

Einfaches System, vielfältige Strukturen: Eine Neuuntersuchung der (Amin)halogenidosilber(I)-Komplexe

A Simple System with many Structural Variants: A Reexamination of (Amine)halogenidosilver(I) Complexes

Christoph Wölper^a, María Dolores Polo Bastardés^a, Ina Dix^b, Daniel Kratzert^b,
and Peter G. Jones^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. **2010**, 65b, 647 – 673; received April 8, 2010

Professor Hubert Schmidbaur nachträglich zum 75. Geburtstag gewidmet

We report the structures of nineteen new amine silver halide complexes, some of them featuring previously unknown structure types, stoichiometries (such as $L_4Ag_5X_5$) and coordination numbers. Known structures have been included and analysed for non-classical hydrogen bonds. We have identified three important factors for the formation of certain structure types. First, Ag–X bonds that form a central framework, typically staircase-shaped. Secondly, hydrogen bonds or other secondary interactions competing with these leading to a weakening or disappearance of some of the central Ag–X bonds. Finally, the polarity of the substituent at nitrogen and the silver halides influence the stoichiometry of the complex.

Key words: Silver, Halides, Hydrogen Bonds, Amines

Einleitung

Aufgrund seiner flexiblen Koordinationseigenschaften ist Silber vermehrt in das Interesse von Strukturuntersuchungen gerückt. Insbesondere im Bereich des „Crystal Engineering“ findet Silber große Beachtung [z.B. 1, 2], obwohl die sehr flexible Geometrie dabei Vorteile wie auch Nachteile bietet. Um gezielt komplexe Kristallstrukturen zu synthetisieren, ist es sinnvoll, detaillierte Untersuchungen an einfachen Modellsystemen vorzunehmen, um generelle Aufbauprinzipien besser verstehen zu können. Ein derartiges System sind Silberhalogenide mit einfachen Stickstoffbasen. Trotz der enormen Fülle an bekannten Aminen ist die Zahl der kristallographisch untersuchten Silberhalogenid-Komplexe gering (Tabelle 1). Bei ersten Reihenuntersuchungen Mitte der 1980er waren Healey *et al.* federführend [3–6]. Sie fanden, dass die hauptsächlich verwendeten Pyridin-Derivate bevorzugt eine treppenförmige Polymerstruktur mit einem Verhältnis 1 : 1 Amin zu Silberhalogenid bil-

den. Ebenfalls gefunden wurden röhrenförmige Polymere, verzerrt würzelförmige Tetramere und Dimere. Healey *et al.* erklärten diese Strukturen als Fragmente der ursprünglichen Silberhalogenidstruktur. Seitdem sind nur wenige neue Strukturen hinzugekommen [7, 8], darunter zwei von uns (**9** und **12**, s.u.) in einer vorläufigen Veröffentlichung [9]. Eine Untersuchung der in den 1980er Jahren gerade erst ins Interesse der Kristallographen rückenden, nicht-klassischen („schwachen“ [10]) Wasserstoffbrücken, z. B. $CH \cdots \pi$, $CH \cdots X$ und $CH \cdots Ag$, wurde verständlicherweise damals nicht vorgenommen und soll hier nachgeholt werden. Da bis auf wenige sekundäre Amine mit N–H-Funktionen nur Pyridin-Derivate verwendet wurden, war es bislang nur sehr eingeschränkt möglich zu sagen, welchen Einfluss klassische Wasserstoffbrücken auf die Packungen haben. Unsere Untersuchungen an entsprechenden Goldkomplexen zeigten, dass viele Amine mit N–H-Funktionen stabile Komplexe mit Wasserstoffbrücken der Form $N–H \cdots Cl–Au$ bilden [11–16]. Ziel unserer Untersuchungen war es

	Silberchlorid	Silverbromid	Silberiodid
Pyridin		T(1 : 1) KALNUG [3]	T(1 : 1) KALPAO [3]
2-Picolin		D(2 : 1) DEDNOP [5]	T(1 : 1) CIXXEM [6]
3-Picolin	M(3 : 1) LAJZUS [8]	R(1 : 1) DEDNUV [5]	T(1 : 1) CIXXIQ [6]
4-Picolin		T(1 : 1) DEDPAD [5]	T(1 : 1) 1
2,3-Lutidin		T(1 : 1) ^b	
2,4-Lutidin	T(1 : 1) 2		T(1 : 1) 3
3,4-Lutidin	K(2 : 1) 4		T(1 : 1) 5
3,5-Lutidin	T(1 : 1) 6		
2,4,6-Kollidin	T ₁ (1 : 1) KALPES [3]	T ₁ (1 : 1) KALPIW [3]	T ₁ (1 : 1) KALPOC [3]
Chinolin	S ₂ (1 : 1) CEGTEN [20]	S ₂ (1 : 1) CEGTIR [20]	T(1 : 1) CIXXOW [6]
3-Methylisochinolin	D(2 : 1) NEFVEA [7]		
Chinaldin	T ₃ (1 : 1) KALPU [3]	T ₃ (1 : 1) KALREU [3]	
Benzylamin	M(1 : 1) 7	M(1 : 1) 8	
Cyclohexylamin	M(4 : 3) 9	S(1 : 1) 11	
	M(2 : 1) 10		
Piperidin	K(2 : 1) GEFDIE [4]	W ₁ (1 : 1) KALRIY [3]	W ₁ (1 : 1) PIPAGI [3]
	M(3 : 1) JEYDUN [21]		
4-Methylpiperidin	W(4 : 5) 12	S(2 : 3) 13	
Morpholin	K ₄ (2 : 1) 14	K ₄ (2 : 1) 15	T(1 : 1) MORAGI [19]
Diethylamin	R(1 : 1) KALSAR [3]	R(1 : 1) KALSEV [3]	R(1 : 1) KALSIZ [3]
2,2,6,6-Tetramethylpiperidin			W(1 : 1) KALRUK [3]
Phenylethylamin	M(1 : 1) 16	L ₅ (1 : 1) 17	L ₅ (1 : 1) 18
Pyrrolidin	S/M(1 : 1) 19		

daher, eine breitere Datenbasis zu schaffen, um auf dieser Grundlage in Kombination mit neuen Erkenntnissen über Wechselwirkungen ein tieferes Verständnis der Strukturchemie des Silbers zu erhalten. Besondere Beachtung sollten die Verbindungen des Silberchlorids finden, da diese aufgrund ihrer durch extrem leichten Aminverlust verursachten Instabilität Healey *et al.* ohne moderne Tieftemperaturmesstechnik in den 1980er Jahren nur sehr eingeschränkt zugänglich waren.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturvielfalt

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, zeigen die Silberkomplexe eine Reihe verschiedener Strukturtypen. Die Strukturen eines Typs weisen insbesondere in Bezug auf das zentrale Silberhalogenidgerüst große Ähnlichkeit auf. Zum Teil sind homologe Strukturen auch isotyp. Im Folgenden sollen diese verschiedenen Typen näher beschrieben werden; ferner soll erklärt werden, unter welchen Bedingungen es zu ihrer Ausbildung kommt. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte ein bis dato unbekannter Strukturtyp, ein Schichtpolymer (**17**, **18**), entdeckt werden, sowie drei Strukturen mit ungewöhnlichen Stöchiometrien Amin : Silber (4 : 3 in **9**, 4 : 5 in **12**, 2 : 3 in **13**). Bei **12** und **13** konnte erstmals bei dieser Verbindungsklasse ein Überschuss des Silberhalogenids beobachtet werden.

Tabelle 1. Übersicht über die neuen und bekannten Amin-silberhalogenid-Komplexe mit einzähnigen Aminliganden^a.

^a T: Treppenpolymer, D: Dimer, M: Monomer, R: Röhrenpolymer, K: Kettenpolymer, S: Strangpolymer, W: würzelförmiges Tetramer, L (= layer): Schichtstruktur. Strukturen mit gleichem tiefgestelltem Index sind isotyp. Das Verhältnis Ligand : Silberhalogenid wird in Klammern angegeben. Zeichenketten entsprechen den CSD-Refcodes [28]. Die Strukturen von **9** und **12** wurden bereits vorläufig veröffentlicht [9];
^b Daten in nicht-veröffentlichtbarer Qualität.

Treppenförmige Polymerstrukturen

Das Grundgerüst des Treppenpolymers sind zwei zick-zack-förmige Ketten aus Silber und Halogeniden. Diese Ketten sind durch Ag-X-Bindungen zu einer durch ihre Zick-zack-Form einer Treppe ähnelnden, in Projektion leiterartigen Anordnung verbunden (eine Aneinanderreihung paralleler Vierringe sieht in Projektion wie ein „Ladderaus“ aus). Silber ist dabei von drei Halogeniden koordiniert und umgekehrt. Das Amin:Silberhalogenid-Verhältnis beträgt in allen Fällen 1 : 1. Beim Silber wird die Koordinationsphäre durch den Stickstoff des Liganden, bei dem es sich mit einer Ausnahme um einen heterocyclischen Aromaten handelt, vervollständigt. Die Koordinationszahl des Silbers beträgt also 4 bei verzerrt tetraedrischer Geometrie, die des Halogenids 3 (Abb. 1). Bei den Chlor- und Bromverbindungen sind die „Sprossen“-Bindungen signifikant länger als die der Ketten („Holme“ der Leiter – die allerdings im Gegensatz zu normalen Holmen nicht linear sind!). Innerhalb aller Vierringe kommt es zwangsläufig zu



Abb. 1. Grundgerüst des treppenförmigen Polymers (aus Koordinaten von Bromo(pyridin)silber(I) erstellt).

Tabelle 2. Bindungslängen, -winkel und weitere Strukturparameter der Treppenpolymere^{a,b}.

	Amin	Ag–X	Ag–X–Ag	X–Ag–X	τ	δ	ε	Tr
Silberchlorid ($X = \text{Cl}$)	2,4-Lutidin 2	2,7999(12) 2,5029(12) 2,7341(13)	101,56(4) 74,31(3) 77,93(3)	101,56(4) 100,69(4) 106,80(3)	106,23(2)	89,8	90,2	<i>a</i>
	3,5-Lutidin 6	2,7092(8) 2,5634(8) 2,5849(8)	124,08(3) 71,26(2) 72,76(2)	115,64(2) 107,24(2) 107,72(2)	132,25(1)	83,0	97,0	<i>c</i>
	2,4,6-Kollidin	2,74(1) 2,59(1) 2,60(1)	106,6(3) 74,7(3) 88,3(3)	106,6(3) 91,7(3) 105,3(3)	107,7(2)	85,9	94,1	<i>a</i>
	Chinaldin	2,78(2) 2,67(2) 2,69(2)	101,0(8) 70,1(5) 86,5(6)	101,0(8) 93,4(6) 109,8(7)	103,1	89,6	90,4	<i>a</i>
Silverbromid ($X = \text{Br}$)	Pyridin	2,818(1) 2,627(1) 2,772(1)	103,31(5) 67,45(3) 72,50(4)	103,31(5) 107,50(4) 112,54(4)	113,1	55,8	124,2	<i>a</i>
	4-Picolin	2,861(5) 2,637(6) 2,637(6)	110,0(2) 69,0(1) 70,1(1)	110,0(2) 109,9(2) 111,0(2)	121,9	59,3	120,7	<i>c</i>
	2,4,6-Kollidin	2,830(2) 2,699(2) 2,726(2)	106,04(7) 73,54(5) 87,02(6)	106,04(7) 92,98(6) 106,46(6)	107,7(3)	81,9	98,1	<i>a</i>
	Chinaldin	2,830(2) 2,699(2) 2,726(2)	106,04(7) 73,54(5) 87,02(6)	106,04(7) 92,98(6) 106,46(6)	107,7(3)	81,9	98,1	<i>a</i>
Silberiodid ($X = \text{I}$)	Pyridin	2,798(3)/ 2,968(3) ^b 2,850(4)/ 2,809(3) ^b 2,914(3)/ 2,865(3) ^b	109,03(9)/ 108,28(9) ^b 64,11(8)/ 61,46(7) ^b 68,10(9)/ 68,20(8) ^b	106,2(1)/ 111,1(1) ^b 111,9(1)/ 111,8(1) ^b 119,2(1)/ 115,2(1) ^b	125,6/ 127,3 ^b	58,3	121,7	<i>c</i>
	2-Picolin	2,850(2) 2,880(1) 2,888(2)	104,79(7) 67,79(4) 67,89(4)	104,79(7) 112,05(5) 112,27(5)	117,6	66,0	114,0	<i>c</i>
	3-Picolin	2,895(3) 2,829(2) 2,851(2)	109,32(6) 65,05(3) 65,33(3)	109,32(6) 114,46(4) 115,15(4)	128,0	51,1	128,9	<i>b</i>
	4-Picolin 1	2,9131(4) 2,8122(4) 2,8653(4)	102,545(11) 63,428(9) 64,065(9)	102,545(11) 115,402(13) 117,096(13)	130,90(1)	53,1	126,9	<i>a</i>
	2,4-Lutidin 3	2,8996(8) 2,8365(17) 2,8875(18)	101,80(2) 64,54(3) 65,17(3)	101,80(2) 114,35(5) 115,94(6)	118,04(2)	68,7	111,3	<i>c</i>
	3,4-Lutidin 5	2,9005(3) 2,8127(3) 2,8781(3)	105,172(9) 62,753(7) 66,403(7)	105,172(9) 113,598(7) 117,249(7)	144,53(1)	57,8	122,2	<i>a</i>
	2,4,6-Kollidin	<i>isotyp zum Bromokomplex</i>						
	Chinolin	2,956(3) 2,797(3) 2,905(3)	102,73(9) 62,95(6) 72,44(7)	102,73(9) 107,56(7) 117,05(7)	114,9	75,2	104,8	<i>c</i>
	Morpholin	2,908(6) 2,824(6) 2,844(6)	106,0(2) 70,1(2) 70,4(2)	106,0(2) 109,5(2) 110,1(2)	116,1	84,1	95,9	<i>b</i>

^a Abstände werden durchgehend in Å, Winkel in Grad angegeben; ^b die Bindungslänge in der jeweils ersten Zeile ist die Länge der „Leitersprosse“. Bindungswinkel in der ersten Zeile sind die Winkel in der Kette. Werte τ ohne Standardabweichungen sind aus den in der CSD deponierten Koordinaten berechnet. Die Daten der bereits bekannten Strukturen sind aus den in Tab. 1 zitierten Veröffentlichungen entnommen. Tr: Translationsrichtung des Polymers; ^b Werte der zweiten unabhängigen Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 3. Wechselwirkungen der Treppenpolymere^a.

	Nr.	DH···A	Symmetrieeoperator	H···A	H···R	DH···A	H···MR
Chloro(2,4-lutidin)silber(I) (2)	T-1	C6–H6···Cl	$x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1$	2,87		136,8	
	T-2	C8–H8b···Cl	$-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$	2,86		161,2	
Chloro(3,5-lutidin)silber(I) (6)	T-3	C7–H7c···Cl	$-x + 1/2, -y + 1/2, -z + 1$	2,99		162,3	
	T-4	C7–H7a···M1	$-x, y, z - 1/2$	3,03	2,900(14)	125,4	73,5
Chloro(2,4,6-kollidin)silber(I)	T-5	C2–H3···Cl1	$x - 1, y, z$	2,87		159,5	
	T-6	C5–H6···Cl1	$x - 1, -y + 1/2, z - 1/2$	2,93		161,0	
Chloro(chinaldin)silber(I)	T-7	C3–H4···Cl1	$-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$	2,91		127,0	
Bromo(chinaldin)silber(I)	T-8	C3–H4···Br1	$-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$	3,01		136,2	
	T-9	C9–H9···Br1	$-x + 1, -y, -z$	3,03		141,5	
Iodo(pyridin)silber(I)	T-10	C1–H1···M2	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$	3,27	3,23	119,7	81,1
	T-11	C5–H5···M2	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$	3,01	2,87	127,5	72,5
	T-12	C6–H6···M1	$-x + 1, -y, -z$	3,29	2,86	114,2	60,3
	T-13	C7–H7···M1	$-x + 1, -y, -z$	3,13	2,95	112,5	70,2
	T-14	C9–H9···M1	$-x + 1, -y, -z + 1$	3,40	2,94	110,2	60,1
	T-15	C10–H10···M1	$-x + 1, -y, -z + 1$	3,40	3,17	98,1	69,1
M1: Ringmittelpunkt von N1 und C1–C5, M2: Ringmittelpunkt von N2 und C6–C10							
Iodo(3-picolin)silber(I)	T-16	C3–H5···M1	$x, y - 1, z$	3,04	2,83	147,4	68,5
	T-17	C5–H3···M1	$-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$	3,57	2,81	125,1	51,9
	T-18	C6–H4···M1	$-x + 1/2, y + 1/2, -z + 3/2$	3,53	2,87	127,8	54,6
Iodo(2,4-lutidin)silber(I) (3)	T-19	C8–H8c···M1	$x, y, z + 1$	2,84	2,78(4)	131,6	77,8
Iodo(3,4-lutidin)silber(I) (5)	T-20	C8–H8c···M1	$x + 1, y, z$	2,98	2,751(11)	120,0	67,6
Iodo(morpholin)silber(I)	T-21	C1–H1···I1	$-x + 1/2, y + 1/2, -z$	3,10		126,9	
	T-22	C3–H6···I1	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1$	3,18		175,0	
	T-23	N1–H9···O1	$x, y + 1, z$	2,04		175,6	

^a M: Ringmittelpunkt (bei mehr als einem Ring bei der entsprechenden Struktur genau definiert), R: Ringebene.

kurzen Ag···Ag-Kontakten von knapp über 3 Å; dieses gilt auch bei Vierringen der anderen Strukturtypen, wo aber nicht mehr explizit darauf hingewiesen wird. Die Bindungswinkel innerhalb der Ketten liegen zwischen 101° und 110° und sind am Silber und Halogenid symmetrieebedingt identisch, solange es nur zwei Ag–X-Bindungen pro Zelltranslation gibt (die Dreiecke Ag–X–Ag' und X–Ag'–X', wo die Striche der nächsten AgX-Einheit in der Kette entsprechen, sind kongruent); Ausnahmen bilden Verbindung **6** (s. u.) sowie das Iodo(pyridin)silber(I) [3], da hier zwei unabhängige Formeleinheiten die asymmetrische Einheit bilden (geometrische Daten zu den Treppenstrukturen siehe Tabelle 2). Die Interplanarwinkel τ zwischen den benachbarten Flächen der Treppe decken einen Bereich von 102° bis 145° ab. Aus der Diskrepanz zwischen τ und den Bindungswinkeln in der Kette wird deutlich, dass es sich bei den Flächen nicht um Rechtecke handeln kann. Die Abweichung von der rechteckigen Form nimmt mit der Ordnungszahl des Halogenids zu, wie aus den Bindungswinkeln zu den „Sprossen“ der Leiter zu entnehmen und in Abb. 2 dargestellt ist. Fortgesetzt werden die Polymere über Inversion im Fall von monoklinen Raumgruppen ($P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$) und 2_1 -Schrauben bei orthorhombischen ($P2_12_12_1$). Eine Aus-

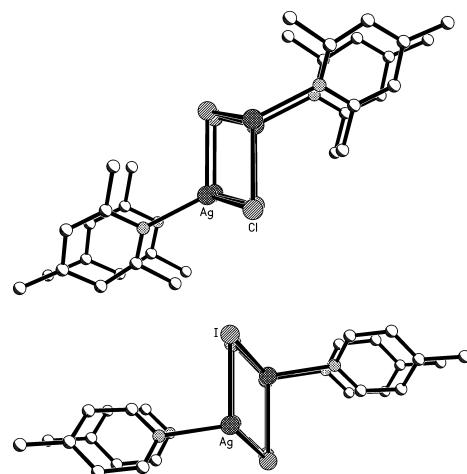


Abb. 2. Ansicht entlang der Treppe: Chloro(2,4,6-kollidin)silber(I) (oben), **1** (unten).

nahme bildet hier das Iodo(3-picolin)silber(I) [3], da hier bei monokliner Struktur das Polymer durch eine 2_1 -Schraubenachse erzeugt wird und nicht durch Inversion. Ursache dieser Besonderheit ist die CH···π-Wechselwirkungen T-16 [17] (Tabelle 3). Die für ihre Existenz notwendige Anordnung (Abb. 3 unten) der Picolinringe ist nur durch eine 2_1 -Schraubenachse, nicht jedoch durch ein Inversionszentrum zu verwirk-

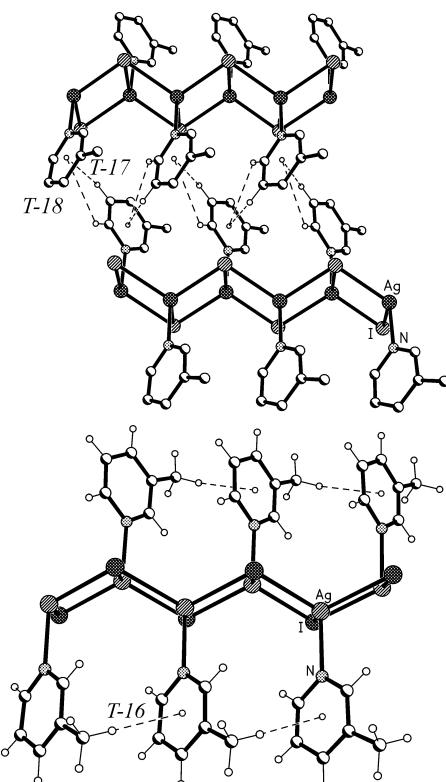


Abb. 3. Wechselwirkungen in Iodo(3-picolin)silber(I) entlang der 2₁-Schraubenachse.

lichen. Ebenfalls über eine 2₁-Schraubenachse kommen die Wechselwirkungen T-17 und T-18 (Abb. 3 oben, Daten in Tabelle 3) zwischen zwei Treppen zustande. Eine weitere Struktur, die Abweichungen zeigt, ist die von Iodo(pyridin)silber(I) [3] mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Auch hier ist die Ursache in Wechselwirkungen zwischen den Ringen zu sehen. Die CH···π-Wechselwirkungen zwischen den Pyridinringen können nur durch die alternierenden I–Ag(Sprosse)–N–C Torsionswinkel (7,2° bzw. –56,2°) um die Ag–N-Bindungen der beiden unabhängigen Liganden zustande kommen (Abb. 4).

Die Anordnung der Stränge ist üblicherweise annähernd hexagonal und nach Kitaigorodski [18] durch das Streben nach dichtester Packung zu erklären. Beschrieben werden kann die Anordnung der Stränge durch die Winkel δ und ε in der von vier benachbarten Polymeren gebildete Raute. Als Eckpunkte der Raute wurden die Positionen der die Treppe generierenden Symmetrieelemente verwendet und δ und ε dann trigonometrisch aus den Zellkonstanten berech-

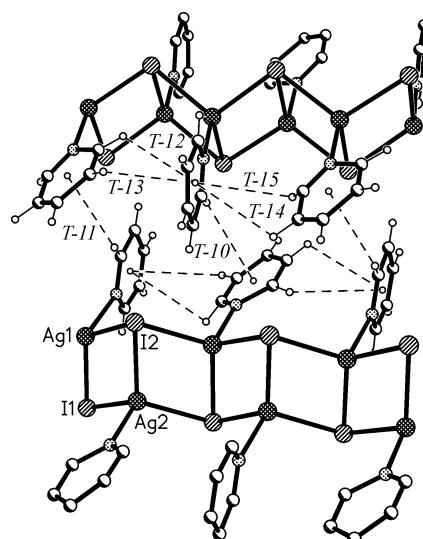


Abb. 4. Wechselwirkungen in Iodo(pyridin)silber(I) zwischen den unabhängigen Molekülen.

net. Für eine exakt hexagonale Anordnung sollte $\delta = 60^\circ$ und $\varepsilon = 120^\circ$ sein. Die für die einzelnen Strukturen tatsächlich gefunden Werte sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Auffällige Abweichungen von den Idealwerten sind nur dann zu finden, wenn in der Ring in *ortho*-Position einen Substituenten trägt, und sind somit auf sterische Gründe zurückzuführen. Aufgrund der länger werdenden Ag–X-Bindungen werden die Abweichungen von den Chloro- zu den Iodoverbindungen geringer; ausgenommen sind dabei isotype Verbindungen der Homologen.

Mit zwei Ausnahmen reihen sich die neu erhaltenen Treppenstrukturen ohne besondere Auffälligkeiten in die bereits vorhandenen ein. Verbindung **3** kristallisiert in der bislang noch nicht aufgetretenen Raumgruppe *Pna*2₁. Auf die Struktur hat dieses Detail jedoch

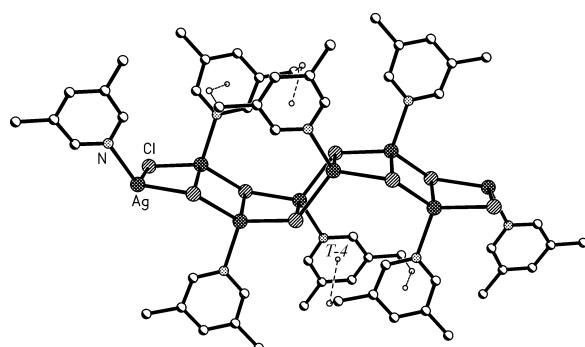


Abb. 5. Wechselwirkungen in der wellenförmigen Struktur von **6**.

	Amin	Ag-X	Ag-X-Ag	X-Ag-X	Ag-X-Ag-X	Tr
$X = \text{Cl}$	3,4-Lutidin 4 (K)	2,6122(6) 2,6151(6)	102,51(2)	129,709(18)	0,076(12) 179,26(11)	<i>b</i>
	Piperidin (K)	2,524(3) 2,667(3)	102,62(9)	107,33(8)	0,5 177,9	
$X = \text{Br}$	Morpholin 14 (K)	2,6396(4) 2,6796(4)	114,348(13)	103,709(9)	35,792(16) 90,80(2)	<i>b</i>
	3-Picolin (R)	2,690(1) 2,735(2) 2,822(1) ^a	107,14(4)	105,85(4)	0,6 179,3	<i>c</i>
	Morpholin 15 (K)	2,7279(3) 2,7762(3)	115,624(8)	101,625(8)	37,319(9) 87,23(1)	<i>b</i>

Tabelle 4. Bindungslängen, -winkel und weitere Strukturparameter der Ketten- und Röhrenpolymere.

^a Daten zur Bindung zwischen den beiden Ketten.

keinen Einfluss, da hier wie auch bei den anderen orthorhombischen Strukturen das Polymer durch eine 21-Schraubenachse aufgebaut wird. Deutliche Abweichungen zeigen sich jedoch bei **6**. Hier ist sowohl die Gestalt als auch die das Polymer erzeugende Symmetrieroberfläche abweichend. Die Leiteranordnung der Silber- und Chloratome ist wellenförmig und wird über eine *c*-Gleitspielebene und eine 2-zählige Achse generiert, wodurch sich eine Translation erst nach vier Treppenstufen statt wie sonst zwei ergibt. Die Wellenform bildet sich durch die $\text{CH} \cdots \pi$ -Wechselwirkung *T-4* zwischen zwei benachbarten Liganden (Abb. 5).

Generell sind in den Treppenstrukturen wenige und dann auch nur schwach ausgeprägte sekundäre Wechselwirkungen zu finden. Die stärksten unter ihnen sind $\text{CH} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (*T-19*, *T-20*, nicht abgebildet) zwischen den Liganden parallel zum Strang. In einigen der Fälle, bei denen schwache Wechselwirkungen zwischen den Treppen auftreten, zeigt sich eine größere Abweichung von der dichtesten Packung, so dass nicht nur sterische Effekte, sondern auch

schwache nicht-klassische Wasserstoffbrücken die Packung beeinflussen könnten. Besonders zu erwähnen ist die Struktur von Iodo(morpholin)silber(I) [19], da es sich hier um ein sekundäres Amin handelt und somit ein Donor für klassische Wasserstoffbrücken zur Verfügung steht (Abb. 6).

Röhren- und kettenförmige Polymere

Ketten- und Röhrenpolymere können zusammengefasst werden, da ihre grundsätzliche Morphologie ähnlich ist (Tabellen 4 und 5). Ersetzt man bei einem Kettenpolymer einen der Aminliganden durch eine Ag-X-Bindung zu einer weiteren Kette mit nur einem Aminliganden, erhält man ein Röhrenpolymer. In den Kettenpolymeren ist also ein Amin:Silberhalogenid-Verhältnis von 2 : 1 zu finden, in den Röhrenpolymeren eines von 1 : 1. Die Koordinationszahl des Silbers ist in allen Fällen 4 bei verzerrt tetraedrischer Umgebung. Abgesehen von den Diethylaminverbindungen, die wegen ihrer Unordnung nicht im Detail diskutiert werden, ist Bromo(3-picolin)silber(I) die einzige Struktur, die als Röhrenpolymer vorliegt.

In den kettenförmigen Polymeren ist die Koordinationszahl des Silbers vier, wovon zwei Liganden Amine sind und zwei Halogenide. Die Koordinationszahl der Halogenide beträgt zwei. Durch die zusätzliche Ag-X-Bindung in den Röhrenstrukturen erhöht sich die Koordinationszahl des Halogens hier auf drei. Die des Silbers bleibt vier, hier jedoch aus einem Amin und drei Halogeniden resultierend. Alle Röhren- und Kettenpolymere sind durch sekundäre Wechselwirkungen stabilisiert. Bei den drei Diethylaminkomplexen [3] können die Aussagen nur sehr vage sein, da insbesondere im Iodo-Komplex die Position des Silbers und des Halogenids schwer ungeordnet ist. Die Anordnung der Liganden legt aber nahe, entlang der Röhre klassi-

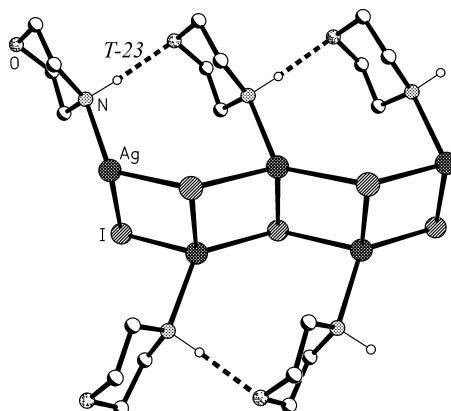


Abb. 6. Wechselwirkungen (klassische H-Brücken) in Iodo(morpholin)silber(I).

Tabelle 5. Wechselwirkungen der Ketten- und Röhrenpolymere^a.

	Nr.	DH···A	Symmetriegerator	H···A	H···R	DH···A	H···MR
Chlorobis(3,4-lutidin)silber(I) (4)	K-1	C12–H12···Ag	$-x+1, y+1/2, -z+3/2$	2,99		160,2	
	K-2	C18–H18b···Ag	$-x+1, -y+1, -z+1$	2,96		143,0	
	K-3	C22–H22···Ag	$-x+1, y+1/2, -z+3/2$	3,01		152,4	
	K-4	C17–H17c···M2	$-x+1, y+1/2, -z+3/2$	2,95	2,910(16)	120,1	80,7
	K-5	C27–H27c···M1	$-x+1, y+1/2, -z+3/2$	3,00	2,819(16)	111,9	69,8
Chlorobis(morpholin)silber(I) (14)	K-6	N11–H11···Cl	$x, y-1, z$	2,54(2)		162,2(18)	
	K-7	N21–H21···O14	$x, -y, z-1/2$	2,41(2)		154,4(19)	
	K-8	C15–H15a···Cl	$-x+1/2, -y+1/2, -z+1$	2,91		133,6	
	K-9	C26–H26b···O24	$-x, -y+1, -z$	2,63		164,1	
Chlorobis(piperidin)silber(I)	K-10	N1–H1···Cl1	$x, y+1, z$	2,43		161,1	
	K-11	N1–H12···Cl1	$x, y+1, z$	2,61		134,8	
Bromo(3-picolin)silber(I)	R-1	C1–H1···Ag1	$x, -y+1/2, z-1/2$	2,99		164,5	
	R-2	C6–H7···Br1		3,04		132,9	
	R-3	C3–H3···M1	$x, -y+1/2, z-1/2$	2,87	2,85	134,7	82,9
Bromobis(morpholin)silber(I) (15)	K-12	N11–H11···O24	$x, -y, z-1/2$	2,41(3)		156(3)	
	K-13	N21–H21···Br	$x, y-1, z$	2,61(3)		170(2)	
	K-14	C12–H12B···O14	$-x, -y+1, -z$	2,60		163,9	
	K-15	C23–H23A···Br	$-x+1/2, -y+1/2, -z+1$	2,95		136,4	
Bromo(3-picolin)silber(I)	R-4	M1···M1	$-x+1, -y, -z$			M···M	R···R
						R/R	d
				3,588	3,34	0	1,30

^a R/R: Interplanarwinkel der Ringe, d: Parallelverschiebung der Ringe.

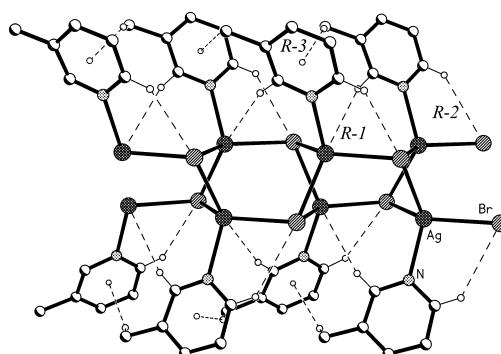
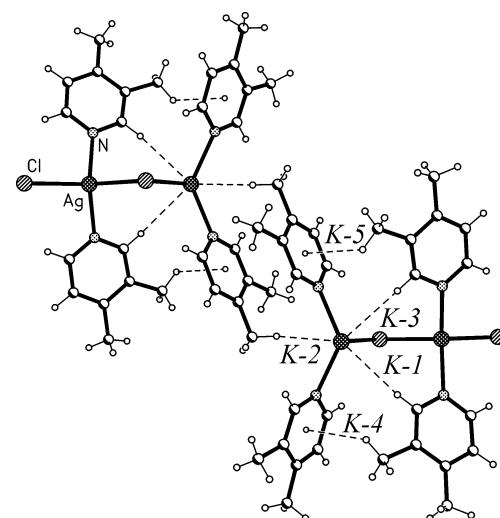


Abb. 7. Wechselwirkungen in Bromo(3-picolin)silber(I).

sche Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen der Diethylamine und den Halogeniden zu vermuten. Bei der Struktur von Bromo(3-picolin)silber(I) [5] sind die für die Ausbildung der Röhrenstruktur verantwortlichen Wechselwirkungen eindeutig zu identifizieren. Es handelt sich in Ermangelung von klassischen Donoren um die CH···Ag- und CH···π-Kontakte *R*-1 bis *R*-3 entlang der Röhren (Abb. 7), sowie die π···π-Wechselwirkung *R*-4 (nicht abgebildet) zwischen ihnen. Auch in der Kettenstruktur von **4** sind es CH···Ag- und CH···π-Wechselwirkungen (*K*-1, *K*-3, *K*-4, *K*-5), die für die Stabilisierung des Polymers sorgen (Abb. 8). Ebenso ist hier zwischen den Ketten eine Wechselwirkung auszumachen, die CH···Ag-Brücke *K*-2. Die Wechselwirkungen im Chlorobis(piperidin)silber(I) [4] beschränken sich auf

Abb. 8. Wechselwirkungen in **4**.

die klassischen Wasserstoffbrücken *K*-10 und *K*-11 (Abb. 9). Zwischen den Ketten sind hier keine Interaktionen zu finden. Die beiden isotopen Ketten mit Morpholinliganden in **14** und **15** sind von unterschiedlicher Gestalt, da die Torsion um die Silberhalogenidbindungen nicht wie bei den anderen Strukturen alternierend 0° und 180° beträgt, sondern ca. 35° und 91° bzw. 37° und 87°. Dadurch ergibt sich eine helicale Form der Kette. Stabilisiert wird diese Form durch eine klassische Wasserstoffbrücke (*K*-6 in Abb. 10 bzw. *K*-13). Zwei weitere (*K*-7, *K*-8 bzw. *K*-12, *K*-15; erstere

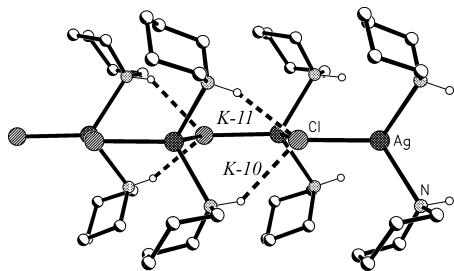


Abb. 9. Wechselwirkungen (klassische H-Brücken) in Chlорobis(piperidin)silber(I).

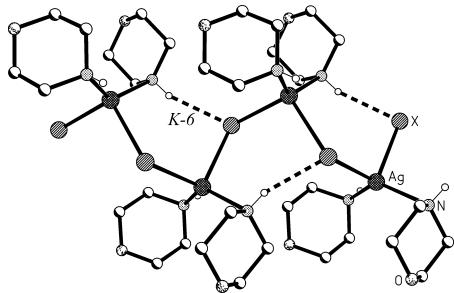


Abb. 10. Wechselwirkungen in der Kette bei den isotypen Strukturen **14** und **15** (Wechselwirkungen aus **14** beschriftet).

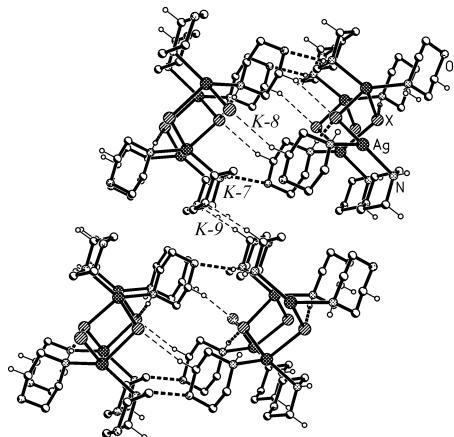


Abb. 11. Wechselwirkungen zwischen den Ketten bei **14** und **15** (Blickrichtung parallel zur Kette, Wechselwirkungen aus **14** beschriftet, klassische Wasserstoffbrücken dick, nicht-klassische dünn gestrichelt, K-6 ist verdeckt).

jeweils klassisch) verbinden die Ketten in *a*-Richtung zur Schicht. Durch eine nicht-klassische Brücke (*K*-9 bzw. *K*-14) werden die Schichten untereinander verbunden (Abb. 11).

Strangförmige Polymere

Der Strukturtyp „strangförmige Polymere“ wird von folgenden Verbindungen vertreten: den isotypen Kom-

Tabelle 6. Bindungslängen und -winkel an den Silberatomen in **11**^a.

Ag1-Br1	2,6978(8)	Br2 ^{#4} -Ag2-Br2 ^{#5}	105,16(4)
Ag1-Br2	2,7160(8)	N20-Ag3-N10	158,38(19)
Ag2-Br1	2,6896(8)	N10-Ag3-Br1 ^{#2}	83,71(15)
Ag2-Br2 ^{#4}	2,7071(8)	N20-Ag3-Br1#	103,11(16)
Ag3-N10	2,218(6)	N10-Ag3-Br2	97,72(13)
Ag3-N20	2,200(6)	N20-Ag3-Br2	102,83(14)
Ag3-Br2	2,9547(8)	Br2-Ag3-Br1 ^{#2}	89,11(2)
Ag4-Br3	2,7096(8)	Br4-Ag4-Br4 ^{#6}	103,64(4)
Ag4-Br4	2,6932(8)	Br4-Ag4-Br3	116,02(2)
Ag5-Br3	2,7076(8)	Br4 ^{#6} -Ag4-Br3	106,97(2)
Ag5-Br4 ^{#3}	2,6941(8)	Br3-Ag4-Br3 ^{#6}	107,55(4)
Ag6-N30	2,205(6)	Br4 ^{#3} -Ag5-Br4 ^{#5}	103,59(4)
Ag6-N40	2,198(6)	Br4 ^{#3} -Ag5-Br3	116,01(2)
Ag6-Br4	3,0212(9)	Br4 ^{#5} -Ag5-Br3	106,95(2)
Br1 ^{#1} -Ag1-Br1	106,22(4)	Br3-Ag5-Br3 ^{#6}	107,67(4)
Br1 ^{#1} -Ag1-Br2 ^{#1}	102,74(2)	N40-Ag6-N30	160,2(2)
Br1-Ag1-Br2 ^{#1}	120,88(2)	N30-Ag6-Br3 ^{#7}	92,27(14)
Br2 ^{#1} -Ag1-Br2	104,67(4)	N40-Ag6-Br3 ^{#7}	106,68(14)
Br1 ^{#1} -Ag2-Br1	106,68(4)	N30-Ag6-Br4	98,78(16)
Br1 ^{#1} -Ag2-Br2 ^{#4}	102,45(2)	N40-Ag6-Br4	86,37(15)
Br1-Ag2-Br2 ^{#4}	120,67(2)	Br3 ^{#7} -Ag6-Br4	91,92(2)

^a Symmetrieroberungen: ^{#1} $-x+1, y, -z+1/2$; ^{#2} $x, y+1, z$; ^{#3} $x, y-1, z$; ^{#4} $-x+1, y-1, -z+1/2$; ^{#5} $-x+2, y-1, -z+1/2$; ^{#6} $-x+2, y, -z+1/2$; ^{#7} $-x+2, y+1, -z+1/2$.

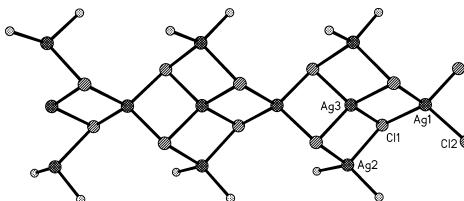


Abb. 12. Grundgerüst von Chlоро(chinolin)silber(I), einem Vertreter der rotationssymmetrischen Strangpolymere (Ag1 und Ag3 liegen auf der zweizähligen Achse parallel zu *b*). Der topologisch äquivalente Strang von Verbindung **11** wird in Abb. 16 dargestellt.

plexen (Chinolin) AgX mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ [20]; Verbindung **11** (Tabelle 6), mit zwei unabhängigen Formeleinheiten, die jeweils einen topologisch gleichen Strang bilden; sowie die komplizierteren Verbindungen **13** und **19** (Tabellen 7, 8). Er zeichnet sich dadurch aus, dass die inneren Silberatome eines Strangs nur von Halogeniden, die peripheren Silberatome von Halogeniden und Aminen koordiniert sind (Tabelle 9). Die ersten drei der o. g. Strangstrukturen weisen zweizählige Rotationssymmetrie sowie eine 1 : 1-Zusammensetzung auf (Abb. 12). In einem Strang liegen zwei der drei unabhängigen Silberatome auf zweizähligen Achsen. Die Koordinationszahl des Silbers beträgt in allen Fällen vier bei z. T. extrem verzerrt tetraedrischer Geometrie; einige Bindungen sind sehr lang ($\text{Ag}-\text{Br} > 3.0 \text{ \AA}$) und eher als Kontakt

Tabelle 7. Bindungslängen und -winkel an den Silberatomen in **13^a**.

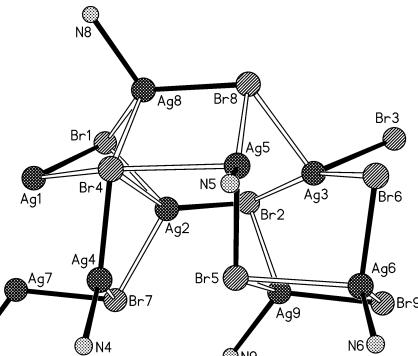
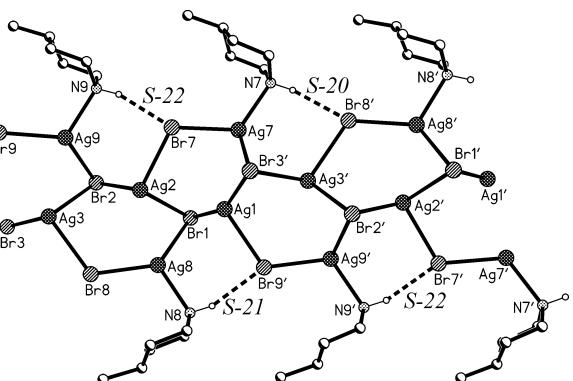
Ag1–Br1	2,658(2)	Ag5–Br5	2,777(2)
Ag1–Br3 ^{#1}	2,678(2)	Ag5–Br4	3,013(2)
Ag1–Br9 ^{#1}	2,802(2)	Ag6–N6	2,275(14)
Ag1–Br4	2,997(2)	Ag6–Br9	2,682(2)
Ag2–Br2	2,678(2)	Ag6–Br6	2,698(2)
Ag2–Br7	2,812(2)	Ag6–Br5	2,986(3)
Ag2–Br1	2,874(2)	Ag7–N7	2,307(15)
Ag2–Br4	2,889(2)	Ag7–Br7	2,652(2)
Ag3–Br2	2,622(2)	Ag7–Br3 ^{#1}	2,714(2)
Ag3–Br6	2,664(2)	Ag7–Br6 ^{#1}	2,797(2)
Ag3–Br3	2,871(2)	Ag8–N8	2,318(14)
Ag3–Br8	2,885(2)	Ag8–Br1	2,682(2)
Ag4–N4	2,283(15)	Ag8–Br8	2,689(2)
Ag4–Br4	2,708(2)	Ag8–Br4	2,822(2)
Ag4–Br7	2,715(2)	Ag9–N9	2,320(16)
Ag4–Br3 ^{#1}	3,123(3)	Ag9–Br9	2,674(2)
Ag5–N5	2,307(15)	Ag9–Br2	2,724(2)
Ag5–Br8	2,629(2)	Ag9–Br5	2,727(2)
Br1–Ag1–Br3 ^{#1}	154,23(8)	N5–Ag5–Br4	92,1(4)
Br1–Ag1–Br9 ^{#1}	98,60(7)	Br8–Ag5–Br4	93,02(6)
Br3 ^{#1} –Ag1–Br9 ^{#1}	106,12(7)	Br5–Ag5–Br4	86,43(6)
Br1–Ag1–Br4	90,69(7)	N6–Ag6–Br9	131,0(4)
Br3 ^{#1} –Ag1–Br4	91,30(7)	N6–Ag6–Br6	108,0(4)
Br9 ^{#1} –Ag1–Br4	101,76(6)	Br9–Ag6–Br6	112,67(7)
Br2–Ag2–Br7	107,94(7)	N6–Ag6–Br5	95,6(4)
Br2–Ag2–Br1	97,13(7)	Br9–Ag6–Br5	108,17(7)
Br7–Ag2–Br1	96,85(7)	Br6–Ag6–Br5	92,96(7)
Br2–Ag2–Br4	145,92(7)	N7–Ag7–Br7	121,7(4)
Br7–Ag2–Br4	104,60(6)	N7–Ag7–Br3 ^{#1}	120,4(4)
Br1–Ag2–Br4	88,74(6)	Br7–Ag7–Br3 ^{#1}	100,47(7)
Br2–Ag3–Br6	158,07(8)	N7–Ag7–Br6 ^{#1}	92,5(4)
Br2–Ag3–Br3	100,26(7)	Br7–Ag7–Br6 ^{#1}	123,93(8)
Br6–Ag3–Br3	96,13(6)	Br3 ^{#1} –Ag7–Br6 ^{#1}	96,73(6)
Br2–Ag3–Br8	94,85(6)	N8–Ag8–Br1	111,5(4)
Br6–Ag3–Br8	92,54(6)	N8–Ag8–Br8	116,0(4)
Br3–Ag3–Br8	111,61(7)	Br1–Ag8–Br8	127,20(7)
N4–Ag4–Br4	119,2(4)	N8–Ag8–Br4	103,4(5)
N4–Ag4–Br7	128,0(4)	Br1–Ag8–Br4	94,12(7)
Br4–Ag4–Br7	112,60(7)	Br8–Ag8–Br4	96,17(6)
Br4–Ag4–Br3 ^{#1}	88,08(7)	N9–Ag9–Br9	116,9(4)
N4–Ag4–Br3 ^{#1}	96,1(4)	N9–Ag9–Br2	108,9(5)
Br7–Ag4–Br3 ^{#1}	89,65(7)	Br9–Ag9–Br2	111,66(8)
N5–Ag5–Br8	139,2(4)	N9–Ag9–Br5	103,8(5)
N5–Ag5–Br5	95,2(4)	Br9–Ag9–Br5	116,54(7)
Br8–Ag5–Br5	125,47(7)	Br2–Ag9–Br5	96,94(7)

^a Symmetrieroberation: ^{#1} $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$.

einzustufen, und die N–Ag–N-Winkel bei **11** sind sehr groß (etwa 160°). In den rotationssymmetrischen Strukturen sind die peripheren Silberatome von zwei Aminen und zwei Halogeniden umgeben, in Struktur **13** ($L_2\text{Ag}_3\text{Br}_3$ mit $L = 4\text{-Methylpiperidin}$) ist es ein Amin und drei Halogenide. Auffällig an dieser Struktur ist, dass der Anteil des Silberhalogenids größer ist als der des Amins. Aufgrund des komplexen Aufbaus dieser Struktur (asymmetrische Einheit s. Abb. 13, Strang s. Abb. 14) bedarf es hier einer

Tabelle 8. Bindungslängen und -winkel an den Silberatomen in **19^a**.

Ag1–N1	2,167(2)	N2–Ag2–Cl2	166,30(6)
Ag1–Cl1	2,3909(8)	N2–Ag2–Cl3 ^{#1}	95,99(7)
Ag2–N2	2,202(2)	Cl2–Ag2–Cl3 ^{#1}	96,55(2)
Ag2–Cl2	2,4571(7)	N3–Ag3–Cl2	98,65(7)
Ag2–Cl3 ^{#1}	2,8837(8)	N3–Ag3–Cl3	134,26(7)
Ag3–N3	2,271(3)	N3–Ag3–Cl3 ^{#2}	105,08(7)
Ag3–Cl3	2,5468(8)	Cl3–Ag3–Cl2	106,94(2)
Ag3–Cl3 ^{#2}	2,6867(8)	Cl3 ^{#2} –Ag3–Cl2	116,22(2)
Ag3–Cl2	2,7152(7)	Cl3–Ag3–Cl3 ^{#2}	96,80(2)
N1–Ag1–Cl1	165,96(6)		

^a Symmetrieroberationen: ^{#1} $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; ^{#2} $-x + 2, -y + 2, -z + 1$.Abb. 13. Asymmetrische Einheit (Ag/Br-Gerüst, Amin-Stickstoffe) von **13**.Abb. 14. Klassische H-Brücken im Strang (parallel zu b) von **13** („querstehende“ LAgBr -Einheiten an $\text{Ag}4, \text{Ag}5, \text{Ag}6$ sind weggelassen). Symmetriekoeffizienten Atome sind mit einem Strich gekennzeichnet.

näheren Erläuterung. Drei periphere LAgBr -Einheiten [$\text{N}(x)\text{Ag}(x)\text{Br}(x)$ mit $x = 7, 8, 9$] entsprechen einer gleitspiegelartigen Anordnung, die von drei weiteren, zentralen AgBr -Einheiten [$\text{Ag}(x)\text{Br}(x)$ mit $x = 1, 2, 3$] verknüpft werden. Die Bromatome $\text{Br}1 – 3$ ragen dabei zu einer Seite aus dem Strangfragment heraus. Auf der ihnen gegenüberliegenden Seite befinden sich

Tabelle 9. Wechselwirkungen der Strangpolymeren.

	Nr.	DH···A	Symmetriekoeffizient	H···A	H···R	DH···A	H···MR
Chloro(chinolin)silber(I)	S-1	C3–H3···Cl2	$-x+2, -y, -z+1$	2,86		154,9	
[Bromo(chinolin)silber(I)]	S-2	C19–H15···Cl1	$x+1/2, -y+3/2, z+1/2$	2,86		160,5	
isostrukturell]	S-3	C14–H11···M3	$-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$	2,75	2,69	172,9	77,8
	S-4	C14–H11···M2	$-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$	3,24	2,69	129,0	56,0
	S-5	C15–H12···M2	$-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$	3,26	3,15	124,9	75,0
	S-6	C16–H13···M5	$-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$	2,92	2,84	140,2	76,8
Bromo(cyclohexylamin)silber(I) (11)	S-7	N10–H10a···Br1 ^a	$x, y+1, z$	3,01(6)		122(5)	
	S-8	N10–H10b···Br1		2,65(3)		154(5)	
	S-9	N20–H20a···Br3	$x-1, y+1, z$	2,78(3)		163(5)	
	S-10	N30–H30a···Br2	$-x+1, y, -z+1/2$	2,78(4)		157(5)	
	S-11	N40–H40a···Br4	$x, y+1, z$	2,65(4)		156(5)	
	S-12	C16–H16b···Br1		2,99		140,8	
	S-13	C21–H21···Br4	$x-1, y+1, z$	2,98		146,9	
	S-14	C26–H26a···Br3	$x-1, y+2, z$	3,01		137,2	
	S-15	C32–H32b···Br2	$-x+1, y-1, -z+1/2$	3,00		133,6	
	S-16	C46–H46b···Br4	$x, y+1, z$	2,96		139,4	
Trisbromobis(4-methylpiperidin)-trisilber(I) (13)	S-17	N4–H4···Br1	$x-1, y, z$	2,66		172,3	
	S-18	N5–H5···Br2	$x-1, y, z$	3,03		140,2	
	S-19	N6–H6···Br3	$x-1, y, z$	2,97		141,2	
	S-20	N7–H7···Br8	$-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$	2,59		161,6	
	S-21	N8–H8···Br9	$-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$	2,66		151,2	
	S-22	N9–H9···Br7		2,54		162,5	
	S-23	C46–H46b···Br5		3,01		131,1	
	S-24	C52–H52b···Br4		3,01		137,1	
	S-25	C56–H56a···Br6		3,04		130,6	
Chloro(pyrrolidin)silber(I) (19)	S-26	N1–H1···Cl1	$-x+1, -y+2, -z$	2,54(3)		154(3)	
	S-27	N2–H2···Cl2	$-x+1, -y+2, -z+1$	2,51(3)		161(3)	
	S-28	N2–H2···Ag2	$-x+1, -y+2, -z+1$	3,10(3)		127(3)	
	S-29	N3–H3···Cl1	$x+1, y, z$	2,67(3)		159(3)	
	S-30	C1–H1b···Cl3	$-x+1, -y+2, -z+1$	2,98		123,3	
	S-31	C4–H4a···Ag3	$x-1, y, z$	3,00		166,1	
	S-32	C4–H4a···Cl2	$x-1, y, z$	2,94		124,2	
	S-33	C4–H4a···Cl3	$-x+1, -y+2, -z+1$	2,93		132,5	
	S-34	C7–H7a···Cl1	$-x+1, -y+1, -z+1$	2,96		145,8	
	S-35	C12–H12a···Ag1	$x+1, y, z$	2,97		137,2	
				M···M	R···R	R/R	d
Chloro(chinolin)silber(I)	S-36	M1···M4	$x+1/2, -y+3/2, z+1/2$	3,65	3,51 ^b	6,6	1,0
[Bromo(chinolin)silber(I)]		M4···M1			3,58 ^b		0,7
isostrukturell]	S-37	M1···M5	$-x+2, y, -z+1/2$	4,02	3,85 ^b	7,4	1,16
		M5···M1			3,80 ^b		1,32
	S-38	M2···M2	$-x+2, -y+1, -z+1$	3,61	3,44	0	1,1
	S-39	M2···M3	$-x+2, -y+1, -z+1$	3,72	3,44	0	1,4
	M1: C19–C23, C23'; M2: N1, C9, C1–C4; M3: C4–C9; M4: N2, C18, C10–C13; M5: C13–C18				Ag···Ag(Cl)		
	Ag···Ag(Cl)				Ag···Ag(Cl)		
Chloro(pyrrolidin)silber(I)	S-40	Ag1···Ag2		3,0545(6)			
	S-41	Ag2···Ag2	$-x+1, -y+2, -z+1$	3,2364(6)			
	S-42	Ag2···Ag3		3,1096(6)			
	S-43	Ag2···Cl3	$-x+1, -y+2, -z+1$	2,8837(8)			

^a Für eine klassische Wasserstoffbrücke sehr schwach. Der analoge Abstand für H40b ist noch größer, so dass hier davon auszugehen ist, dass dieser klassische Donor ohne Akzeptor verbleibt; ^b bei nicht exakt parallelen Ebenen wurde der mittlere Abstand der Atome zur Ebene des Wechselwirkungspartners benutzt.

drei weitere LAgBr-Einheiten $[N(x)Ag(x)Br(x)]$ mit $x = 4, 5, 6$, die mit der Ag–Br-Bindung senkrecht zum Strang angeordnet sind.

Wie auch schon bei den Ketten- und Röhrenpolymeren sind die Strangpolymere durch Wechselwir-

kungen stabilisiert. In **13** sind es klassische Wasserstoffbrücken entlang des Strangs (*S-20*, *S-21*, *S-22* in Abb. 14) zwischen den gleitspiegelähnlich angeordneten LAgBr-Einheiten, sowie zwischen den Strängen in *a*-Richtung von den NH-Gruppen der

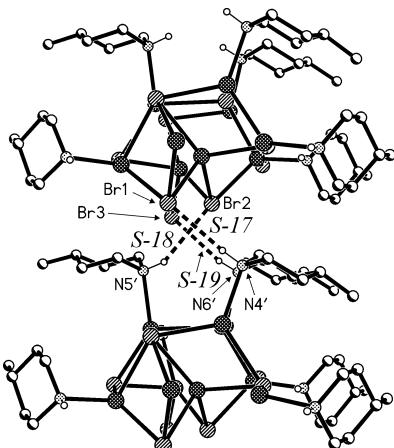


Abb. 15. Wechselwirkungen zwischen den Strängen von 13.

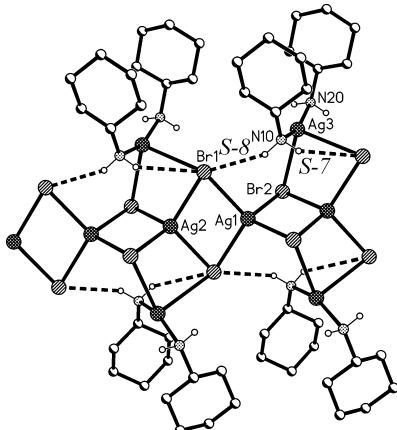


Abb. 16. Klassische H-Brücken im Strang (parallel zu b) von 11.

„querstehenden“ $L\text{AgBr}$ -Einheiten zu den Bromatomen der AgBr -Einheiten ($S-17, S-18, S-19$ in Abb. 15). Die hexagonale Anordnung der Stränge wird dadurch in Richtung der Wechselwirkungen gestaucht ($\delta \text{ ca. } 32^\circ$; $\varepsilon \text{ ca. } 148^\circ$), und es bildet sich eine Schichtanordnung parallel zur ab -Ebene. Die beiden unabhängigen Stränge in **11** (mit insgesamt vier unabhängigen $L\text{AgBr}$ -Einheiten) sind ebenfalls durch $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Wechselwirkungen stabilisiert ($S-7, S-8$ in Abb. 16, $S-11$) und in a -Richtung durch entsprechende Brücken verknüpft ($S-9, S-10$, in Abb. 17). Beide Stränge sind topologisch gleich; nach Inversion eines Strangs sind die Nicht-Wasserstoff-Atome der beiden Stränge mit einem quadratischen Mittelwert der Abweichungen von $0,15 \text{ \AA}$ aufeinander abbildbar. Aufgrund des verglichen mit **13** weniger isotropen Querschnitts der Stränge ist hier die Anordnung der Poly-

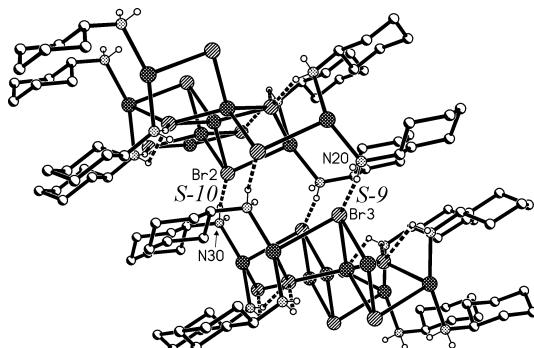
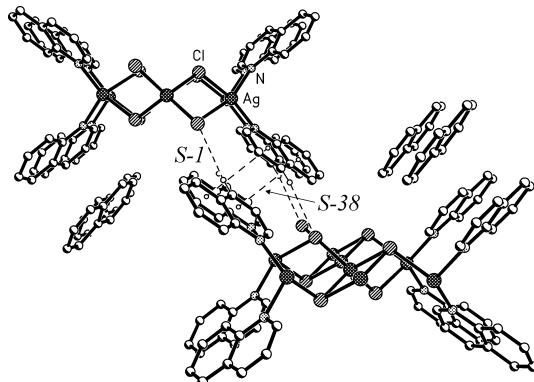


Abb. 17. Wechselwirkungen zwischen den Strängen von 11.

Abb. 18. Wechselwirkungen in Chloro(chinolin)silber(I) in c -Richtung (die nicht-koordinierten Chinoline sind ungeordnet).

mere annähernd rechteckig (ε entspricht der Zellkonstante $\beta = 91,702^\circ$).

Die Strukturen von Chloro(chinolin)silber(I) [14] und Bromo(chinolin)silber(I) [20] weisen eine Besonderheit auf: hier ist ein über ein Inversionszentrum fehlgeordnetes, nicht koordiniertes Amin zwischen den Strängen eingelagert. Im Strang ist das Verhältnis von Amin zu Silberhalogenid 1:1, insgesamt ist es 1:1.5. Die Stränge in diesen beiden Strukturen sind von $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Liganden begleitet ($S-38$). Die Verknüpfung zur Schicht erfolgt über nicht-klassische Wasserstoffbrücken ($S-1$ in Abb. 18). Die Schichten wiederum sind durch $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Liganden miteinander verbunden ($S-3, S-5, S-6$ in Abb. 19). Betrachtet man die Anordnung der Stränge, wird klar, warum ein weiteres Amin mitkristallisiert. Das Arrangement der Polymere ist etwa hexagonal (ε entspricht der Gitterkonstante $\beta = 122,11^\circ$). Durch die Planarität der Liganden entsteht zwischen den dicht gepackten Strängen eine Lücke, die von den freien Aminen be-

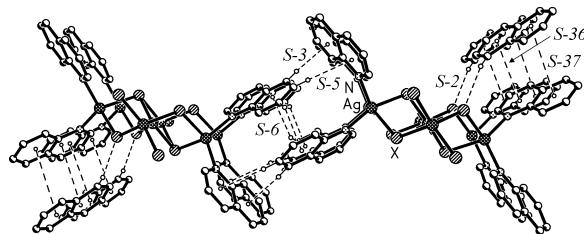


Abb. 19. Wechselwirkungen in Chloro(chinolin)silber(I) in a -Richtung (die nicht-koordinierten Chinoline sind ungeordnet).

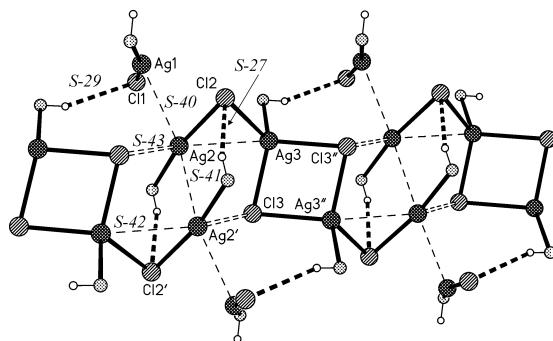


Abb. 20. Wechselwirkungen im Strang (parallel zu a) in **19** (Wasserstoffbrücken dick, andere Kontakte dünn, $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ im Achtring offen gestrichelt; Amine nur als NH dargestellt).

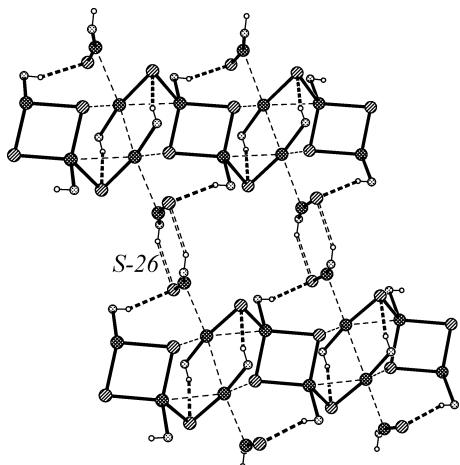


Abb. 21. Wechselwirkungen zwischen den Strängen von **19** (Wasserstoffbrücken zwischen den Strängen offen gestrichelt; Amine nur als NH dargestellt).

setzt wird. Diese tragen ebenfalls durch $\text{CH}\cdots\text{X}$ - und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (S-2, S-36, S-37 in Abb. 19) zur Verknüpfung der Schichten untereinander bei.

Eine Sonderstellung bei den Strangpolymeren nimmt Verbindung **19** ein, da hier der Strang von monomeren LAGlCl -Einheiten begleitet wird. Die asym-

Tabelle 10. Bindungslängen und -winkel der Silberatome in den Schichtstrukturen^a.

Bromo(phenylethylamin)silber(I) (17)			
Ag–N	2,266(2)	Ag–Br	2,8165(3)
Ag–Br ^{#1}	2,6183(3)	Ag–Br ^{#2}	2,8846(3)
N–Ag–Br ^{#1}	139,14(6)	N–Ag–Br	99,82(6)
Br ^{#1} –Ag–Br	103,586(9)	N–Ag–Br ^{#2}	92,89(5)
Br ^{#1} –Ag–Br ^{#2}	107,857(11)	Br–Ag–Br ^{#2}	112,850(9)
Iodo(phenylethylamin)silber(I) (18)			
Ag–N	2,295(2)	Ag–I	2,8971(3)
Ag–I ^{#1}	2,7742(3)	Ag–I ^{#2}	2,9435(3)
N–Ag–I ^{#1}	134,65(6)	N–Ag–I	101,29(6)
I ^{#1} –Ag–I	103,755(8)	N–Ag–I ^{#2}	96,42(6)
I ^{#1} –Ag–I ^{#2}	104,994(9)	I–Ag–I ^{#2}	116,745(8)

^a Symmetrieroberungen: ^{#1} $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; ^{#2} $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

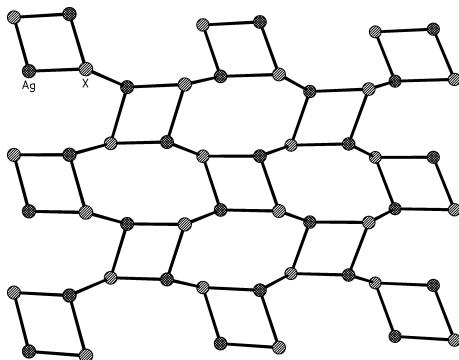
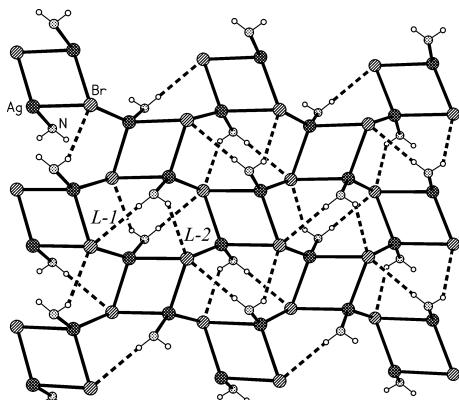
metrische Einheit besteht aus drei unabhängigen Formeleinheiten LAGlCl . Auffällig ist hier, dass die Koordinationszahlen aller drei Silberatome verschieden sind. Ag1 ist linear von einem Amin und einem Chlorid koordiniert, Ag2 ebenfalls, jedoch mit einem zusätzlichen Kontakt zu einem Chloridliganden. Ag3 ist verzerrt tetragonally von einem Amin- und drei Chloridliganden umgeben. Der Strang setzt sich aus aneinander gereihten Vier- und Achtringen zusammen; die Vierringe werden von Ag3 und Cl3 über ein Inversionszentrum, die Achtringe ebenfalls über Inversion von Ag3 und Cl3 sowie Ag2 und Cl2 gebildet. Einer der $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Abstände in diesem Ring ist mit 2,88 Å so lang, dass er als Kontakt einzustufen ist (S-43). Die Konformation des Achtrings wird durch die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte S-41 und S-42 sowie die Wasserstoffbrücke S-27 bestimmt (Abb. 20). Für die Verknüpfung der Stränge zur Schicht sorgen die begleitenden LAGlCl -Einheiten (N1, Ag1, Cl1). Diese sind durch die Wasserstoffbrücke S-29 und den $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ Kontakt S-40 (Abb. 20) an den Strang angeknüpft und durch S-26 an ein begleitendes Monomer des Nachbarstrangs (Abb. 21). Unterstützend stabilisieren verschiedene nicht-klassische Wasserstoffbrücken die Stränge und ihre Verknüpfung zur Schicht (siehe Tabelle 9). Es ist lediglich eine Wasserstoffbrücke zu finden, die sich zwischen diesen Schichten befindet (S-34 in Tabelle 9).

Polymere Schichtstrukturen

Die isotopen Schichtpolymere **17** und **18** (Tabelle 10, 11) sind aus inversionssymmetrischen Vierringen und Achtringen aus Silber und dem Halogenid aufgebaut (Abb. 22) und parallel zur bc -Ebene angeordnet. Die Koordinationszahl des Silbers ist vier (drei

Tabelle 11. Wechselwirkungen in Schichtstrukturen.

	Nr.	DH···A	Symmetriegerator	H···A	H···R	DH···A	H···MR
Bromo(phenylethylamin)silber(I) (17)	L-1	N-H01···Br	$x, -y + 3/2, z + 1/2$	2,82(3)		172(2)	
	L-2	N-H02···Br	$x, y + 1, z$	3,02(3)		119(2)	
	L-3	C7-H7a···M1	$x, -y + 3/2, z + 1/2$	2,77	2,752(3)	160,4	83,9
Iodo(phenylethylamin)silber(I) (18)	L-4	N-H02···I	$x, -y + 3/2, z + 1/2$	3,11(3)		165(3)	
	L-5	C7-H7a···M1	$x, -y + 3/2, z + 1/2$	2,81	2,770(3)	161,6	80,1

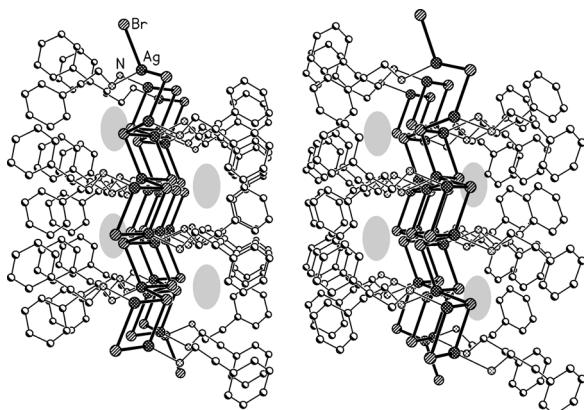
Abb. 22. Grundgerüst der Schichtstrukturen von **17** und **18**.Abb. 23. Wechselwirkungen in **17** und **18**.

Halogenide, ein Amin, verzerrt tetraedrisch angeordnet), die des Halogenids drei (drei Silber). Die Amine ragen dabei nach oben und unten aus der Schicht heraus, so dass ihre Oberfläche von den unpolaren Resten gebildet wird. Die Schichten weisen durch verschiedene klassische und nicht-klassische Wasserstoffbrücken auf (*L-1*, *L-2*, *L-3* in Abb. 23 bzw. *L-4*, *L-5*). Zwischen den Schichten – in den hydrophoben Bereichen – sind jedoch keine signifikanten Kontakte zu finden. Ein bemerkenswertes Detail dieser Strukturen ist, dass durch die aliphatische Kette zwischen Aminogruppe und Phenylring ein tunnelförmiger Hohlraum mit einem Querschnitt von etwa 1,3 Å mal 2 Å zwischen dem polaren Silberhalogenidkern und der unpo-

Tabelle 12. Bindungslängen und -winkel an den Silberatomen in **12**^a.

Ag1–Cl1	2,6151(8)	Ag1–Cl2	2,7851(4)
Ag2–N11	2,2132(14)	Ag2–Cl2	2,4268(4)
Ag2–Cl1 ^{#4}	2,8564(4)	Ag2–Cl2 ^{#3}	2,8765(5)
Cl1–Ag1–Cl2	99,174(10)	Cl2 ^{#1} –Ag1–Cl2	88,545(3)
Cl2 ^{#2} –Ag1–Cl2	161,65(2)	N11–Ag2–Cl2	159,07(4)
N11–Ag2–Cl1 ^{#4}	89,06(4)	Cl2–Ag2–Cl1 ^{#4}	101,388(14)
N11–Ag2–Cl2 ^{#3}	104,03(4)	Cl2–Ag2–Cl2 ^{#3}	93,922(18)
Cl1 ^{#4} –Ag2–Cl2 ^{#3}	91,228(13)		

^a Symmetriegerationen: ^{#1} $y, -x + 1/2, z$; ^{#2} $-x + 1/2, -y + 1/2, z$; ^{#3} $-y + 1/2, x, z$; ^{#4} $x, y, z + 1$.

Abb. 24. Hohlräume zwischen Kern und Oberfläche der Schichten von **17** und **18**.

laren aus den Phenylringen gebildeten Oberfläche der Schicht entsteht (Abb. 24). Daraus ergibt sich eine geringe Dichte (2,22 g/cm³ bei **17**, 2,39 g/cm³ bei **18**) verglichen mit z. B. einer dicht gepackten Struktur mit Silberiodid (2,72 g/cm³ bei **1**). Ein direkter Vergleich ist strenggenommen bei der Bromverbindung nicht möglich, da alle dicht gepackten Strukturen bei Zimmertemperatur gemessen wurden (z. B. 2,36 g/cm³ bei Bromo(4-picolin)silber(I)).

(verzerrt) Würzelförmige Tetramere (Cubane)

Bei den würzelförmigen Tetrameren können zwei verschiedenen Ausprägungen unterschieden werden. Die eine, dreimal anzutreffende Variante hat kristallographische 222-Punktsymmetrie, die zweite erst ein-

Tabelle 13. Wechselwirkungen in den Tetrameren.

	Nr.	DH···A	Symmetriekoeffizient	H···A	DH···A
Pentachlorotetra(4-methylpiperidin)pentasilber(I) (12)	W-1	N11-H11···Cl2	$-y + 1/2, x, z + 1$	2,66(2)	150(2)
Bromo(piperidin)silber(I)	W-2	N1-H1···Br1	$x, -y + 1, -z + 1/2$	2,89	137,1
Iodo(piperidin)silber(I)	W-3	N1-H1···I1	$x, -y + 1, -z + 1/2$	3,08	33,6

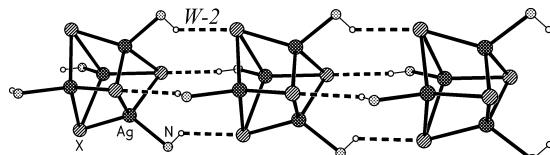


Abb. 25. Iodo(piperidin)silber(I) und Bromo(piperidin)silber(I): Verknüpfung der Tetramere durch klassische Wasserstoffbrücken.

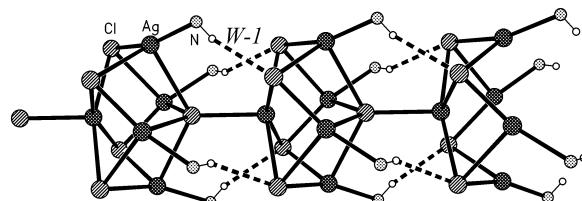
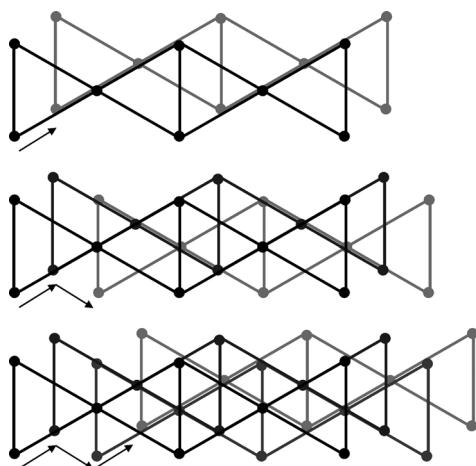
Abb. 27. Klassische H-Brücken in **12**.

Abb. 26. Schematische Darstellung der Schichtabfolge in der Packung von Iodo(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silber(I), von oben nach unten jeweils eine (in grau dargestellte) Schicht hinzugefügt.

mal entdeckte hat 4-zählige Punktsymmetrie (**12**, Tabellen 12, 13). Die Koordinationszahl des Halogenids beträgt 3 (drei Silberatome), die des Silbers 4 (drei Halogenide, ein Amin, verzerrt tetraedrisch). Auch hier sind die Strukturen, mit einer Ausnahme, wieder durch sekundäre Wechselwirkungen stabilisiert. Die isotypen Tetramere von Bromo(piperidin)silber(I) [3] und Iodo(piperidin)silber(I) [3] sind durch $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Brücken zu einem Strang verknüpft (*W-2* in Abb. 25 bzw. *W-3*). Die Anordnung dieser Stränge ist annähernd hexagonal ($\delta \approx 54^\circ$; $\varepsilon \approx 126^\circ$). Die Tetramere werden hier durch zweizählige Drehachsen erzeugt. In der Struktur von Iodo(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silber(I) [3] können die $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Brücken zwischen den Tetrameren aufgrund der extremen sterischen Hinderung nicht

zustande kommen. Triebkraft für die Bildung dieser Anordnung scheint einzig die Aggregation von den polaren Bestandteilen der Moleküle (Ag, I, N) in einer unpolaren Umgebung (CH-Rest). Parallel zur (110)-Ebene sind Tetramere dicht gepackt ($\delta = 59,5^\circ$; $\varepsilon = 120,5^\circ$). Eine kubisch-flächenzentrierte oder hexagonal-dichteste Packung ist jedoch nicht zu beobachten. In Abb. 26 ist die Abfolge der Schichten schematisch dargestellt. Eine deckungsgleiche Wiederholung erfolgt erst bei der fünften Schicht. In der 4-zähligen Variante des Würfeltetramers **12** ist wieder eine Verbindung über klassische Wasserstoffbrücken zum Strang zu finden (*W-1* in Abb. 27). Wie auch beim Bromo-Komplex dieses Amins (**13**) ist hier der Anteil des Silberhalogenids größer als der des Amins (4 : 5). Die einzelnen Würfel werden neben den Wasserstoffbrücken noch durch eine AgCl -Einheit ($\text{Ag}1$, $\text{Cl}1$) verbunden, die kein Amin trägt; die Zusammensetzung von **12** ist somit $\text{L}_4\text{Ag}_5\text{Cl}_5$. Beide Atome dieser Einheit liegen auf einer 4-zähligen Achse und haben bei quadratisch-pyramidaler Umgebung die ungewöhnliche Koordinationszahl fünf. Im Vergleich zu den Würfelstrukturen der Piperidin-Komplexe fällt auf, dass hier die Stränge im kristallographischen Sinne polar sind. Der hohe Silberhalogenidgehalt in **12** (und auch in **13**) lässt sich durch den größeren sterischen Anspruch durch die Methylgruppe des Liganden erklären. Mit der zusätzlichen Methylgruppe ist der Ligand zu groß, um eine Anordnung um ein einfaches Tetramer wie bei den Halogeno(piperidin)silber(I)-Komplexen zu erreichen. Durch das Aufweiten des Silberhalogenidkerns ist in der Peripherie genug Platz, um den sterisch anspruchsvolleren Liganden unterzubringen. Selbige Überlegungen gelten auch für das Strangpolymer von **13**.

Tabelle 14. Wechselwirkungen in den Dimeren.

	Nr.	DH···A	Symmetrieeoperator	H···A	H···R	DH···A	H···MR
Chloro(3-methylisochinolin)silber(I)	D-1	C5-H3···Cl1	$-x+2, y-1, -z+3/2$	2,81		169,2	
	D-2	C6-H4···Cl1	$x, -y, z-1/2$	2,87		176,7	
	D-3	C9-H6···Cl1	$-x+2, y, -z+3/2$	2,78		136,2	
	D-4	C11-H10···Cl1		2,85		135,4	
	D-5	C13-H11···Cl1	$-x+2, -y+1, -z+2$	2,83		159,5	
	D-6	C4-H2···M1	$x, y-1, z$	2,77	2,70	145,1	76,9
	D-7	C2-H1···M2	$x, y-1, z$	2,86	2,83	150,7	82,1
Bromo(2-picolin)silber(I)	M1: N1, C11, C12, C17-19; M2: C12-17; M3: N2, C1-C3, C8, C9						
	D-8	C2-H2···Br1	$-x+1, -y+1, -z+1$	3,04		155,3	
	D-9	C4-H5···Br1	$x, y, z-1$	3,05		154,6	
	D-10	C6-H7···Br1		2,98		132,9	
Chloro(3-methylisochinolin)silber(I)	D-11	C12-H14···Br1	$1-x, 1-y, 1-z$	3,08		131,6	
	D-12	M3···M3	$-x+2, y, -z+3/2$	3,58	3,544	1,8	0,50
	M3: N2, C1-C3, C8, C9						
Bromo(2-picolin)silber(I)	D-13	M1···M1	$1-x, 1-y, -z$	3,83	3,586	0	1,33

Dimere

Die Dimere, ein Strukturtyp mit nur zwei Vertretern, sind aus einem Silberhalogenid und zwei Aminen in der asymmetrischen Einheit zusammengesetzt und weisen einen zentralen Ag_2X_2 -Vier-

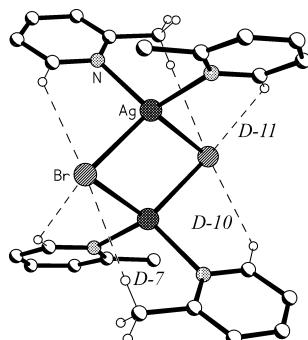


Abb. 28. Wechselwirkungen im Dimer von Bromobis(2-picolin)silber(I).

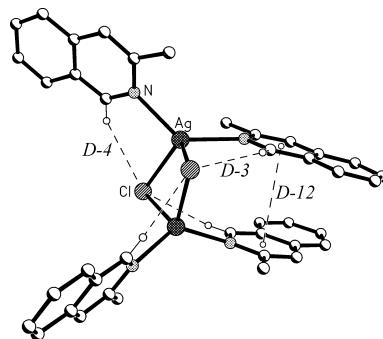


Abb. 30. Wechselwirkungen im Dimer von Chlorobis(3-methylisochinolin)silber(I).

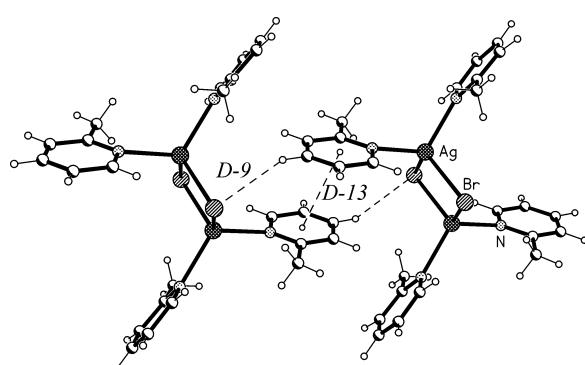


Abb. 29. Wechselwirkungen zwischen den Dimeren von Bromobis(2-picolin)silber(I).

ring auf, erzeugt durch Inversion bei Bromobis(3-picolin)silber(I) [5] bzw. eine 2-zählige Achse bei Chlorobis(3-methylchinolin)silber(I) [7]. Das Silber ist von zwei Aminen und zwei Halogeniden verzerrt tetraedrisch koordiniert; das Halogenid hat zwei Silberatome als nächste Nachbarn. Die Dimere sind durch verschiedene nicht-klassische Wechselwirkungen stabilisiert. Bei den Wechselwirkungen handelt es sich um $\text{CH}\cdots\text{X}$ -, $\text{CH}\cdots\pi$ - und $\pi\cdots\pi$ -Kontakte. Details zu diesen können der Tabelle 14 und den Abb. 28 bis 31 entnommen werden. Die für den Packungsaufbau von Chlorobis(3-methylchinolin)silber(I) wichtigsten Wechselwirkungen sind $\text{CH}\cdots\pi$ -Kontakte ($D-6, D-7$) zwischen den Liganden, die die Dimere zu Strängen parallel zu b verbinden, welche dann näherungsweise hexagonal angeordnet sind (ε entspricht der Gitterkonstante $\beta = 126,328^\circ$). Bei den Dimeren von Bromobis(3-picolin)silber(I) gibt es keine derartige Vorzugsrichtung der Wechselwirkungen.

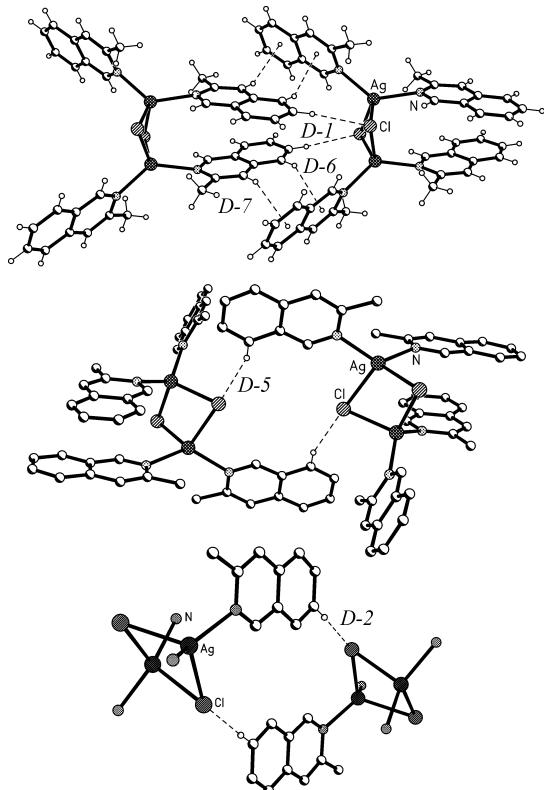


Abb. 31. Wechselwirkungen zwischen den Dimeren von Chlorobis(3-methylisochinolin)silber(I).

Monomere

Mit Ausnahme von Chlorotris(3-picolin)silber(I) [8] handelt es sich bei allen monomer im Kristall vor-

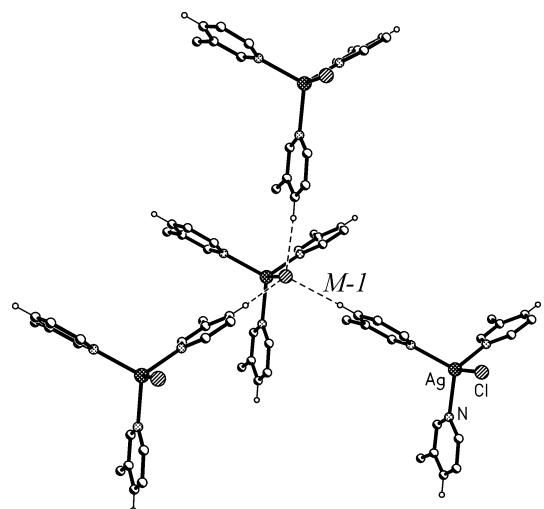


Abb. 32. Wechselwirkungen in Chlorotris(3-picolin)silber(I).

Tabelle 15. Bindungsparameter in den Monomeren^a.

Chloro(benzylamin)silber(I) (7)			
Ag–N	2,1642(12)	Ag–Cl	2,3726(4)
N–Ag–Cl	169,96(4)		
Bromo(benzylamin)silber(I) (8)			
Ag–N	2,220(3)	Ag–Br	2,5481(5)
Ag–Br ^{#1} (<i>M-34</i>)	2,9735(6)		
N–Ag–Br	163,41(9)	N–Ag–Br ^{#1}	92,79(9)
Br–Ag–Br ^{#1}	103,234(19)		
Trichlorotetra(cyclohexylamin)trisilber(I) (9)			
Ag11–N40	2,183(3)	Ag11–Cl11	2,3805(10)
Ag11–Cl22 ^{#2} (<i>M-29</i>)	2,9088(11)	Ag12–N50	2,169(4)
Ag12–Cl12	2,3941(10)	Ag13–N30	2,190(3)
Ag13–Cl13	2,4125(10)	Ag13–Cl21 (<i>M-30</i>)	2,7826(11)
Ag14–N20	2,160(3)	Ag14–Cl14	2,3815(10)
Ag21–N80	2,249(4)	Ag21–N70	2,295(3)
Ag21–Cl21	2,6101(11)	Ag21–Cl12 (<i>M-31</i>)	2,8622(11)
Ag22–N60	2,337(3)	Ag22–Cl22	2,4750(11)
N40–Ag11–Cl11	166,87(9)	N40–Ag11–Cl22 ^{#2}	83,94(9)
N50–Ag12–Cl12	168,75(11)	N30–Ag13–Cl13	160,14(10)
N30–Ag13–Cl21	95,74(10)	N20–Ag14–Cl14	168,29(10)
N80–Ag21–N70	130,09(12)	N80–Ag21–Cl21	128,58(9)
N70–Ag21–Cl21	99,61(9)	N80–Ag21–Cl12	89,11(10)
N70–Ag21–Cl12	96,18(9)	Cl21–Ag21–Cl12	98,95(3)
N10–Ag22–N60	102,36(12)	N10–Ag22–Cl22	134,11(9)
N60–Ag22–Cl22	121,67(9)		
Chlorobis(cyclohexylamin)silber(I) (10)			
Ag–N10	2,2592(12)	Ag–Cl	2,4652(5)
N10 ^{#1} –Ag–N10	111,02(6)	N10–Ag–Cl	124,49(3)
Chloro(phenylethylamin)silber(I) (16)			
Ag–N	2,185(2)	Ag–Cl	2,4302(7)
N–Ag–Cl	173,87(6)		

^a Symmetrierooperationen: ^{#1} $x + 1, y, z$; ^{#2} $x, y - 1, z$.

liegenden Substanzen um Komplexe von primären und sekundären Aminen. Die Verhältnisse von Amin zu Silberhalogenid reichen von 1:1 über 2:1 bis 3:1, wobei erwartungsgemäß eine lineare, trigonal-planare bzw. tetraedrische Umgebung des Silberatoms zu beobachten ist. In einigen Strukturen liegen Silber und Halogenid auf speziellen Lagen. Die Strukturen mit monomer vorliegenden Komplexen sind stark von Wasserstoffbrücken geprägt. Eine Sonderstellung hat das Chlorotris(3-picolin)silber(I), da dies die einzige Monomerstruktur ohne klassische Wasserstoffbrücken ist. Hier verknüpfen CH...Cl-Kontakte (*M-1* in Abb. 32) die strangartig angeordneten Monomere zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Innerhalb dieser Stränge sind keine H...Cl-Abstände unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien zu finden. Ein 3,08 Å langer H...Cl-Kontakt ist jedoch erwähnenswert, da der dazugehörige C–H...Cl-Winkel mit 178,5° fast linear ist. Im zweiten bekannten 3:1-Komplex Chlorotris(piperidin)silber(I) [21] werden die Moleküle durch eine Kombination aus einem

Tabelle 16. Wechselwirkungen der Monomere.

	Nr.	DH···A	Symmetriekoeffizient	H···A	DH···A
Chlorotris(3-picolin)silber(I)	M-1	C3-H2···ClI	$x - 1/3, y + 1/3, z - 2/3$	2,792	170,3
Chloro(benzylamin)silber(I) (7)	M-2	N-H01···Cl	$-x + 1, y - 1, -z + 1/2$	2,46(2)	177,0(17)
	M-3	N-H02···Cl	$-x + 1, -y + 1, -z$	2,62(2)	160,6(18)
Trichlorotetra(cyclohexylamin)trisilber(I) (9)	M-4	N10-H10b···Cl21		2,62(2)	160(4)
	M-5	N20-H20a···Cl13		2,53(2)	164(4)
	M-6	N20-H20b···Cl11	$x, y + 1, z$	2,583(17)	176(4)
	M-7	N30-H30a···Cl12		2,431(19)	167(4)
	M-8	N30-H30b···Cl14		2,51(2)	167(4)
	M-9	N40-H40a···Cl12		2,51(2)	162(4)
	M-10	N40-H40b···Cl14	$x, y - 1, z$	2,489(17)	178(4)
	M-11	N50-H50a···Cl13		2,526(18)	171(4)
	M-12	N50-H50b···Cl11		2,54(2)	163(4)
	M-13	N60-H60a···Cl13	$x - 1, y, z$	2,64(2)	160(4)
	M-14	N60-H60b···Cl11	$x - 1, y + 1, z$	2,73(2)	156(4)
	M-15	N70-H70a···Cl14		2,65(2)	164(4)
	M-16	N70-H70b···Cl13	$x - 1, y, z$	2,65(2)	161(4)
	M-17	N80-H80a···Cl11	$x - 1, y, z$	2,84(2)	161(3)
	M-18	N80-H80b···Cl22	$x, y - 1, z$	2,73(2)	157(4)
	M-19	C56-H56b···Cl22	$x, y - 1, z$	2,75	158,1
Chlorobis(cyclohexylamin)silber(I) (10)	M-20	N10-H10a···Cl	$x, y + 1, z$	2,58(2)	158,7(19)
	M-21	N10-H10b···Cl	$x + 1/2, y + 1/2, z$	2,50(2)	172,6(18)
Chlorotris(piperidin)silber(I)	M-22	N1-H1···Cl1	$x + 1, y, z$	3,097	113,7
	M-23	N2-H8···Cl1	$x + 1, y, z$	3,082	105,8
Chloro(phenylethylamin)silber(I) (16)	M-24	N10-H10b···Cl21		2,62(2)	160(4)
	M-25	N20-H20a···Cl13		2,53(2)	164(4)
Bromo(benzylamin)silber(I) (8)	M-26	N20-H20b···Cl11	$x, y + 1, z$	2,583(17)	176(4)
	M-27	N-H01···Br	$-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$	2,82(5)	160(5)
	M-28	N-H02···Br	$-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$	2,76(5)	167(4)

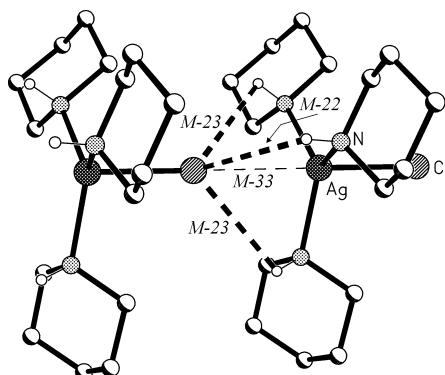
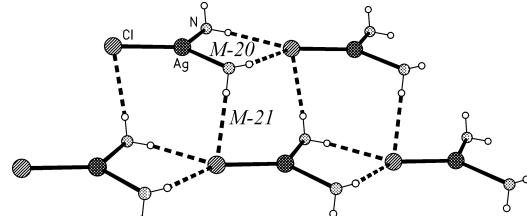


Abb. 33. Klassische H-Brücken in Chlorotris(piperidin)silber(I).

Ag···X-Kontakt [22] und drei schwachen Wasserstoffbrücken zu Strängen verbunden (*M-22*, *M-23*, *M-33* in Abb. 33). Im 2 : 1 Cyclohexylaminsilberchlorid-Komplex **10** (Tabellen 15, 16) ist die Anordnung der Monomere schichtartig parallel zur *ab*-Ebene. Das Silberchlorid liegt auf einer 2-zähligen Achse, so dass die beiden Aminliganden symmetriekäquivalent sind. Einer der beiden Aminwasserstoffe interagiert mit dem Chloratom des Nachbarmoleküls (*M-20* in Abb. 34),

Abb. 34. Klassische H-Brücken in **10** (Amine auf NH₂-Gruppen reduziert).

so dass ein Strang gebildet wird; das zweite bildet eine Wasserstoffbrücke zum Nachbarstrang (*M-21* ebenfalls in Abb. 34) und erzeugt so die Schichtanordnung. Der zweite Cyclohexylaminsilberchlorid-Komplex **9** weist die ungewöhnliche Stöchiometrie 4 : 3 auf, mit einer sehr großen asymmetrischen Einheit aus sechs unabhängigen Ag-Komplexen. In vier dieser Komplexe trägt das Silberchlorid einen Aminliganden, in zwei Komplexen sind es zwei Liganden. Die Moleküle mit nur einem Amin (an Ag 11, 12, 13, 14) sind antiparallel angeordnet und durch NH···Cl-Brücken verbunden (*M-5* bis *M-12*). Diese Verbrückungen setzen sich über Translation in *b*-Richtung fort, so dass ein Strang entsteht; im Gegensatz zu den bereits diskutierten

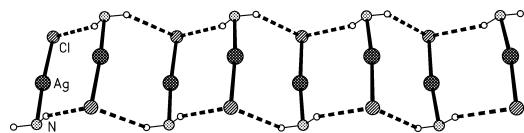


Abb. 35. Wasserstoffbrückenmuster bei antiparalleler Molekulanordnung in **8**, **9** und **16** (Amine auf NH_2 -Gruppen reduziert, Abbildung aus Daten von **16** erstellt).

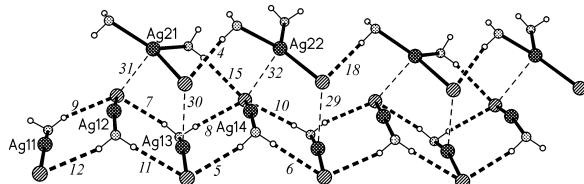


Abb. 36. Vollständiger Strang in **9** (Amine auf NH_2 -Gruppen reduziert). Dick gestrichelt: Wasserstoffbrücken, dünn gestrichelt: $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte. Auf Grund der Vielzahl der Wechselwirkungen wurde das „*M*“ bei der Kennung weggelassen.

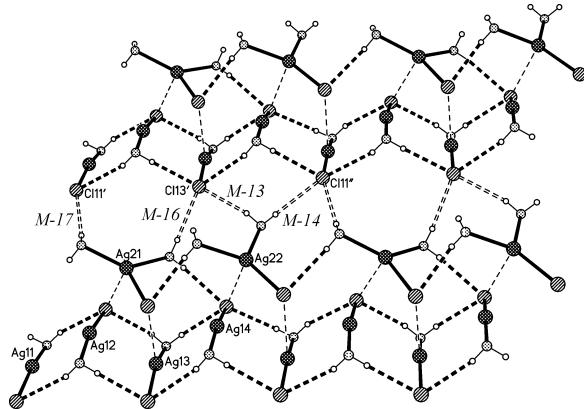


Abb. 37. Wechselwirkungen zwischen den Strängen in **9** (Amine auf NH_2 -Gruppen reduziert, dick gestrichelt: Wasserstoffbrücken im Strang, dünn gestrichelt: $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte, offen gestrichelt: Wasserstoffbrücken zwischen den Strängen).

tierten Strangstrukturen entstehen hier die Stränge ausschließlich über H-Brücken. Dieses Muster ist auch in weiteren Strukturen zu finden und verallgemeinert in Abb. 35 zu sehen. Die Moleküle mit zwei Aminliganden (an $\text{Ag}^{21, 22}$) sind durch $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte (*M-29, M-30* mit annäherndem Bindungscharakter, *M-31, M-32, M-15*) an diesen Strang gebunden (Abb. 36), durch die Kontakte *M-4* und *M-18* aneinander gebunden und sorgen durch Wasserstoffbrücken (*M-13, M-14, M-16, M-17*) für eine Anbindung an den Nachbarstrang (Abb. 37).

Die Strukturen mit einem Verhältnis Amin zu Silberhalogenid von 1:1 zeichnen sich durch $\text{Ag}\cdots\text{X}$ -Kontakte aus (Tabelle 17). In **8** führen $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -

Tabelle 17. $\text{Ag}\cdots\text{X}$ Bindungs-/Kontaktlängen und -winkel in den Monomerstrukturen.

$\text{Ag}-\text{X}$	$\text{Ag}-\text{X}-\text{Ag}$	$\text{X}-\text{Ag}-\text{X}$	τ
Chloro(benzylamin)silber(I) (7) ^a			
3,1826(4)	99,09(1)	99,09(1)	79,93(1)
2,3726(4)	58,40(1)	89,00(1)	
3,2348(4)	91,00(1)	121,60(1)	
Chloro(phenylethylamin)silber(I) (16) ^a			
2,4302(7)	116,50(3)	116,50(3)	63,08(2)
2,9851(7)	93,26(2)	85,67(2)	
3,0302(7)	94,38(2)	86,68(2)	
Nr.	Kontakt	Symmetriekoeffizient	$\text{Ag}-\text{X}$
Trichlorotetra(cyclohexylamin)trisilber(I) (9)			
<i>M-29</i>	$\text{Ag}^{11}\cdots\text{Cl}^{22}$	$x, y-1, z$	2,9088(11)
<i>M-30</i>	$\text{Ag}^{13}\cdots\text{Cl}^{21}$		2,7826(11)
<i>M-31</i>	$\text{Ag}^{21}\cdots\text{Cl}^{12}$		2,8622(11)
<i>M-32</i>	$\text{Ag}^{22}\cdots\text{Cl}^{14}$		3,0724(11)
Chlorotris(piperidin)silber(I)			
<i>M-33</i>	$\text{Ag}^1\cdots\text{Cl}^1$	$x+1, y, z$	3,039
Bromo(benzylamin)silber(I) (8)			
<i>M-34</i>	$\text{Ag}\cdots\text{Br}$	$x+1, y, z$	2,9735(6)
<i>M-35</i>	$\text{Ag}\cdots\text{Br}$	$-x, y-1/2, -z+1/2$	3,2667(7)

^a Wechselwirkungen entsprechen der Treppenpolymerstruktur; Daten sind analog zu Tabelle 2 tabelliert.

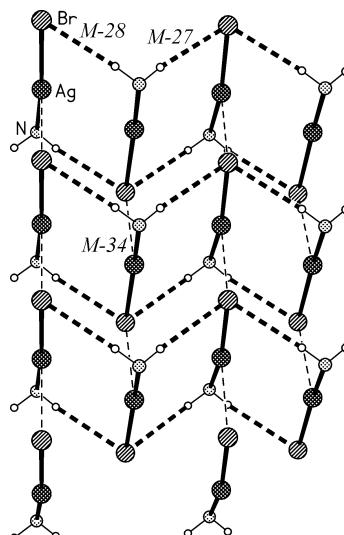


Abb. 38. Kettenbildung durch $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -Kontakte in **8** (Amine auf NH_2 -Gruppen reduziert).

Kontakte (*M-34*) zu einer kettenartigen Verknüpfung der Moleküle (Abb. 38). Die $\text{Ag}\cdots\text{Br}$ -Abstände (*M-35* in Tabelle 17) zwischen den Ketten liegen im Grenzbereich dessen, was man nach den gewählten Kriterien noch als Kontakt bezeichnen würde. Deutlich wichtiger für die Verknüpfung der Ketten sind die $\text{NH}\cdots\text{Br}$ -Brücken *M-27* und *M-28*. Sie bilden das gleiche Muster, wie schon in **9** zu beobachten war (Abb. 35). Die Strukturen von **7** und **16** ähneln sich in der Anordnung

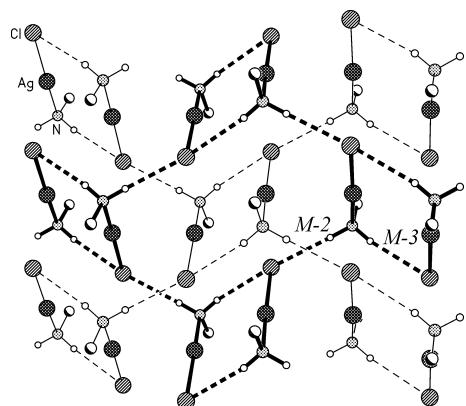


Abb. 39. Wasserstoffbrückenmuster aus zwei sich durchdringenden Netzwerken in 7 (ein Netzwerk in dünnen Linien, das andere in dicken; Phenylringe weggelassen).

ihrer $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte (Tabelle 17). Die Anordnung dieser Kontakte, wenn sie als Bindungen angesehen werden, ergibt das typische treppenförmige Polymer (s. auch nächster Abschnitt), das bei 7 durch Inversion und bei 16 durch eine 2_1 -Schraubenachse erzeugt wird. Insbesondere bei 7 sind die Kontakte aber sehr

schwach. Die Unterschiede der beiden Strukturen liegen in den Mustern der Wasserstoffbrücken. In 16 ist abermals das in Abb. 35 dargestellte Arrangement zu beobachten, im Gegensatz zu 7, wo eine der beiden Wasserstoffbrücken innerhalb der Treppe zu finden ist. Daraus resultiert das in Abb. 39 zu sehende Muster aus zwei unabhängigen, sich durchdringenden Netzwerken von $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Kontakten.

Strukturbeeinflussende Faktoren

Wie Healey *et al.* [5] bereits beschrieben haben, sind die $\text{Ag}-\text{X}$ -Bindungen ein wichtiger strukturbestimmender Faktor, und somit sind in vielen Strukturgrundgerüsten Fragmente der Silberhalogenidestruktur zu erkennen. Diese Bindungen stehen in direkter Konkurrenz zu klassischen Wasserstoffbrücken. Anhand der Strukturen der primären Amine mit aromatischem Rest lässt sich dies sehr gut erkennen. Alle diese Strukturen können von einem in Abb. 40 dargestellten Grundgerüst abgeleitet werden, aus dem einzelne $\text{Ag}-\text{X}$ -Bindungen zu Kontakten abgeschwächt werden oder ganz entfallen, da eine Stabilisierung

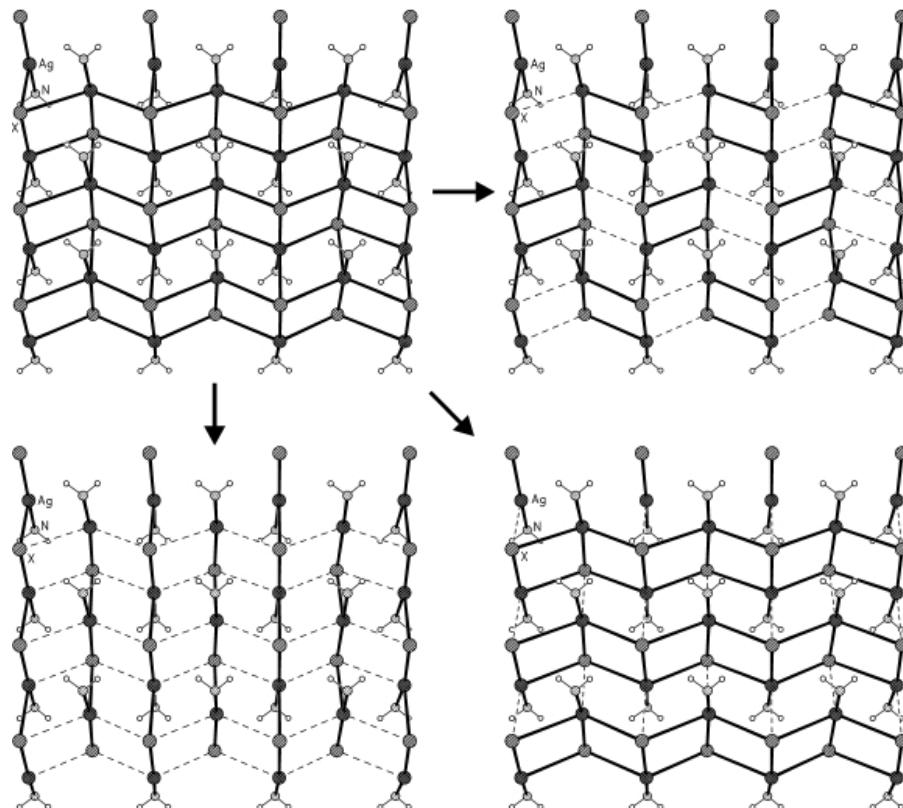


Abb. 40. Grundgerüst der Strukturen der primären Amine mit aromatischem Rest und die daraus abgeleiteten Strukturen. Oben links: idealisiertes Grundgerüst; unten links: Kettenstruktur von 8; oben rechts: Schichtstruktur von 17 und 18; unten rechts: Treppenstruktur von 7 und 16.

dann über Wasserstoffbrücken erfolgt. Da im Grundgerüst am Silber mit fünf eine hohe Koordinationszahl vorliegt, wird dieses bei Liganden, die keine Wechselwirkungen zeigen, nicht gefunden, sondern die dicht gepackte, treppenförmige Polymerstruktur mit der sterisch günstigeren Koordinationszahl von vier am Silber. Abweichungen von dieser Treppenstruktur sind durch nicht-klassische Wechselwirkungen zu erklären. Treten viele und/oder starke nicht-klassische Wechselwirkungen auf, führt dies ebenfalls zu einer Auflösung des Grundgerüsts. Hier bleiben dann einige der Ag–X-Bindungen erhalten, aber es treten keine Schwächungen zu Kontakten auf.

Die Koordinationszahlen in den verschiedenen Strukturen reichen am Silber von zwei bis fünf, bei einem bis fünf Halogeniden und keinem bis drei Aminen in der Koordinationssphäre. Die Halogenidatome sind von einem bis fünf Silberatomen umgeben. Die Amin : Silberhalogenid-Verhältnisse reichen von 3 : 1 bis 2 : 3. Auffällig ist, dass Aminüberschüsse besonders bei den stark ionischen Silberhalogeniden zu finden ist. Die meisten Fälle und die höchsten Aminüberschüsse treten beim Silberchlorid auf; beim Silverbromid sind nur vereinzelte Fälle zu finden; beim am stärksten kovalenten Silberiodid gar keine. Bei den Silberchloridkomplexen von Cyclohexylamin und Piperidin sind Strukturen für verschiedene Verhältnisse bekannt. Dies ist dadurch zu erklären, dass in Lösung Komplexe mit verschiedenen Ligandenzahlen vorliegen [25, 26], und je nach Kristallisationsbedingungen die eine oder die andere Struktur gebildet wird. Der Ligandenüberschuss resultiert aus dem Bestreben nach Trennung von polaren und unpolaren Teilen der Komplexe; dementsprechend sind bei Aminen mit besonders unpolaren Resten (z. B. Cyclohexylamin, Piperidin) mit besonders polaren Silberhalogeniden (AgCl) bevorzugt Aminüberschüssen zu finden. Die Silberhalogenidüberschüsse haben sterische Gründe (siehe oben). Als ersten strukturbeeinflussenden Faktor lassen sich die Ag–X-Bindungen identifizieren. Sie sind auch der Grund für die geringe Stabilität der Kristalle außerhalb der Mutterlauge. Durch die hohe Gitterenergie insbesondere des Silberchlorids zerfallen die Komplexe z. T. binnen Sekunden (Kristalle von **19** konnte nur mit Hilfe spezieller Tieftemperaturtechnik auf das Diffraktometer transferiert werden) bei Raumtemperatur in die Edukte. Der zweite Faktor, der Einfluss auf die Struktur hat, ist die Art und Stärke der sekundären Wechselwirkungen. Generell gilt: je stärker die Wechselwirkungen, desto weniger Ag–X-Bindungen treten

auf, d. h. desto geringer ist die Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen kubischen Silberhalogenidgitter. Die Strukturen der primären Amine zeigen jedoch, dass nicht nur die Wechselwirkungen ausschlaggebend sein können, da trotz gleicher Wechselwirkungsmuster verschiedene Strukturen zu finden sind. Als dritter Faktor kommt die Polarität der Aminreste hinzu. Je unpolarer die Reste und je polarer das Silberhalogenid, desto wahrscheinlicher wird ein Überschuss an Amin in der Kristallstruktur. Des Weiteren scheint bei heterocyclischen Aromaten einem Methylsubstituenten in *meta*-Position eine besondere Bedeutung zuzukommen, da diese Amine in allen Fällen von der typischen Treppenstruktur abweichen.

Schlussbemerkung

Die deutlich erweiterte Datenbasis ermöglicht ein besseres Verständnis der Strukturvielfalt von Amin-silberhalogenid-Komplexen. Eine konkrete Strukturvorhersage ist jedoch immer noch nicht möglich, wohl aber konnten die wichtigsten Einflussfaktoren bestimmt werden, so dass in eingeschränktem Maße Aussagen über den allgemeinen Strukturaufbau getroffen werden können (z. B. wahrscheinliche Koordinationszahl des Silbers und Anzahl der Halogenid- und Aminliganden). Um allgemeinere Aussagen treffen zu können, haben wir ebenfalls Untersuchungen an Silberdisulfonylamiden mit Aminliganden durchgeführt [23]. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Experimenteller Teil

Synthese der Kristalle

Mit einer Ausnahme wurden alle beschriebenen Komplexe nach derselben Methode synthetisiert. Es wurden 200 mg des Silberhalogenids in 5 mL des Amins gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde auf 20 Glühröhrchen verteilt und in je 10 der Röhrchen mit Diethylether bzw. Petrolether überschichtet. Während des Kristallwachstums wurden die Proben dunkel und bei Raumtemperatur gelagert. Binnen ein bis drei Tagen konnten diffraktionstaugliche Kristalle erhalten werden, die außerhalb der Mutterlauge zum Teil nur wenige Sekunden stabil waren, im Kaltgasstrom des Diffraktometers jedoch keine weiteren Anzeichen von Zersetzung zeigten. Aufgrund dieser Instabilität war es nicht möglich, aussagekräftige Elementaranalysen zu erhalten. Mit Cyclohexylamin erhält man nicht wie oben beschrieben eine Lösung, sondern es bleibt ein Bodensatz zurück. Trennt man diesen ab, löst ihn in Tetrahydrofuran und verfährt mit dieser Lösung wie oben beschrieben,

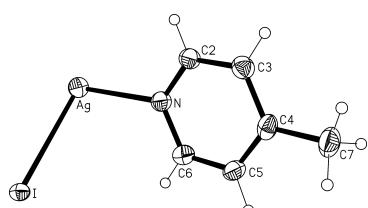


Abb. 41. Asymmetrische Einheit von 1.

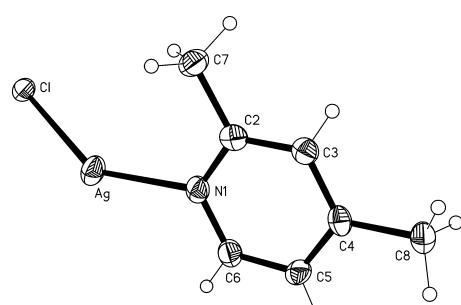


Abb. 42. Asymmetrische Einheit von 2.

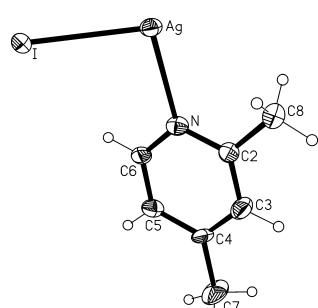


Abb. 43. Asymmetrische Einheit von 3.

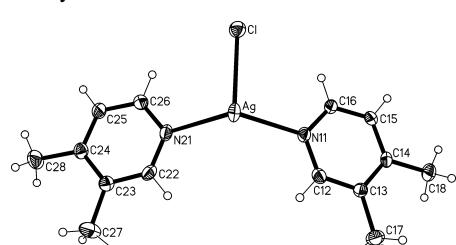


Abb. 44. Asymmetrische Einheit von 4.

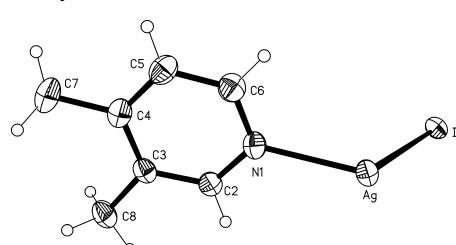


Abb. 45. Asymmetrische Einheit von 5.

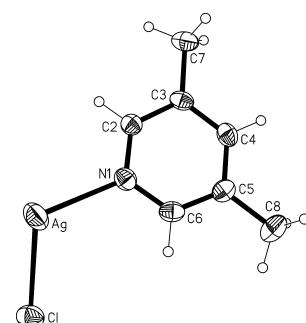


Abb. 46. Asymmetrische Einheit von 6.

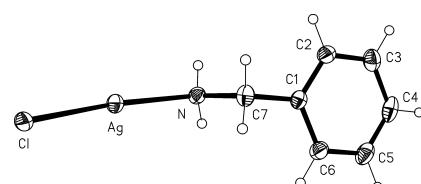


Abb. 47. Asymmetrische Einheit von 7.

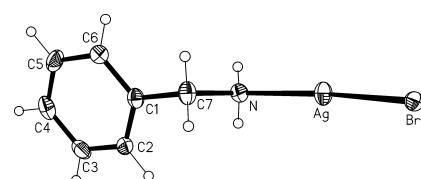


Abb. 48. Asymmetrische Einheit von 8.

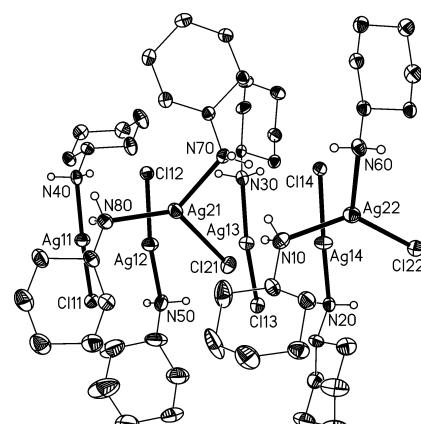


Abb. 49. Asymmetrische Einheit von 9.

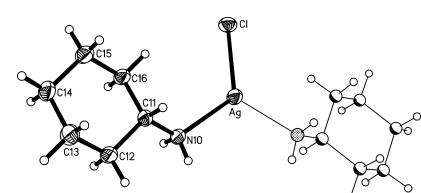


Abb. 50. Formeleinheit von 10 (asymmetrische Einheit mit dicken Bindungsstrichen).

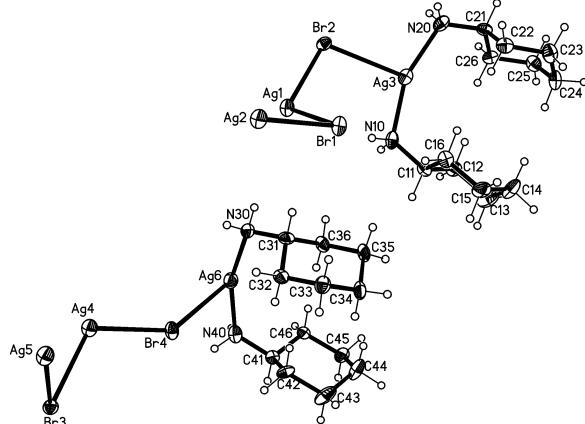


Abb. 51. Asymmetrische Einheit von 11.

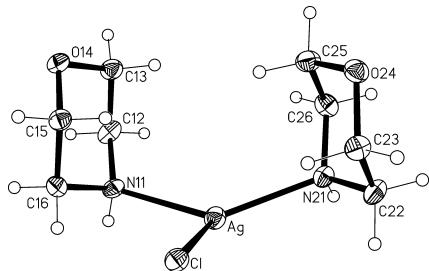


Abb. 54. Asymmetrische Einheit von 14.

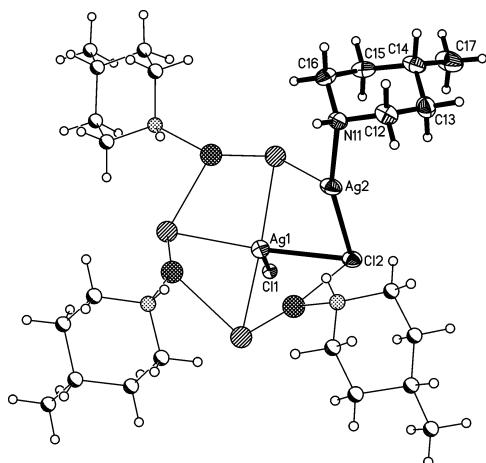


Abb. 52. Formeleinheit von 12 (asymmetrische Einheit mit dicken Bindungsstrichen).

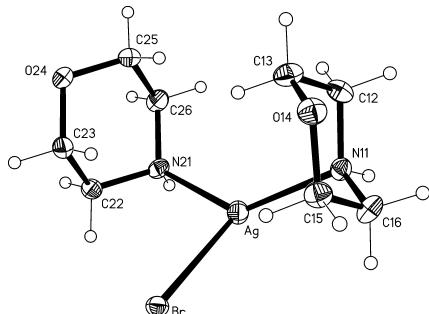


Abb. 55. Asymmetrische Einheit von 15.

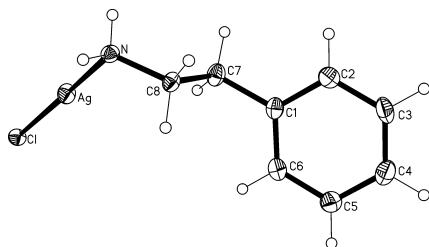


Abb. 56. Asymmetrische Einheit von 16.

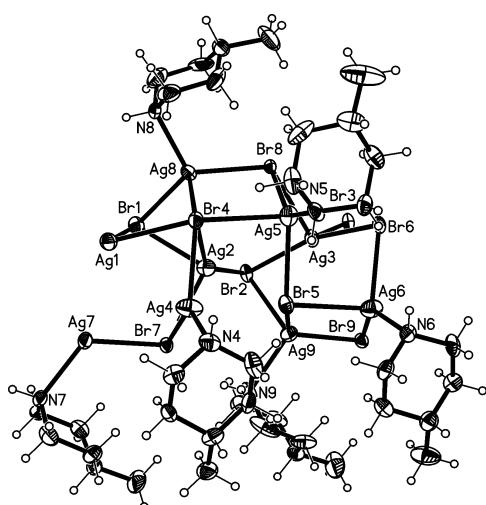


Abb. 53. Asymmetrische Einheit von 13.

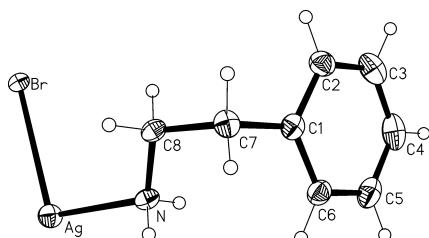


Abb. 57. Asymmetrische Einheit von 17.

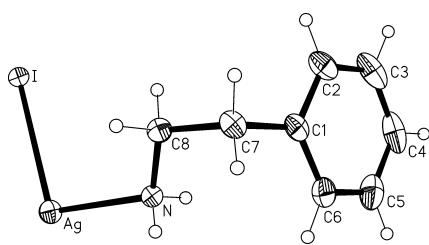


Abb. 58. Asymmetrische Einheit von 18.

Tabelle 18. Fällungsmittel, die zu den vermessenen Kristallen führten.

Substanz	Fällungsmittel
Iodo(4-picolin)silber(I) (1)	Petrolether
Chloro(2,4-lutidin)silber(I) (2)	Dichlormethan
Iodo(2,4-lutidin)silber(I) (3)	Petrolether
Chlorobis(3,4-lutidin)silber(I) (4)	Diethylether
Iodo(3,4-lutidin)silber(I) (5)	Petrolether
Chloro(3,5-lutidin)silber(I) (6)	Petrolether
Chloro(benzylamin)silber(I) (7)	Petrolether
Bromo(benzylamin)silber(I) (8)	Petrolether
Trischlorotetrakis(cyclohexylamin)trisilber(I) (9)	Petrolether
Chlorobis(cyclohexylamin)silber(I) (10)	Petrolether
Bromo(cyclohexylamin)silber(I) (11)	Petrolether
Tetrachloropentakis(4-methylpiperidin)pentasilber(I) (12)	Diethylether
Bisbromotris(4-methylpiperidin)silber(I) (13)	Diethylether
Chlorobis(morpholin)silber(I) (14)	Diethylether
Bromobis(morpholin)silber(I) (15)	Petrolether
Chloro(phenylethylamin)silber(I) (16)	Petrolether
Bromo(phenylethylamin)silber(I) (17)	Petrolether
Iodo(phenylethylamin)silber(I) (18)	Petrolether
Chloro(pyrrolidin)silber(I) (19)	Diethylether

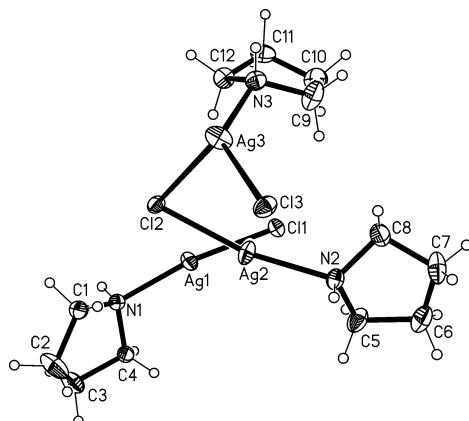


Abb. 59. Asymmetrische Einheit von **19**.

erhält man Kristalle. Röhrt man die ursprüngliche Reaktionslösung 16 h erhält man **9**, röhrt man sie für 3 Tage erhält man **10**. Tabelle 18 ist zu entnehmen, welche Fällungsmittel für die einzelnen Verbindungen zu den vermessenen Kristallen führten.

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und so schnell wie möglich in den Kaltgasstrom des Diffraktometers verbracht, um eine Zersetzung zu vermeiden. Es wurde auf einem Bruker SMART 1000 CCD Diffraktometer bei 133 K mit MoK_α -Strahlung gemessen. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nach der Multi-Scan Methode mit dem Programm SADABS. Die Strukturmodelle wurden anisotrop gegen F^2 mit dem Programm SHELXL-97 [27] verfei-

nert. Die Wasserstoffatome wurden, mit Ausnahme der NH-Wasserstoffe, per Reiter-Modell bzw. als starre Methylgruppe verfeinert. Die Daten zu den Strukturbestimmungen sind Tabelle 19 zu entnehmen und Ellipsoidbilder der asymmetrischen Einheiten (alle mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sind in den Abb. 41–59 zu finden. Abweichungen vom beschriebenen Vorgehen sind im Folgenden beschrieben.

CCDC 757407 (**1**), 757408 (**2**), 757409 (**3**), 757410 (**4**), 757411 (**5**), 757412 (**6**), 757413 (**7**), 757414 (**8**), 265958 (**9**), 757415 (**10**), 757416 (**11**), 265959 (**12**), 757417 (**13**), 757418 (**14**), 757419 (**15**), 757420 (**16**), 757421 (**17**), 757422 (**18**), 769842 (**19**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Experimentelle Ausnahmen/Besonderheiten

Die Struktur von **13** wurde mit einer CuK_α -Strahlungsquelle auf einem Bruker SMART 6000 CCD Diffraktometer gemessen. Die Struktur von **19** wurde auf einem Bruker SMART APEX II Diffraktometer bestimmt. Es war aufgrund geringer Stabilität nötig, die Kristalle im Kaltgasstrom einer X-TEMP2-Anlage aus der Mutterlauge zu entnehmen und unter Kaltgas im Inertöl zu präparieren [29].

Verzwilligte Kristalle

Die vermessenen Kristalle von **1**, **2** und **8** waren racemisch verzwilligt. Der Kristall von **4** war nicht-meroedrisch über eine 180° -Rotation um [201] verzwilligt. Der Kristall von **16** war nicht-meroedrisch über eine 180° -Rotation um die *c*-Achse verzwilligt. Bei **4** und **16** wurde das Programm TWINABS der Fa. Bruker für die Absorptionskorrektur verwendet.

Besonderheiten bei der Absorptionskorrektur

Bei **7** und **17** zeigten die Kristalle schön gewachsene Flächen, so dass eine Absorptionskorrektur durch Indizierung der Flächen und Integration vorgenommen wurde.

Besonderheiten bei der Verfeinerung

In einigen Fällen wurden Restraints verwendet, um eine stabilere Verfeinerung zu gewährleisten. Bei **3**, **11**, **16** und **19** war es nötig, die N-H-Bindungslängen mit Hilfe des SADI-Befehls aneinander anzugelichen. Bei **3** war dies für die Bindungen zu den Methylkohlenstoffatomen der Fall. Hier war es ebenfalls notwendig, die Atome des Aminliganden durch den FLAT-Befehl in einer Ebene festzuhalten. Bei **8** wurden die Positionen der NH-Wasserstoffatome frei verfeinert, ihre *U*-Werte mussten jedoch festgehalten werden. Aufgrund von Problemen bei der anisotropen Verfeinerung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome von **13** musste für sie der DELU-Befehl (Angleichung der *U*-Komponenten entlang gemeinsamer Bindung) verwendet werden. Für die

Tabelle 19. Kristallstrukturdaten für **1–19**.

	1	2	3	4
Summenformel	C ₆ H ₇ AgIN	C ₇ H ₉ AgClN	C ₇ H ₉ AgIN	C ₁₄ H ₁₈ AgClN ₂
M _f	327,90	250,47	341,92	357,62
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,11 × 0,09	0,38 × 0,08 × 0,07	0,22 × 0,05 × 0,05	0,27 × 0,15 × 0,14
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pna2 ₁	P2 ₁ /c
a [Å]	4,4293(3)	4,0598(10)	11,7547(9)	10,5136(8)
b [Å]	9,5095(7)	14,261(4)	17,2068(14)	7,3795(6)
c [Å]	19,0331(14)	14,307(4)	4,4421(4)	18,5925(16)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	18,5925(16)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	801,68(10)	828,3(4)	898,46(13)	1442,1(2)
Z	4	4	4	4
D _{ber} [g cm ⁻³]	2,72	2,01	2,53	1,65
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	6,3	2,7	5,6	1,6
Durchlässigkeiten	0,6019 – 0,2540	0,8347 – 0,4607	0,7668 – 0,3914	0,8105 – 0,6546
F(000) [e]	600	488	632	720
hkl-Bereich	±6, ±13, ±27	±5, ±20, ±20	±16, ±24, ±6	±15, +10, +26
2θ _{max} [°]	61	60	61	61
Gemessene Reflexe	16675	16178	18685	6537 ^a
Unabh. Reflexe	2456	2426	2763	
R _{int}	0,0671	0,0834	0,0915	
Verfeinerte Param.	84	94	94	168
R(F) ^b [F ≥ 4σ(F)]	0,0232	0,0412	0,0449	0,0368
wR(F ²) ^b (alle Reflexe)	0,0533	0,0807	0,1102	0,0998
x (Flack)	0,14(3)	0,18(6)	0,21(9)	–
GoF (F ²) ^c	1,05	1,04	1,07	1,05
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0,86 / -0,63	1,30 / -0,62	1,75 / -1,03	1,01 / -0,56
	5	6	7	8
Summenformel	C ₇ H ₉ AgIN	C ₇ H ₉ AgClN	C ₇ H ₉ AgClN	C ₇ H ₉ AgBrN
M _f	341,92	250,47	250,47	294,93
Kristallgröße [mm ³]	0,27 × 0,16 × 0,13	0,27 × 0,09 × 0,07	0,21 × 0,16 × 0,11	0,15 × 0,08 × 0,03
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	4,5202(4)	13,6109(7)	31,988(2)	4,3363(6)
b [Å]	10,4992(10)	15,3796(7)	4,3033(2)	5,8657(8)
c [Å]	19,0080(16)	8,1799(4)	11,7302(6)	32,596(4)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	94,837(4)	103,4700(10)	99,948(4)	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	898,88(14)	1665,20(14)	1590,45(15)	829,10(19)
Z	4	8	8	4
D _{ber} [g cm ⁻³]	2,53	2,0	2,09	2,36
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	5,6	2,7	2,8	7,2
Durchlässigkeiten	0,5294 – 0,3732	0,8355 – 0,6521	0,7579 – 0,6368	0,8136 – 0,3194
F(000) [e]	632	976	976	560
hkl-Bereich	±6, ±14, ±27	±19, ±21, ±11	±45, ±6, ±16	±6, ±8, ±46
2θ _{max} [°]	61	60	61	61
Gemessene Reflexe	19021	15626	12276	17505
Unabh. Reflexe	2755	2433	2416	2527
R _{int}	0,0254	0,0372	0,0318	0,0467
Verfeinerte Param.	93	93	99	98
R(F) ^b [F ≥ 4σ(F)]	0,0180	0,0296	0,0169	0,0325
wR(F ²) ^b (alle Reflexe)	0,0401	0,0713	0,0450	0,0567
x (Flack)	–	–	–	0,363(13)
GoF (F ²) ^c	1,06	1,04	1,08	1,20
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0,81 / -0,51	0,80 / -0,52	0,44 / -0,65	1,06 / -1,15

Tabelle 19 (Fortsetzung).

	9	10	11	12
Summenformel	C ₂₄ H ₅₂ Ag ₃ Cl ₃ N ₄	C ₁₂ H ₂₆ AgClN ₂	C ₆ H ₁₃ AgBrN	C ₂₄ H ₅₂ Ag ₅ Cl ₅ N ₄
M _r	1653,31	341,67	286,95	1113,30
Kristallgröße [mm ³]	0,46 × 0,20 × 0,09	0,35 × 0,15 × 0,09	0,21 × 0,12 × 0,07	0,37 × 0,15 × 0,12
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C ₂ /c	P2/c	P4/n
a [Å]	10,2950(12)	8,9677(8)	16,3585(18)	17,2444(8)
b [Å]	11,6318(14)	6,5449(6)	6,5300(8)	17,2444(8)
c [Å]	26,616(3)	25,642(2)	32,288(4)	6,0965(4)
α [°]	93,265(4)	90	90	90
β [°]	91,424(4)	95,992(4)	91,702(4)	90
γ [°]	99,097(4)	90	90	90
V [Å ³]	3140,2(6)	1496,8(2)	3447,5(7)	1812,91(17)
Z	4	4	16	2
D _{ber} [g cm ⁻³]	1,75	1,52	2,21	2,04
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	2,1	1,5	6,9	3,0
Durchlässigkeiten	0,8316 – 0,5722	0,8765 – 0,6209	0,6439 – 0,4581	0,7116 – 0,3990
F(000) [e]	1664	704	2208	1088
hkl-Bereich	±14, ±16, +37	±12, ±9, ±36	±21, ±8, ±43	±24, ±24, ±8
2θ _{max} [°]	60	60	56	60
Gemessene Reflexe	22124 ^a	15127	61215	33360
Unabh. Reflexe		2190	8564	2765
R _{int}		0,0212	0,0807	0,0248
Verfeinerte Param.	663	82	351	93
R(F) ^b [F ≥ 4σ(F)]	0,0446	0,0178	0,0431	0,0180
wR(F ²) ^b (alle Reflexe)	0,1041	0,0442	0,1036	0,0443
x (Flack)	–	–	–	–
GoF (F ²) ^c	1,05	1,14	1,06	1,05
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0,94 / -0,76	0,56 / -0,33	0,91 / -1,59	0,74 / -0,52
	13	14	15	16
Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ Ag ₃ Br ₃ N ₂	C ₈ H ₁₈ AgClN ₂ O ₂	C ₈ H ₁₈ AgBrN ₂ O ₂	C ₈ H ₁₁ AgClN
M _r	761,69	317,56	362,02	264,50
Kristallgröße [mm ³]	0,18 × 0,10 × 0,02	0,40 × 0,12 × 0,07	0,23 × 0,08 × 0,06	0,24 × 0,23 × 0,10
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C ₂ /c	C ₂ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	8,8772(12)	23,2232(18)	23,481(2)	18,2336(14)
b [Å]	20,861(3)	6,2683(4)	6,3783(6)	5,1150(4)
c [Å]	31,524(4)	16,6273(12)	16,7011(14)	9,7306(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	91,102(7)	111,946(4)	111,114(4)	100,047(4)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	5836,6(13)	2245,0(3)	2333,4(4)	893,61(12)
Z	12	8	8	4
D _{ber} [g cm ⁻³]	2,60	1,88	2,06	1,97
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	31,1 ^d	2,0	5,1	2,5
Durchlässigkeiten	0,7061 – 0,0410	0,8720 – 0,6969	0,7482 – 0,2953	0,7890 – 0,5436
F(000) [e]	4296	1280	1424	520
hkl-Bereich	±10, ±25, ±38	±32, ±8, ±23	±33, ±9, ±23	±25, +7, +13
2θ _{max} [°]	140	61	61	60
Gemessene Reflexe	104044	20553	24154	3591 ^a
Unabh. Reflexe	10709	3427	3566	
R _{int}	0,0863	0,0237	0,0225	
Verfeinerte Param.	541	135	135	109
R(F) ^b [F ≥ 4σ(F)]	0,0826	0,0182	0,0203	0,0312
wR(F ²) ^b (alle Reflexe)	0,1848	0,0439	0,0514	0,0812
x (Flack)	–	–	–	–
GoF (F ²) ^c	1,12	1,09	1,19	1,12
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	4,41 / -2,83	0,70 / -0,26	0,81 / -1,07	0,73 / -0,84

	17	18	19
Summenformel	C ₈ H ₁₁ AgBrN	C ₈ H ₁₁ AgIN	C ₄ H ₉ AgClN
M _r	308,96	355,95	214,44
Kristallgröße [mm ³]	0,45 × 0,30 × 0,04	0,18 × 0,16 × 0,04	0,7 × 0,5 × 0,5
T [K]	133(2)	133(2)	100(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P1̄
a [Å]	17,1293(10)	17,0241(9)	7,8453(12)
b [Å]	6,3166(4)	6,6343(4)	11,6367(19)
c [Å]	8,8274(5)	9,0051(5)	12,0450(19)
α [°]	90	90	66,185(5)
β [°]	103,6930(10)	103,1240(10)	73,122(4)
γ [°]	90	90	78,377(5)
V [Å ³]	927,97(10)	990,50(10)	958,2(3)
Z	4	4	6
D _{ber} [g cm ⁻³]	2,21	2,39	2,23
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	6,4	5,1	3,4
Durchlässigkeiten	0,7930 – 0,1714	0,8223 – 0,6508	0,3343 – 0,1409
F(000) [e]	592	664	624
hkl-Bereich	±24, ±8, ±12	±24, ±9, ±12	±10, ±15, ±16
2θ _{max} [°]	61	61	56
Gemessene Reflexe	16650	20464	18983
Unabh. Reflexe	2823	3013	4745
R _{int}	0,0564	0,0365	0,0433
Verfeinerte Param.	108	108	200
R(F) ^b [F ≥ 4σ(F)]	0,0222	0,0230	0,0269
wR(F ²) ^b (alle Reflexe)	0,0553	0,0449	0,0658
x (Flack)	–	–	–
GoF(F ²) ^c	1,04	1,07	1,20
Δρ _{fin} (max / min) [e Å ⁻³]	0,75 / –0,95	0,91 / –0,60	1,09 / –0,72

^a Verzwilligte Struktur, Überlappungen verhindern eine zuverlässige Zählung der Reflexe; ^b R(F) = $\Sigma|F_o| - |F_c|/\Sigma|F_o|$; wR(F²) = $[\Sigma\{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}/\Sigma\{w(F_o^2)^2\}]^{0.5}$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$. a und b sind vom Programm gewählte Konstanten; ^c GoF = $[\Sigma\{w(F_o^2 - F_c^2)^2\}/(n - p)]^{0.5}$, mit n Daten und p Parametern; ^d μ(CuK_α).

Atome N4, N6, C42, C45, C52, C56, C62, C75 und C82 war dies nicht ausreichend, so dass zusätzlich der Befehl ISOR (Angleichung der U-Komponenten auf isotropes Verhalten) verwendet wurde. Hier war es nicht möglich, die NH-Wasserstoffatome frei zu verfeinern, so dass sie per Reiter-Modell gesetzt und verfeinert wurden.

Tabelle 19 (Fortsetzung).

- [1] Z. Ni, J. J. Vittal, *Crystal Growth & Design* **2001**, *1*, 195 – 198.
- [2] T. J. Burchell, D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **2004**, 944 – 945.
- [3] L. M. Engelhardt, S. Gotsis, P. C. Healey, J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 149 – 176.
- [4] P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 417 – 418.
- [5] P. C. Healy, N. K. Mills, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 111 – 116.
- [6] P. C. Healy, N. K. Mills, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 1851 – 1864.
- [7] X.-W. Dong, W. Li, H.-Y. Liu, J.-F. Ma, *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m302 – m303.
- [8] C. Näther, A. Beck, *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m1678 – m1680.
- [9] P. G. Jones, C. Wölper, *Dalton Trans.* **2005**, 1762 – 1763.
- [10] G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [11] P. G. Jones, B. Ahrens, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1813 – 1814.
- [12] P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 653 – 662.

Dank

Unser Dank gilt Frau S. Grieb für die Synthese der Kristalle von **19**. M. D. P. B. wurde vom Erasmus-Programm unterstützt.

- [13] P. G. Jones, B. Ahrens, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1041 – 1042.
- [14] B. Ahrens, P. G. Jones, A. K. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1105 – 1110.
- [15] M. Freytag, P. G. Jones, *Chem. Commun.* **2000**, 277 – 278.
- [16] B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017 – 2029.
- [17] Wir nehmen in allen Fällen an, dass die in der CSD publizierten Positionen von Methyl-Wasserstoffatomen zuverlässig sind. Das geometrische Setzen dieser Wasserstoffe ist allerdings mit Problemen und Unsicherheiten behaftet, insbesondere bei RT-Datensätzen, denn es beruht auf der Anwesenheit als Wasserstoffe zuzuordnender signifikanter Differenzpeaks.
- [18] A. I. Kitaigorodski, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**, S. 1 – 37.
- [19] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1976**, 104 – 106.
- [20] N. K. Mills, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 225 – 227.
- [21] G. A. Bowmaker, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, N. A. Vigor, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 415 – 421.
- [22] Der maximale Abstand für eine Bindung wurde nach [23] aus dem Ionenradius des Silbers (1,0 Å) und dem Van-der-Waals-Radius des Halogens berech-
- net, der maximale Abstand für einen Kontakt analog dazu aus dem kovalenten Radius des Silbers und dem Van-der-Waals-Radius des Halogens. Diese Kriterien sind nur als Richtwerte anzusehen. Es wurde für Ag···S Kontakte festgestellt [24], dass diese zwischen der Summe der kovalenten und der Van-der-Waals-Radien liegen.
- [23] O. Moers, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, **1999**, S. 12 ff.
- [24] M. Dennehy, Q. V. Quinzani, R. A. Burrow, *Acta Crystallogr.* **2007**, *C63*, m395 – m397.
- [25] M. S. Santos, E. F. G. Barbosa, M. Spiro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*, 4439 – 4449.
- [26] E.-M. Zerbe, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, **2006**, S. 37 ff, S. 168 ff.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**, Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 – 122.
- [28] Cambridge Structural Database (Version 5.30). Siehe auch: F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380 – 388.
- [29] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615 – 619; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171 – 178.