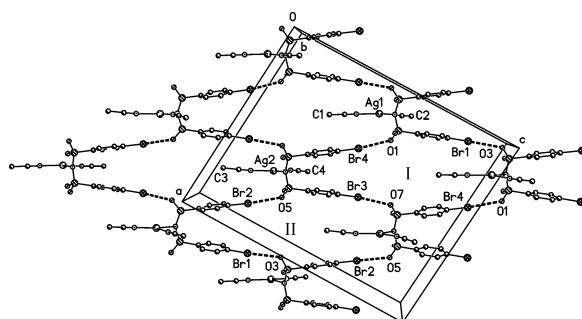


Abb. 7. Zweidimensionaler Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** (ohne H-Atome): Molekulares Maschennetz auf der Grundlage von vier unabhängigen kurzen Halogenbrücken $a - d$ (vgl. Tabelle 9).

in der Nähe von 120°]. Die in 3 auftretende Sequenz b hingegen fällt mit $d(\text{Br} \cdots \text{O}) = 350 \text{ pm}$ deutlich aus dem Rahmen und entspricht, für sich allein betrachtet, nicht dem allgemein akzeptierten Abstandskriterium für starke Halogenbrücken. Berücksichtigt man allerdings bei der Packungsanalyse auch diesen minderwertigen Kontakt, so ergibt sich übereinstimmend für beide Polymorphe, dass jedes Molekül über Halogenbrücken an vier andere Moleküle gebunden ist, wobei weitmaschige zweidimensionale Netze mit *gleichartigen Verknüpfungsmustern* entstehen.

Die supramolekulare Übereinstimmung der Netze geht aus den Abbildungen 6 für **3** und 7 für **4** hervor. Sämtliche Maschen beruhen auf vier Halogenbrücken zwischen vier molekularen Knoten. In jeder Masche stellt eines der Moleküle zwei Bromatome, das gegenüberliegende zwei Sauerstoffatome, das dritte und

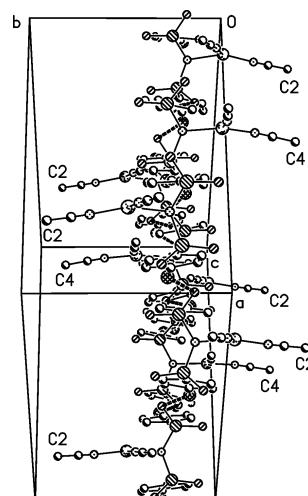


Abb. 8. Zur Kristallstruktur von 4: Querschnitt durch die in Abb. 7 dargestellte Molekülschicht.

das vierte je ein Brom- und ein Sauerstoffatom als Brückenelemente zur Verfügung. Bei **3** sind alle Maschen symmetrisch äquivalent, in der ($Z' = 2$)-Struktur von **4** existieren im Verhältnis 1 : 1 zwei unabhängige Maschenarten I und II. Bei sinngemäßer Anwendung der für Wasserstoffbrücken entwickelten Graphensatz-Notation [19] ergibt sich für die Maschen in **3** der Satz $R_4^4(32)$ auf zweitem Niveau (zwei unabhängige Brücken), für die Maschen I und II in **4** der gleiche Satz auf drittem Niveau (drei unabhängige Brücken). Bedingt durch die oben erwähnte senkrechte Anordnung der $(\text{MeCN})_2\text{Ag}$ -Gruppen relativ zum entsprechenden S–N–S-Dreieck sind die ungeradzahlig nummerierten Acetonitril-Liganden parallel zu den Schichtebenen orientiert, während die geradzahlig nummerierten, wie es in Abbildung 8 exemplarisch für **4** dargestellt ist, zu beiden Seiten aus den Schichten herausragen. Bei der Stapelung der Schichten im Kristall nimmt jede Masche einen abstehenden MeCN-Liganden aus der einen oder der anderen Nachbarschicht auf.

Zwischen benachbarten Schichten (aber nicht innerhalb der Netze) existieren zahlreiche schwache Wasserstoffbrücken mit aromatischen CH-Gruppen oder induktiv positivierten Methylgruppen als Donoren sowie Sauerstoff- oder Bromatomen als Akzeptoren. Die Auswahl in den Tabellen 10 und 11 belegt, dass in beiden Strukturen jedes Sauerstoff- und jedes Bromatom in Übereinstimmung mit der Regel maximaler Wasserstoffbrücken-Bildung [20] mindestens eine H-Brücke akzeptiert. Ferner liegen die Winkel an den Bromatomen der Kontakte h und i in **3** sowie $n-q$ in **4** aus-

C-H···A	H···A	C···A	C-H···A	Symmetrieeoperation
<i>c</i> C(16)-H(16)···O(1)	243	325,0(2)	132	$-x+2, -y+1, -z+1$
<i>d</i> C(1)-H(1 ^B)···O(2)	252	340,4(3)	120	$x, -y+3/2, z-1/2$
<i>e</i> C(26)-H(26)···O(3)	235	318,0(2)	133	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>f</i> C(1)-H(1 ^A)···O(4)	225	329,1(3)	161	wie <i>d</i>
<i>g</i> C(22)-H(22)···O(4)	240	332,9(2)	143	$-x+1, -y+1, -z+2$
<i>h</i> C(13)-H(13)···Br(1) ^a	301	383,2(2)	133	$x, -y+1/2, z+1/2$
<i>i</i> C(23)-H(23)···Br(2) ^a	301	398,7(2)	151	wie <i>h</i>

Tabelle 10. Polymorph **3**: Auswahl schwacher intermolekularer Wasserstoffbrücken C-H···O und C-H···Br (Abstände in pm, Winkel in °).

^a Winkel H···Br-C für *h*: 95,3°, für *i*: 99,6°.

C-H···A	H···A	C···A	C-H···A	Symmetrieeoperation
<i>e</i> C(36)-H(36)···O(1)	237	317,9(6)	131	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>f</i> C(4)-H(4 ^A)···O(2)	247	353,8(6)	172	wie <i>e</i>
<i>g</i> C(26)-H(26)···O(3)	240	316,1(6)	127	$-x, -y+1, -z+1$
<i>h</i> C(22)-H(22)···O(4)	256	346,1(6)	140	$-x, -y, -z+1$
<i>i</i> C(16)-H(16)···O(5)	250	334,6(6)	135	wie <i>e</i>
<i>j</i> C(1)-H(1 ^A)···O(6)	235	337,0(6)	157	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
<i>k</i> C(42)-H(42)···O(7)	241	341,8(6)	154	$-x+1, y-1/2, -z+1/2$
<i>l</i> C(1)-H(1 ^C)···O(8)	248	320,8(7)	124	wie <i>j</i>
<i>m</i> C(4)-H(4 ^C)···O(8)	249	353,1(7)	173	$x, y+1, z$
<i>n</i> C(23)-H(23)···Br(1) ^a	289	382,9(5)	146	$-x, y-1/2, -z+3/2$
<i>o</i> C(13)-H(13)···Br(2) ^a	302	396,0(6)	146	wie <i>n</i>
<i>p</i> C(45)-H(45)···Br(3) ^a	303	401,8(5)	153	wie <i>e</i>
<i>q</i> C(35)-H(35)···Br(4) ^a	318	423,1(5)	165	wie <i>e</i>

Tabelle 11. Polymorph **4**: Auswahl schwacher intermolekularer Wasserstoffbrücken C-H···O und C-H···Br (Abstände in pm, Winkel in °).

^a Winkel H···Br-C für *n*: 99,2°, für *o*: 100,0°, für *p*: 104,7°, für *q*: 107,1°.

nahmslos in der Nähe von 90°, wie es für Wechselwirkungen der Art C-H^{δ+}···Br^{δ-}-C zu erwarten ist [21].

Hinsichtlich der Symmetrieelemente in *P*2₁/c beruhen die Netze in **3** auf den zweizähligen Schraubenachsen, in **4** auf den Gleitspiegelebenen; im ersten Fall sind die Molekülschichten parallel zur *ab*-, im zweiten parallel zur *ac*-Fläche orientiert. Moleküle aus Nachbarschichten stehen bei **3** über die Symmetriezentren und die Gleitspiegelebenen, bei **4** über die Symmetriezentren und die zweizähligen Schraubenachsen miteinander in Beziehung. Zusammenfassend ergibt sich der Eindruck, dass der Konstruktionsmangel, der bei Polymorph **3** in Form einer unzulänglich ausgebildeten Halogenbrücke auftritt, durch den Übergang zur (*Z'* = 2)-Struktur von **4** bei gleichzeitigem Wechsel der Schichtsymmetrie wirksam behoben wird. Die berechneten Dichten der Dimorphe zeigen innerhalb der Genauigkeit der Strukturbestimmungen keinen signifikanten Unterschied (Tabelle 1) und liefern daher bei Anwendung der „Dichteregel“ [22] keinen Hinweis auf die relative Stabilität der beiden Modifikationen.

Tris(acetonitril-*N*)silber(I)-bis[di(4-fluorbenzol-sulfonyl)amido-*N*]argentat(I)-Acetonitrilmmono-solvat (**5**)

Die Substanz **5** kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*1 mit *Z* = 4 (*Z'* = 2). Die asymmetrische Einheit enthält zwei [Ag(FA)₂]⁻-Ionen (Abb. 9), zwei [(MeCN)₃Ag]⁺-Ionen (Abb. 10)

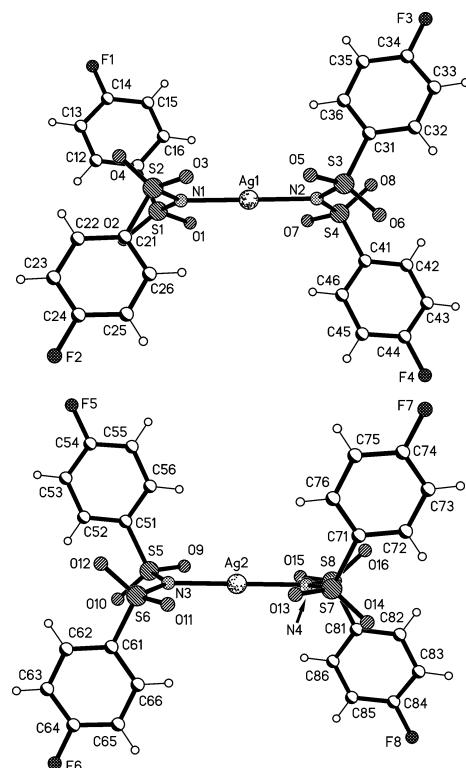


Abb. 9. Die zwei unabhängigen Anionen in der asymmetrischen Einheit von **5**.

und zwei nichtkoordinierende MeCN-Moleküle (s. Abb. 12).

S(1)–N(1)	161,9(2)	C(31)–S(3)–N(2)–S(4)	70,5(2)
S(2)–N(1)	161,8(2)	C(41)–S(4)–N(2)–S(3)	67,2(2)
S(1)–N(1)–S(2)	121,4(1)	C(51)–S(5)–N(3)–S(6)	71,2(2)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	–174,6(1)	C(61)–S(6)–N(3)–S(5)	68,2(2)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	–46,1(2)	C(71)–S(7)–N(4)–S(8)	69,4(2)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	71,0(2)	C(81)–S(8)–N(4)–S(7)	69,5(2)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	–176,2(1)	ϕ (R3/R4)	24,7(1)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	–46,9(2)	ϕ (R5/R6)	4,7(2)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	70,2(2)	ϕ (R7/R8)	19,9(2)
$\Delta\tau_{SN}$	1,0	C(32)–C(31)–S(3)–O(6)	–10,2(2)
C(11)–S(1)–S(2)–C(21)	129,2(1)	C(42)–C(41)–S(4)–O(8)	–6,9(2)
ϕ (R1/R2)	2,6(2)	C(52)–C(51)–S(5)–O(10)	0,3(2)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	8,3(2)	C(62)–C(61)–S(6)–O(12)	6,1(2)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	4,5(2)	C(72)–C(71)–S(7)–O(14)	16,9(2)
		C(82)–C(81)–S(8)–O(16)	17,5(2)

Tabelle 12. Komplex **5**: Ausgewählte Strukturdaten zur Konformation der Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid-Liganden (Angaben in pm bzw. °).

Ag(1)–N(1)	212,7(2)	Ag(2)–N(3)	213,8(2)	Ag(3)–N(91)	225,6(3)
Ag(1)–N(2)	213,2(2)	Ag(2)–N(4)	213,8(2)	Ag(3)–N(92)	219,1(3)
Ag(1)–O(1)	309,0(2)	Ag(2)–O(9)	310,9(2)	Ag(3)–N(93)	220,3(3)
Ag(1)–O(3)	305,0(2)	Ag(2)–O(11)	300,4(2)	Ag(3)–O(10)	377,1(2)
Ag(1)–O(5)	299,4(2)	Ag(2)–O(13)	306,7(2)	N(91)–Ag(3)–N(92)	115,0(1)
Ag(1)–O(7)	312,1(2)	Ag(2)–O(15)	306,2(2)	N(91)–Ag(3)–N(93)	116,7(1)
Ag(1)–F(8 ^A)	317,3(2)	Ag(2)–F(1 ^B)	321,3(2)	N(92)–Ag(3)–N(93)	127,2(1)
Ag(1)–F(7 ^B)	322,8(2)	Ag(2)–F(2 ^A)	332,7(2)	d [Ag(3)]	13,2(2)
Ag(1)–F(4 ^C)	367,0(2)	Ag(2)–F(6 ^A)	332,9(2)	Ag(3)–N(91)–C(91)	170,2(3)
Ag(1)–F(3 ^D)	373,1(2)	Ag(2)–F(5 ^B)	342,8(2)	Ag(3)–N(92)–C(92)	171,9(3)
N(1)–Ag(1)–N(2)	179,4(1)	N(3)–Ag(2)–N(4)	180,0(1)	Ag(3)–N(93)–C(93)	168,8(3)
Ag(1)–N(1)–S(1)	119,7(1)	Ag(2)–N(3)–S(5)	120,3(1)	Ag(4)–N(94)	219,5(3)
Ag(1)–N(1)–S(2)	118,8(1)	Ag(2)–N(3)–S(6)	117,3(1)	Ag(4)–N(95)	225,2(3)
S(1)–N(1)–S(2)	121,4(1)	S(5)–N(3)–S(6)	122,4(1)	Ag(4)–N(96)	218,5(3)
d [N(1)]	2,0(2)	d [N(3)]	0,4(2)	Ag(4)–O(12)	318,1(2)
Ag(1)–N(2)–S(3)	117,2(1)	Ag(2)–N(4)–S(7)	118,9(1)	N(94)–Ag(4)–N(95)	109,4(1)
Ag(1)–N(2)–S(4)	120,6(1)	Ag(2)–N(4)–S(8)	119,0(1)	N(94)–Ag(4)–N(96)	128,8(1)
S(3)–N(2)–S(4)	122,2(1)	S(7)–N(4)–S(8)	122,1(1)	N(95)–Ag(4)–N(96)	121,0(1)
d [N(2)]	2,8(2)	d [N(4)]	0,7(2)	d [Ag(4)]	12,1(2)
ϕ_{SNS}	4,2(1)	ϕ_{SNS}	11,4(1)	Ag(4)–N(94)–C(94)	164,3(3)
				Ag(4)–N(95)–C(95)	170,5(3)
				Ag(4)–N(96)–C(96)	175,6(3)

Tabelle 13. Komplex **5**: Ausgewählte Strukturdaten zur Koordination der Silberionen (Angaben in pm bzw. °).^a

^a Symmetriegeratoren: (A) $-x + 1, -y + 1, -z$; (B) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (C) $-x + 2, -y, -z$; (D) $-x + 2, -y, -z + 1$.

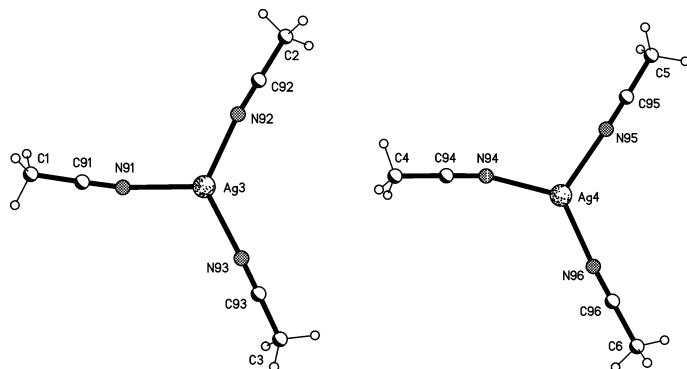


Abb. 10. Die zwei unabhängigen Kationen in der asymmetrischen Einheit von **5**.

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass jeder der vier unabhängigen FA[–]-Liganden eine gestreckte Konformation mit C_2 -Pseudosymmetrie des $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsts aufweist (alle $\Delta\tau_{SN} \leq 3,0^\circ$), und dass die

vier Gerüstkonformationen untereinander weitgehend übereinstimmen (pauschale Streubreite für stereochemisch äquivalente Torsionen: 3–4°). Ferner orientieren sich alle Aryringe annähernd ekliptisch zur be-

nachbarten S=O(sc)-Bindung, so dass relativ kleine Ring-Interplanarwinkel resultieren (vgl. die in Tabelle 12 aufgeführten Torsionen C–C–S–O und Raumwinkel φ).

Informationen zur Koordination des Silbers in den $[\text{Ag}(\text{FA})_2]^-$ -Ionen sind in Tabelle 13, Spalten 1 und 2, zusammengefasst. Die Liganden sind mit Ag–N-Abständen von 213–214 pm und in nahezu linearer N–Ag–N-Anordnung an das Silberion gebunden. Durch die üblichen 1,4-Kontakte, hier mit $d[\text{Ag}\cdots\text{O}(ap)]$ im Bereich 299–312 pm, sowie vier – teilweise recht lange – interionische Ag···F-Kontakte wird die Koordinationszahl der Zentralionen auf 2 + 4 + 4 erhöht. Die trigonalen Bindungssysteme an den Amid-Stickstoffatomen sind planar (Tabelle 13: $d[\text{N}]$ = Abstand des N-Atoms zur AgS_2 -Ebene); anders als bei **1–4** tritt hier keine nennenswerte Diskrepanz der Ag–N–S-Winkel auf. Da die intramolekularen NS₂-Dreiecke nahezu koplanar sind (s. Interplanarwinkel φ_{SNS} in Tabelle 13) und die FA[–]-Liganden in jedem $[\text{Ag}(\text{FA})_2]^-$ die gleiche chirale Konfiguration aufweisen, gilt für die komplexen Anionen lokale 222-Pseudosymmetrie. In drei anderen Strukturen haben wir das $[\text{Ag}(\text{FA})_2]^-$ -Ion zweimal mit kristallographischer $\bar{1}$ -Symmetrie und einmal mit lokaler 222-Pseudosymmetrie beobachtet: a) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{FA})_2]$ (CSD-Strukturcode: WIFBAP [23]): monoklin, $C2/c$, $Z' = 1/2$, Ag auf Symmetriezentrum, $d(\text{Ag–N}) = 218$ pm, FA[–]-Liganden konformativ gefaltet; b) $[\text{Ag}(3\text{-methylpyridin})_2][\text{Ag}(\text{FA})_2]$ [24]: triklin, $P\bar{1}$, $Z' = 1/2$, beide Ag auf Symmetriezentren, $d(\text{Ag–N}) = 217$ pm im Anion und im Kation, FA[–]-Liganden gestreckt; c) $[\text{Ag}(2,4\text{-dimethylpyridin})_2][\text{Ag}(\text{FA})_2]$ [24]: orthorhombisch, $Pna2_1$, $Z' = 1$, $d(\text{Ag–N}) = 213$ und 214 pm im Anion und zweimal 214 pm im Kation, FA[–]-Liganden gestreckt, Anion mit lokaler 222-Pseudosymmetrie. Bis[di(arensulfonyl)amido]-argentat-Ionen mit anderen Liganden als FA[–] sind uns in Kristallstrukturen bislang nicht begegnet. Gut charakterisiert ist hingegen der aliphatische Prototyp, den wir mit $d(\text{Ag–N}) = 211–214$ pm im Komplex **6** (s. Schema 1 und Einleitung), in zwei Caesiumsalzen (IMATEV [25], IMATIZ [25]) und als Gegenion zu $[\text{Ag}(\text{pyridin})_2]^+$ [24] beobachtet haben.

Ausgewählte Daten zur Koordination des Silbers in den $[(\text{MeCN})_3\text{Ag}]^+$ -Ionen finden sich in Tabelle 13, Spalte 3. Die AgN₃-Gruppen sind geringfügig pyramidalisiert, mit Abständen von 12–13 pm zwischen den Silberionen und den N₃-Ebenen. Die beiden Kationen unterscheiden sich kaum hinsichtlich

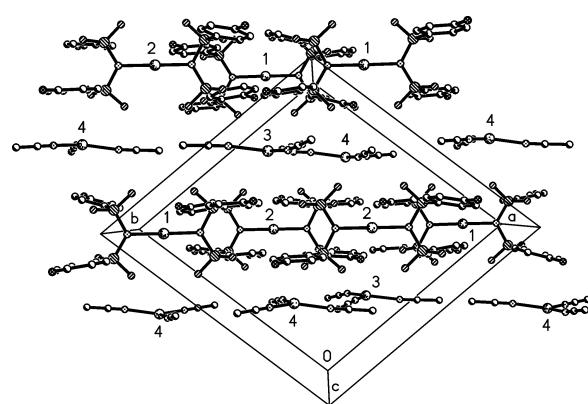


Abb. 11. Schichtstruktur von **5** im Querschnitt (ohne H-Atome und nichtkoordinierende MeCN-Moleküle). Silberionen sind mit ihren Atomnummern gekennzeichnet.

der Ag–N-Abstände, aber signifikant in den Winkeln N–Ag–N und Ag–N–C; pauschal streuen diese Kenngrößen in den Bereichen 219–226 pm (Mittelwert 221,4 pm), 109–129° (Mittelwert 119,7°) bzw. 164–176° (Mittelwert 170,2°). Die eingangs beschriebene CSD-Recherche ergab drei Hinweise auf Kristallstrukturen mit isolierten $[(\text{MeCN})_3\text{Ag}]^+$ -Kationen und den Gegenionen $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{F}^{2-}$ (RABJAF [26a]), $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ (QUTNOI [26b]) bzw. Naphthalin-1-sulfonat (RAHQIB [26c]). Die für RABJAF ermittelten Ag–N-Abstände (218,0, 219,5, 233,4 pm) und N–Ag–N-Winkel (113,7, 119,0, 126,3°) zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Parametern in **5**. Die beiden anderen Strukturen entziehen sich dem Vergleich, weil Unklarheiten bei der Konstitutionsformulierung auftreten (QUTNOI) oder die Datenbank keine Atomkoordinaten enthält (RAHQIB).

Der Komplex **5** bildet die in Abbildung 11 gezeigte Schichtstruktur. Die Schichten erstrecken sich parallel zur Fläche (110) und bestehen alternierend aus komplexen Kationen oder komplexen Anionen, wobei die (nicht dargestellten) Solvensmoleküle in Lücken zwischen den trigonal-planaren Bausteinen der Kationenschichten eingelagert sind. Letzteres wird in Abbildung 12 sichtbar, in welcher eine Kationenschicht einschließlich der Solvensmoleküle mit Blick senkrecht zu (110) wiedergegeben ist. Wie dort angedeutet existieren zwischen aktivierten Methylgruppen der Kationen und den Stickstoffatomen der Solvensmoleküle kurze Kontakte, die als schwache Wasserstoffbrücken der Art C–H···N gelten können (Kenngrößen in Tabelle 14 unter *a–c*). Die Methyl-Kohlenstoffatome C(7) und C(8) der Solvensmoleküle weisen relativ große

C-H···A	H···A	C···A	C-H···A	Symmetrieroberung
<i>a</i> C(3)-H(3 ^C)···N(97)	240	337,9(6)	150	<i>x, y, z</i>
<i>b</i> C(6)-H(6 ^C)···N(97)	252	337,2(6)	135	<i>x, y, z</i>
<i>c</i> C(4)-H(4 ^B)···N(98)	236	338,6(5)	159	<i>x, y, z</i>
<i>d</i> C(15)-H(15)···O(16)	247	349,8(3)	158	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>e</i> C(25)-H(25)···O(14)	244	349,6(3)	166	$-x+1, -y+1, -z$
<i>f</i> C(35)-H(35)···O(8)	247	354,1(3)	171	$-x+2, -y, -z+1$
<i>g</i> C(45)-H(45)···O(6)	243	349,3(3)	168	$-x+2, -y, -z$
<i>h</i> C(55)-H(55)···O(12)	240	344,8(3)	162	wie <i>d</i>
<i>i</i> C(65)-H(65)···O(10)	250	356,0(3)	168	wie <i>e</i>
<i>j</i> C(75)-H(75)···O(4)	247	348,2(3)	156	wie <i>d</i>
<i>k</i> C(85)-H(85)···O(2)	250	352,0(3)	157	wie <i>e</i>
<i>l</i> C(6)-H(6 ^A)···O(2)	243	327,2(4)	134	<i>x, y, z</i>
<i>m</i> C(1)-H(1 ^B)···O(3)	238	326,6(4)	139	$-x+1, -y+1, -z$
<i>n</i> C(3)-H(3 ^B)···O(5)	228	331,8(4)	160	<i>x, y+1, z</i>
<i>o</i> C(2)-H(2 ^C)···O(7)	258	341,8(4)	134	$-x+2, -y+1, -z$
<i>p</i> C(5)-H(5 ^C)···O(9)	230	335,1(4)	163	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>q</i> C(3)-H(3 ^A)···O(11)	226	333,4(4)	172	<i>x, y, z</i>
<i>r</i> C(4)-H(4 ^C)···O(13)	239	335,8(4)	148	<i>x, y, z</i>
<i>s</i> C(1)-H(1 ^C)···O(13)	239	337,9(4)	151	$-x+1, -y+2, -z$
<i>t</i> C(6)-H(6 ^B)···O(15)	251	350,0(4)	152	<i>x+1, y, z</i>

Tabelle 14. Komplex **5**: Auswahl schwacher intermolekularer Wasserstoffbrücken C-H···O und C-H···N (Abstände in pm, Winkel in °).

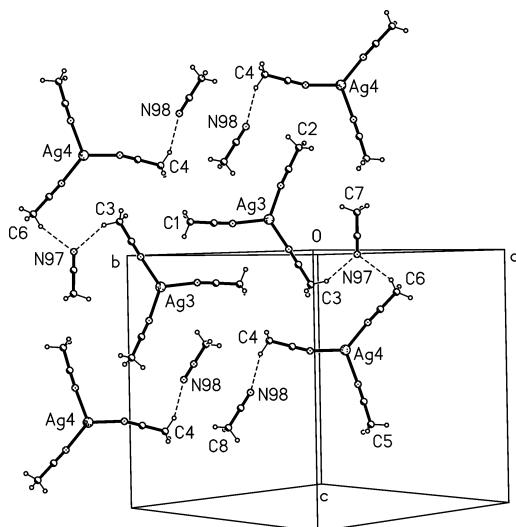


Abb. 12. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **5**: Aufsichtsdarstellung einer Schicht aus komplexen Kationen und nicht-koordinierenden MeCN-Molekülen. Gestrichelte Linien stehen für vermutliche schwache Wasserstoffbrücken.

Thermalparameter auf; die zugehörigen H-Atome wurden bei der Suche nach gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt.

Abbildung 13 veranschaulicht die Anordnung der Bausteine in der Anionenschicht. Im Gegensatz zu den Bromatomen in **3** und **4** gehen die elektronegativen und schwer polarisierbaren Fluoratome keine Halogenbrücken zu Sauerstoffatomen ein und bilden auch keine Fluor-Fluor-Kontakte aus [alle $d(F\cdots O) \geq 313$ pm und alle $d(F\cdots F) \geq 363$ pm; vgl. mit $R_F + R_O =$

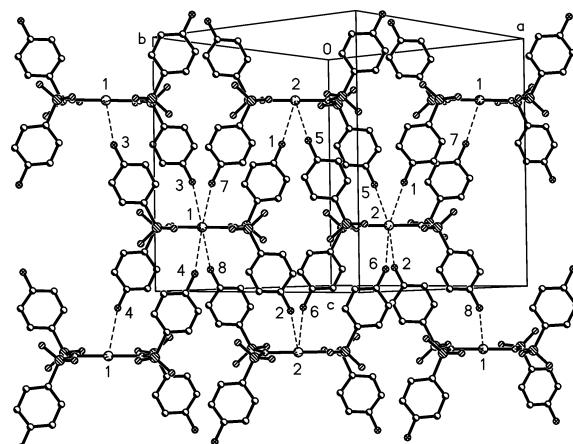


Abb. 13. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **5** (ohne H-Atome): Aufsichtsdarstellung einer Schicht aus komplexen Anionen. Silberionen und Fluoratome sind mit ihren Atomnummern gekennzeichnet, gestrichelte Linien stehen für Silber-Fluor-Sekundärkontakte.

299 pm bzw. $2 R_F = 294$ pm]. Statt dessen suchen alle C-F-Gruppen die Nähe der Silberionen und zeigen außerdem kurze Kontakte zu aromatischen CH-Gruppen. Jedes Silberion ist von vier Fluoratomen aus vier verschiedenen Nachbar-Anionen umgeben. Bezogen auf $d = R_{Ag} + R_F = 319$ pm streuen die acht Ag···F-Abstände (s. Tabelle 13) zwischen $d - 2$ pm und $d + 54$ pm mit einem pauschalen Mittelwert von 338,7 pm; die Winkel Ag···F-C liegen im Bereich 135–150°, die Winkel N-Ag···F im Bereich (90 ± 14) °. Die CH/F-Kontakte, in Tabelle 15 zusammengefasst und in Abbildung 14 exemplarisch für die F-Atome in

Nr.	C–H \cdots F–C	H \cdots F	C \cdots F	C–H \cdots F	H \cdots F–C	Symmetrieeoperation
1	C(16)–H(16) \cdots F(3)–C(34)	243	348,0(3)	165	121	$-x+2, -y, -z+1$
2	C(26)–H(26) \cdots F(4)–C(44)	244	348,5(3)	163	117	$-x+2, -y, -z$
3	C(36)–H(36) \cdots F(7)–C(74)	253	355,3(3)	156	117	$-x+1, -y+1, -z+1$
4	C(46)–H(46) \cdots F(8)–C(84)	245	350,8(3)	166	120	$-x+1, -y+1, -z$
5	C(56)–H(56) \cdots F(1)–C(14)	259	366,3(3)	174	114	wie Nr. 3
6	C(66)–H(66) \cdots F(2)–C(24)	244	351,8(3)	173	117	wie Nr. 4
7	C(76)–H(76) \cdots F(5)–C(54)	250	357,1(3)	171	114	wie Nr. 3
8	C(86)–H(86) \cdots F(6)–C(64)	244	349,8(3)	167	116	wie Nr. 4

Tabelle 15. Komplex **5**: Kurze interanionische Kontakte C–H \cdots F–C (Abstände in pm, Winkel in $^\circ$).

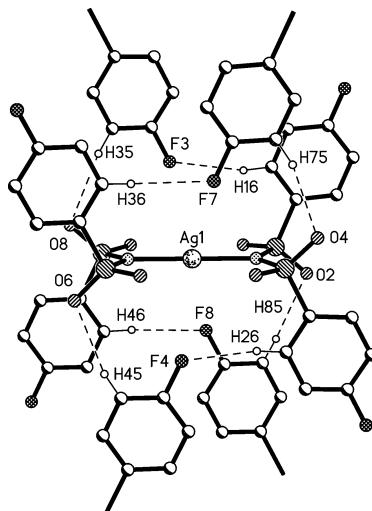


Abb. 14. Zur Kristallstruktur von **5**: Detailausschnitt aus Abb. 13 mit kurzen Kontakten C–H \cdots O und C–H \cdots F in der Umgebung von Ag(1). Ein entsprechendes Kontaktmuster tritt in der Umgebung von Ag(2) auf.

der Umgebung von Ag(1) dargestellt, finden sich zwischen den acht *ortho*-ständigen H(*n*6)-Atomen (*n* = 1–8) und den acht Fluoratomen. Hinsichtlich ihrer Abstands- und Winkelparameter erfüllen sie die sterischen Kriterien für schwache Wasserstoffbrücken des lange umstrittenen Typs C–H $^{\delta+}$ \cdots F $^{\delta-}$ –C [27]. So sind die H \cdots F-Abstände kleiner als oder annähernd gleich $R_H + R_F = 267$ bzw. 257 pm (mit $R_H = 120$ bzw. 110 pm), die Winkel C–H \cdots F tendieren mit Werten von 156–174 $^\circ$ zur Linearität, und alle Winkel H \cdots F–C sind mit einem Bereich von 114–121 $^\circ$ größer als 90 $^\circ$. Ferner existieren in der Anionenschicht acht kurze und großwinklige Wasserstoffbrücken der prototypischen Art C–H \cdots O, in denen die *meta*-ständigen H(*n*5)-Atome (*n* = 1–8) verbrückend zu den acht unabhängigen O(sc)-Akzeptoratomen wirken (Tabelle 14: H-Brücken *d*–*k*, exemplarische Darstellung von *f*, *g*, *j* und *k* in Abb. 14). Weitere schwache Wasserstoffbrücken zwischen Ionen aus benachbarten Schichten gehen von den aktivierte Methylgruppen koordinie-

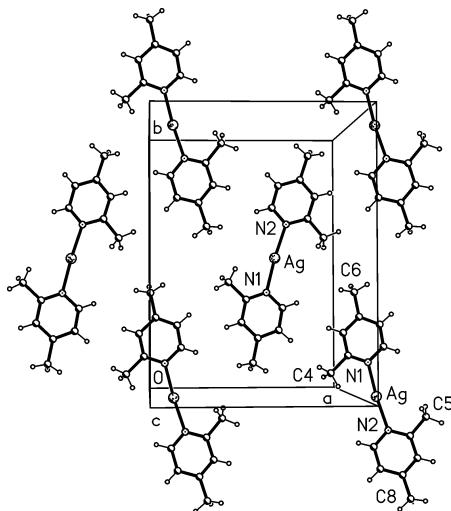


Abb. 15. Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **8**: Aufsichtsdarstellung einer Schicht aus [Ag(2,4-dimethylpyridin)2] $^+$ -Ionen (zum Vergleich mit Abb. 12).

render MeCN-Moleküle aus und nutzen als Akzeptoren vorzugsweise Sauerstoffatome aus antiperiplanaren O=S-Gruppen (Tabelle 14: H-Brücken *l*–*t*).

Mit einiger Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei der ($Z' = 2$)-Struktur von **5** um eine kinetische Form, die abgefangen wurde, bevor die molekularen Bausteine ihre endgültigen Lagen erreicht haben [8]. Hierfür spricht die mit **5** eng verwandte ($Z' = 1$)-Struktur des oben genannten Komplexes [Ag(2,4-dimethylpyridin)2][Ag(FA)2] (**8**). Die Packung von **8** besteht aus alternierenden Kationen- und Anionenschichten, die Schichten werden durch Gleitspiegelung in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ erzeugt. Die Anionenschicht stimmt hinsichtlich des Packungsmusters und der daraus resultierenden Ag \cdots F-Wechselwirkungen nahezu völlig mit der entsprechenden Schicht in **5** (Abb. 13) überein. In **8** existieren vier (statt acht) unabhängige Ag \cdots F-Kontakte im vergleichsweise engen Bereich von 328 bis 343 pm (Mittelwert 335,9 pm), die Winkel Ag \cdots F–C liegen im Bereich 141–155 $^\circ$, die Winkel N–Ag \cdots F im Be-

reich (90 ± 15)°. Demnach ist die in **5** auftretende Anordnung von $[\text{Ag}(\text{FA})_2]^-$ -Ionen glatt mit einer einzigen Art symmetrieäquivalenter Bausteine realisierbar. Ferner erscheint es möglich, in der Kationenschicht von **8** (s. Abb. 15) die Ionen unter Wahrung der Symmetrieäquivalenz durch ähnlich gestaltete und ungefähr gleich große Assoziate des Typs $[(\text{MeCN})_3\text{Ag}]^+\text{MeCN}$ zu ersetzen. Beispielsweise gelten für das Kation in **8** und für das in Abbildung 12 rechts unten gezeigte binäre Assoziat die Abmessungen $d[\text{C}(6)\cdots\text{C}(8)] = 1286$ bzw. 1323 pm und $d[\text{C}(4)\cdots\text{C}(5)] = 626$ bzw. 807 pm. Bemerkenswert ist schließlich auch, dass im Kation von **8** die Koordination des Silbers durch drei energetisch günstige $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakte von 282, 302 und 308 pm auf 2 + 3 erhöht ist, wohingegen in der symmetrisch weniger perfekten Packung von **5** das Silberion $\text{Ag}(4)$ nur einen kurzen $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakt von 318 pm eingeht und für $\text{Ag}(3)$ alle $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Abstände ≥ 377 pm sind (s. Tabelle 13).

Experimenteller Teil

Bildung der Kristalle

Synthese und Dehydratation der Silber-di(arensulfonyl)amide $\text{Ag}(\text{MA})$, $\text{Ag}(\text{NA})$, $\text{Ag}(\text{BA})$ und $\text{Ag}(\text{FA})$ erfolgten nach einem etablierten Verfahren [3e]. Zur Kristallzucht wurde eine ca. 0,1 M Lösung (L) des entsprechenden Silbersalzes in wasserfreiem Acetonitril auf 2-mL-Proberöhrchen verteilt und jede Portion mit einem apolaren Solvens (S) überschichtet. Die verschlossenen Röhrchen wurden einige Tage im Dunkeln aufbewahrt und dann nach diffraktionsfähigen Einkristallen abgesucht. In Versuchsreihen wurden das Überschichtungsmittel (S = Petrolether, Diethylether oder 1/1-Mischung dieser Solventien), das Volumenverhältnis $Q = V(\text{S})/V(\text{L})$ und die Lagerungstemperatur ($t = 4$ bzw. 20 °C) variiert. Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle entstanden unter folgenden Bedingungen: a) **1**:

S = Diethylether, $Q \approx 4/1$, $t = 20$ °C; b) **2**: S = Diethylether, $Q \approx 1/1$, $t = 4$ °C; c) **3**: S = 1/1-Mischung von Petrol- und Diethylether, $Q \approx 1/1$, $t = 4$ °C; d) **4**: S = Petrolether, $Q \approx 1/1$, $t = 4$ °C; e) **5**: S = Diethylether, $Q \approx 1/1$, $t = 4$ °C.

Röntgenstrukturanalysen

Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Kristalle wurden direkt aus den Proberöhrchen entnommen, in Inertöl auf Glasfäden montiert und ohne Verzug in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Bruker APEX-2 für **1**, Oxford Diffraktion Xcalibur E für **2**, Bruker SMART 1000 für **3–5**). Intensitäten wurden mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten auf der Grundlage von Multiscans (SADABS für **1**, **3** und **5**, CRYSTALISPRO für **2**, TWINABS für **4**). Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97 [28]). Die Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen. Die meisten Methyl-Wasserstoffatome konnten in Differenzsynthesen eindeutig identifiziert werden; Ausnahmen waren die nicht gut aufgelösten H-Atome an C(17) in **1**, C(2) in **3**, C(2) und C(3) in **4** sowie C(7) und C(8) in **5**. **Besondere Aspekte:** **3** kristallisierte als nicht-meroedrischer Zwillings (Rotation von 180° um [201]). Die Zwillingsanalyse mittelt alle äquivalenten Reflexe. Der Skalierungsfaktor für die Zwillingskomponenten verfeinerte auf 0,4898(7). – **5** kristallisiert in einer pseudo-monoklinen Zelle, die wahre Symmetrie ist aber triklin.

CCDC 719854 (**1**), 731953 (**2**), 719855 (**3**), 719856 (**4**) und 719857 (**5**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

A. R.-G. und K. C. I. erhielten finanzielle Unterstützung nach dem Erasmus-Programm.

- [1] CLXXXVI. Mitt.: E.-M. Zerbe, S. Roca Piñol, T. Hamann, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 1276–1290.
- [2] CSD = Cambridge Structural Database; siehe: F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [3] a) P. G. Jones, E. Bembenek, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 213–218; b) A. A. M. Aly, B. Walforth, H. Lang, *Z. Kristallogr., New Cryst. Struct.* **2004**, *219*, 489–491; c) R. R. Burch, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5359–5360; d) R. E. Bachmann, D. F. Andreeta, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5657–5663; e) A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Nägeke, D. Schomberg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 912–922.
- [4] C. H. Görbitz, H.-P. Hersleth, *Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 526–534.
- [5] Zahlreiche Veröffentlichungen in der Reihe „Polysulfonylamine“, zum Beispiel a) Synthese von Triphenylphosphangold(I)-di(arensulfonyl)amiden: C. Wölper, S. Roca Piñol, S. Durán Ibáñez, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1506–1516; b) Synthese von 1,1-Di(organosulfonyl)-3,3-diorganylharstoffen: J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 680–688.
- [6] Zu röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Hydraten von Silber-di(arensulfonyl)amiden siehe: a) M. Nägeke, P. G. Jones, A. Blaschette, D. Schom-

- burg, H. K. Cammenga, M. Epple, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1027–1036; b) P. G. Jones, D. Henschel, A. Weitze, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1514–1520; c) O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2399–2408.
- [7] H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette, M. Näveke, *Thermochim. Acta* **1989**, *151*, 171–178.
- [8] Auswahl neuerer Veröffentlichungen zum ($Z' > 1$)-Phänomen: 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. Afarin-kia, 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 (Nachtrag: 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.
- [9] Einzelheiten zur Konfiguration und zur konformativen Flexibilität von $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsten in Kristallstrukturen: a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720–727; b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2388–2398; c) O. Moers, A. Blaschette, V. Latorre, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 923–934.
- [10] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [11] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3108–3116.
- [12] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 274–279.
- [13] a) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 7–8; b) *ibid.*, S. 50; c) *ibid.*, S. 152–158.
- [14] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098–1110; b) M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2117–2132.
- [15] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250.
- [16] 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*, 1788–1805.
- [17] 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.
- [18] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127; dort zahlreiche Literaturverweise.
- [19] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [20] 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.
- [21] P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, *8*, 946–947.
- [22] J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3646–3669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3440–3461.
- [23] E.-M. Zerbe, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1265–1270.
- [24] E.-M. Zerbe, Dissertation, Technische Univ. Braunschweig, Braunschweig, **2006**, ISBN 3-89720-870-9; E.-M. Zerbe, P. G. Jones, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [25] V. Latorre, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1943–1952.
- [26] a) S. V. Ivanov, S. M. Ivanova, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6914–6915; b) J. T. Rhule, W. A. Neiwert, K. I. Hardcastle, B. T. Do, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12101–12102; c) A. P. Côté, G. K. H. Shizmizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6663–6673.
- [27] Zur Kontroverse um die Existenz stabilisierender Wasserstoffbrücken des Typs C–H···F–C siehe folgende Veröffentlichungen und die dort angeführten Literaturverweise: a) E. D’Oria, J. J. Novoa, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 423–436; b) G. Asensio, M. Medio-Simon, P. Alemán, C. Ramírez de Arellano, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2769–2778; c) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 645–658; d) E.-M. Zerbe, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 125–138; e) G. Haufe, T. C. Rosen, O. G. J. Meyer, R. Fröhlich, K. Rissanen, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 189–198.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.