

Polysulfonylamine, CLXXXVIII [1]. Kristallstrukturen von drei Dimethylammonium-di(4-halogenbenzolsulfonyl)amiden (Halogen = Cl, Br, I) und von Dimethylammonium-di(4-methylbenzolsulfonyl)amid: Eine isotype Reihe mit strukturbestimmenden starken Wasserstoffbrücken und beiläufigen Halogenbrücken

Polysulfonylamines, CLXXXVIII. Crystal Structures of Three Dimethylammonium Di(4-halobenzenesulfonyl)amides (Halogen = Cl, Br, I) and of Dimethylammonium Di(4-methylbenzenesulfonyl)amide: An Isotypical Series Featuring Strong Structure-determining Hydrogen Bonds and Incidental Halogen Bonds

Christoph Wölper, Alejandra Rodríguez-Gimeno, Matthias Freytag, Peter G. Jones und Armand Blaschette

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

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. Fax: +49-531-391-5387. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 1258 – 1266; received June 8, 2010

The four title compounds, $\text{Me}_2\text{NH}_2^+ \cdot (4\text{-Cl/Br/I/Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2)_2\text{N}^-$, were obtained by metathesis of dimethylammonium chloride with the corresponding silver di(arenesulfonyl)amides. The products crystallize isotypically in the monoclinic space group *Cc* ($Z = 4$, $Z' = 1$). In each structure, the ionic entities associate into hydrogen-bonded chains, which propagate along the *c* axis of the crystals and consist of alternating cations and anions held together by charge-assisted $\text{N}^+ \cdots \text{H} \cdots \text{N}^-$ and $\text{N}^+ \cdots \text{H}(\cdots \text{O})_2$ hydrogen bonds. In the three structures containing 4-halobenzenesulfonyl groups, each hydrogen-bonded chain is linked to four neighboring chains by pairs of $\text{C-Cl/Br/I} \cdots \text{O}$ halogen bonds, which at first sight seem to be the causative factor in the formation of catemeric head-to-tail arrays of anions propagating along the *ab* face diagonals. On suppressing these halogen bonds by means of halogen-methyl exchange, all essential features of the packing architecture, including the anion head-to-tail arrays, are precisely maintained. It may be thus inferred that the halogen bonds occurring in the first three compounds are supportive incidentals, but do not play any structure-determining role.

Key words: Hydrogen Bonding, Halogen Bonding, Halogen-Methyl Exchange, Isotypical Structures, Sulfonamides

Einleitung

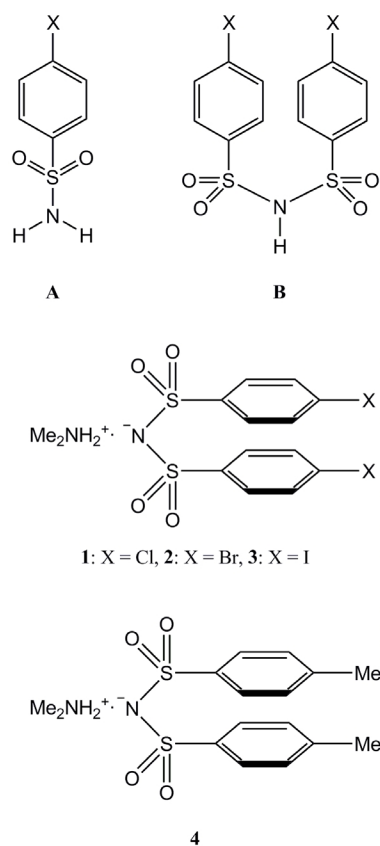
Muster von gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen, sofern sie einigermaßen sicher voraussehbar und zwischen chemisch verwandten Kristallstrukturen übertragbar sind, spielen als „supramolekulare Synthone“ [2] eine bedeutsame Rolle im so genannten Crystal Engineering organischer Molekül- und Ionenkristalle [3]. Die stärksten und somit zuverlässigsten Synthone beruhen auf klassischen Wasserstoffbrücken $\text{O-H/N-H} \cdots \text{O/N}$ [4] und, neuerdings vielbeachtet, auf Halogenbrücken $\text{Y-X} \cdots \text{D}$, wobei D ein Elektronenpaardonor, X ein elektrophiles Halogenatom (Zunahme der Stärke gemäß $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) und Y beispielsweise ein Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Halogenatom

ist [5]. Enthalten Kristallstrukturen sowohl starke Wasserstoffbrücken als auch Halogenbrücken, kann es fraglich bleiben, ob die einen oder die anderen den Packungsaufbau selektiv bestimmen, oder ob beide Wechselwirkungsarten gemeinsam mit vergleichbarer Triebkraft die räumliche Anordnung der Kristallbausteine determinieren. Einige Veröffentlichungen befassen sich mit der Selektivität zwischen Wasserstoff- und Halogenbrücken [6] und mit Versuchen zur planmäßigen Kombination beider Wechselwirkungsarten als struktursteuernde Faktoren [7].

Zur Bewertung der Packungsrelevanz von Halogenbrücken, vor allem solcher mit Chlor oder Brom als Elektrophil, kann es hilfreich sein, die Halogensubstituenten durch inaktive Gruppen annähernd

gleicher Größe, vorzugsweise Methyl (Gruppenvolu-
mina: $V_{\text{Cl}} \approx V_{\text{Me}} < V_{\text{Br}} < V_{\text{I}}$ [8]), zu ersetzen und die
Auswirkungen dieses Eingriffs auf die Kristallstruktur
zu untersuchen. Beispiele haben wir etwa bei Struk-
turbestimmungen von 4-Halogenbenzolsulfonsäure-
amiden **A** und Di(4-halogenbenzolsulfonyl)aminen **B**
gefunden (s. Schema 1). In der Reihe **A** [9] bilden die
Chlor-, die Brom- und die entsprechende Methylver-
bindung isotype Schichtstrukturen. Dabei werden die
isostrukturellen Schichten selektiv von strukturdirigie-
renden Wasserstoffbrücken $\text{N-H} \cdots \text{O}$ erzeugt; bei den
als Zwischenschicht-Wechselwirkung in Erscheinung
tretenden Halogenbrücken $\text{C-X} \cdots \text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) han-
delt es sich dagegen eindeutig um zufällige Nebene-
ffekte, deren Unterdrückung durch Halogen-Methyl-
Austausch [10] keine Änderung der Molekülpackung
nach sich zieht. Im anders gearteten Fall der Struk-
tureihe **B** [11] finden sich die Moleküle der Dichlor-
und der Dibromverbindung über Wasserstoffbrücken
zu eindimensionalen Ketten und weiterhin über Halo-
genbrücken zu einem dreidimensionalen Aggregat (für
 $\text{X} = \text{Cl}$) bzw. zu zweidimensionalen Schichten (für
 $\text{X} = \text{Br}$, zwei Polymorphe) verknüpft. Hier verursacht
der Halogen-Methyl-Austausch insofern einen tief-
greifenden Strukturwandel, als im Kristall der Dime-
thylverbindung die Wasserstoffbrücken nicht zu ein-
dimensionalen Ketten, sondern zu nulldimensionalen
Cyclodimeren führen. Daraus lässt sich folgern, dass
die Strukturen der Dihalogenverbindungen von den
Wasserstoff- und den Halogenbrücken in konzertierter
Aktion geprägt werden.

Als neues Beispiel der erstgenannten Art beschreiben wir im Folgenden die isotype („isomorphe“) Reihe der in Schema 1 gezeigten Dimethylammonium-Salze **1–4**, von denen **1–3** Di(4-halogenbenzolsulfonyl)amid-Anionen (Halogen = Chlor, Brom, Iod) aufweisen und **4** das Halogen-Methyl-„Austauschprodukt“ darstellt. Diese ionischen Substanzen mit ihrer ungewöhnlichen Isotypie-Breite [12] zeichnen sich in chemischer Hinsicht dadurch aus, dass ladungsverstärkte Wasserstoffbrücken [13] zu erwarten sind, und dass die halogensubstituierten Vertreter **1–3** ein annähernd ausgeglichenes Verhältnis von elektrophilen Gruppen zu Elektronenpaardonoren aufweisen (zwei H-Atome am Ammonium-Stickstoffatom und zwei C–X-Gruppen gegenüber vier S=O-Gruppen und einer Amid-Gruppierung S_2N^-). Demnach haben Wasserstoff- und Halogenbrücken beim Packungsaufbau in etwa die gleichen Bildungswahrscheinlichkeiten.



Schema 1.

Ergebnisse und Diskussion

Die Substanzen: Darstellung, Isotypie, Struktur der Anionen

Die Salze **1–4** und das Difluor-Analogon **5** [12] wurden durch Metathese der entsprechenden Silberdi(arensulfonyl)amide mit $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ in Acetonitril erzeugt. Nach Abtrennung der AgCl -Niederschläge entstanden diffraktionstaugliche Einkristalle durch Eindiffusion von Flüssigkeiten geringerer Polarität in die verschiedenen Filtrate. Die Röntgenstrukturbestimmungen erfolgten bei -140°C (Tabelle 1).

Die vier Salze kristallisieren isotyp in der nicht-zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe Cc . Die experimentell für **1** und **4** ermittelten Strukturen erwiesen sich als invertiert relativ zu denen von **2** und **3**; daher rühren in den Tabellen 4 und 5 die unterschiedlichen Symmetrieoperatoren für äquivalente Kontaktsequenzen und in Tabelle 3 die unterschiedlichen Vorzeichen äquivalenter Torsionswinkel. Die asymmetrische Einheit umfasst jeweils eine Formeleinheit und wurde zweckdienlich als $(N^+ \cdots H \cdots N^-)$ -verknüpftes

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1–4**.

	1	2	3	4
Summenformel	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₄ H ₁₆ I ₂ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₄ S ₂
<i>M</i> _r	411,31	500,23	594,21	370,48
Kristallgröße [mm ³]	0,19 × 0,13 × 0,10	0,19 × 0,15 × 0,11	0,18 × 0,16 × 0,10	0,30 × 0,19 × 0,17
<i>T</i> [K]	133	133	133	133
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)	<i>Cc</i> (Nr. 9)	<i>Cc</i> (Nr. 9)	<i>Cc</i> (Nr. 9)
<i>a</i> [pm]	1786,4(4)	1818,0(2)	1864,9(2)	1794,7(2)
<i>b</i> [pm]	843,4(2)	848,51(10)	866,08(10)	837,42(10)
<i>c</i> [pm]	1240,7(3)	1252,78(14)	1272,91(16)	1250,49(14)
β [°]	106,467(16)	107,397(4)	108,718(4)	105,604(4)
<i>V</i> [nm ³]	1,7926(8)	1,8441(4)	1,9472(4)	1,8101(4)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1,52	1,80	2,03	1,36
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0,6	4,6	3,5	0,3
Durchlässigkeiten	0,94–0,78	0,64–0,54	0,72–0,59	0,95–0,86
<i>F</i> (000) [e]	848	992	1136	784
<i>hkl</i> -Bereich	±25, ±12, ±17	±25, ±12, ±17	±26, ±12, ±18	±25, ±11, ±17
2 θ _{max} [°]	61	61	61	61
Gemessene / unabh. Refl. / <i>R</i> _{int}	18260 / 5366 / 0,045	18728 / 5479 / 0,031	20096 / 5872 / 0,027	18640 / 5334 / 0,032
Verfeinerte Parameter	228	227	227	229
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> ≥ 4 σ (<i>F</i>)] ^a	0,037	0,024	0,019	0,034
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (alle Reflexe) ^a	0,089	0,052	0,044	0,081
χ (Flack)	0,22(5)	0,088(4)	0,002(10)	0,03(5)
GoF (<i>F</i> ²) ^b	1,053	0,989	1,017	1,057
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [e nm ⁻³]	381 / -269	506 / -263	708 / -376	355 / -234

^a $R(F) = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR(F^2) = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \Sigma \{w(F_o^2)^2\}]^{0.5}$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3$, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^b GoF = $[\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{0.5}$ mit *n* Daten und *p* Parametern.

Tabelle 2. Vergleichsdaten für die isotypen Verbindungen **1–4**^a.

Strukturen	ε	Δ_1 [pm]	Δ_2 [pm]
1, 2 ^b	0,009	6,5	3,4
2, 3	0,018	8,6	6,6
1, 3 ^b	0,028	13,7	9,6
1, 4	0,003	11,4	10,3
2, 4 ^b	0,006	13,2	9,4
3, 4 ^b	0,025	18,8	11,6

^a Zu ε [14], Δ_1 und Δ_2 siehe Text; ^b *least-squares*-Anpassung nach Inversion einer Einheit.

Ionenpaar aus den Packungen ausgewählt (Abb. 1). Als Gütekriterium für die Isotypie der Strukturen eignet sich die mittlere Elongation ε [14], zu berechnen aus den Zellvolumina nach $\varepsilon = (V'/V)^{1/3} - 1$ mit $V' > V$; je weniger ε von null abweicht, desto enger ist die Beziehung zwischen den Strukturen. Die entsprechenden Werte für den paarweisen Vergleich von **1–4** (Tabelle 2) sind ausnahmslos klein und stehen in direkter Beziehung zur oben erwähnten Abfolge der Gruppenvolumina von Chlor-, Methyl-, Brom- und Iodsubstituenten. Um die Isometrie der vier asymmetrischen Einheiten zu bewerten, wurden paarweise *least-squares*-Anpassungen vorgenommen. Die durchwegs kleinen mittleren Abweichungen (r. m. s.) sind in Tabelle 2 aufgeführt, wobei die etwas größeren Werte Δ_1 sich

Tabelle 3. Ausgewählte Strukturdaten für die asymmetrischen Einheiten von **1–4** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	1 (X = Cl)	2 (X = Br)	3 (X = I)	4 (X = C)
N(2)–H(1)	86(3)	86(2)	85(2)	88(2)
N(2)–H(2)	84(3)	83(2)	82(3)	86(2)
S(1)–N(1)	159,4(2)	159,5(2)	159,4(2)	159,9(2)
S(2)–N(1)	159,9(2)	160,5(2)	160,6(2)	160,4(2)
S(1)–N(1)–S(2)	123,5(1)	123,4(1)	123,4(1)	123,5(1)
H(1)–N(1)–S(1)	126(1)	126(1)	126(1)	122(1)
H(1)–N(1)–S(2)	111(1)	110(1)	110(1)	114(1)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	165,7(1)	165,1(1)	164,4(1)	166,9(1)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	36,3(2)	–35,5(2)	–35,3(2)	38,2(1)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	–80,6(2)	81,4(2)	82,0(2)	–78,4(1)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	–175,4(1)	174,1(1)	173,3(1)	–175,3(1)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	–46,5(2)	45,1(2)	44,3(2)	–47,1(1)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	71,3(2)	–72,4(2)	–73,2(2)	71,1(1)
$\Delta\tau_{\text{SN}}$	9,7	9,2	8,9	8,2
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)–C(21)	–7,4(1)	7,0(1)	6,7(1)	–6,1(1)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	–0,5(2)	–0,9(2)	–2,9(3)	8,8(2)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	12,1(2)	–12,9(2)	–12,2(2)	14,8(2)
Ring-Interplanarwinkel	14,3(2)	13,5(2)	13,9(2)	15,0(1)
Ringzentren-Abstand	367,5	367,3	370,2	368,5
X(17)–N(1)–X(27)	433,4(1)	431,4(1)	440,5(1)	434,7(3)
O(1)–N(1)–O(3)	477,3(3)	477,6(2)	477,8(3)	477,7(2)

auf alle Nichtwasserstoffatome, die kleineren Werte Δ_2 auf die Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der größtmäßig variablen 4,4'-Substituenten beziehen. Auf eine numerische Beschreibung der Isostruk-

D–H...A	Nr.	H...A	D...A	D–H...A	Symmetrieoperation
<i>a</i> N(2)–H(1)···N(1)	1	206(4)	291,2(3)	174(3)	x, y, z
	2	207(2)	291,6(3)	169(3)	x, y, z
	3	208(2)	291,3(3)	168(3)	x, y, z
	4	201(2)	288,4(2)	177(2)	x, y, z
<i>b</i> N(2)–H(2)···O(2)	1	215(2)	285,7(3)	143(2)	$x, -y+1, z+1/2$
	2	210(2)	287,8(2)	156(3)	$x, -y+1, z-1/2$
	3	213(3)	289,6(3)	155(4)	$x, -y+1, z-1/2$
	4	204(2)	279,3(2)	145(2)	$x, -y+1, z+1/2$
<i>c</i> N(2)–H(2)···O(4)	1	224(3)	285,5(3)	131(2)	$x, -y+1, z+1/2$
	2	237(3)	285,0(3)	117(2)	$x, -y+1, z-1/2$
	3	244(4)	283,9(3)	111(3)	$x, -y+1, z-1/2$
	4	233(2)	292,4(2)	127(2)	$x, -y+1, z+1/2$
<i>d</i> C(26)–H(26)···O(2)	1	239	330,8(3)	142	$x, -y+1, z+1/2$
	2	243	330,9(3)	138	$x, -y+1, z-1/2$
	3	245	330,9(3)	136	$x, -y+1, z-1/2$
	4	238	330,7(2)	143	$x, -y+1, z+1/2$
<i>e</i> C(13)–H(13)···O(3)	1	213	315,8(3)	158	$x-1/2, -y+3/2, z-1/2$
	2	215	319,3(3)	162	$x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
	3	225	330,8(4)	166	$x+1/2, -y+1/2, z+1/2$
	4	220	323,8(2)	161	$x-1/2, -y+3/2, z-1/2$
<i>f</i> C(1)–H(1A)···X(17) ^a	1	280	377,2(3)	150	$x+1/2, y-1/2, z$
	2	291	387,8(3)	150	$x-1/2, y+1/2, z$
	3	312	408,6(3)	150	$x-1/2, y+1/2, z$
	4	260	358,5(3)	151	$x-1/2, -y+3/2, z-1/2$
<i>g</i> C(17)–H(17A)···O(3)	4	260	358,5(3)	151	$x-1/2, -y+3/2, z-1/2$
<i>h</i> C(17)–H(17C)···O(4)	4	257	357,2(2)	154	$x-1/2, y-1/2, z$

Tabelle 4. Starke und schwache Wasserstoffbrücken in den Kristallstrukturen von **1–4** (Angaben in pm bzw. °, N–H-Abstände in Tabelle 3).^a Winkel H...X–C für **1**: 121°, für **2**: 122°, für **3**: 127°.

C–X...O–S	X	X...O	Δ_1	Δ_2	C–X...O	X...O–S	Symmetrieoperation
C(14)–X(17)···O(1)–S(1)	Cl	310,6(2)	–4,9	0,32	173,4(1)	108,8(1)	$x-1/2, y+1/2, z$
	Br	310,6(2)	–7,7	1,6	173,8(1)	107,5(1)	$x+1/2, y-1/2, z$
	I	314,4(2)	–10	–4,3	174,4(1)	107,9(1)	$x+1/2, y-1/2, z$
	C	328,1(2)			177,9(1)	109,5(1)	$x-1/2, y+1/2, z$
C(24)–X(27)···O(3)–S(2)	Cl	317,3(2)	–3,1	2,3	167,3(1)	104,6(1)	$x-1/2, y+1/2, z$
	Br	315,0(2)	–6,5	2,9	168,2(1)	105,8(1)	$x+1/2, y-1/2, z$
	I	318,1(2)	–9,1	–3,0	169,2(1)	107,7(1)	$x+1/2, y-1/2, z$
	C	340,0(3)			167,5(1)	95,9(1)	$x-1/2, y+1/2, z$

Tabelle 5. Halogen-Sauerstoff-Wechselwirkungen in **1** (X = Cl), **2** (X = Br) und **3** (X = I) sowie Vergleich mit **4** (X = C) [Angaben in pm bzw.°, zu Δ_1 und Δ_2 siehe Text].

turalität der vier Salze mit Hilfe des von Kálmán *et al.* [15] eingeführten Isostrukturalitätsindex musste leider verzichtet werden, da in der Raumgruppe *Cc* der Ursprung in *a*- und *c*-Richtung frei verschiebbar ist und folglich ein exakter Vergleich der entsprechenden Koordinaten äquivalenter Atome nicht möglich war.

In Tabelle 3 finden sich ausgewählte intraionische Strukturdaten sowie die interionischen Winkel H...S–N, die zusammen mit dem jeweiligen S–N–S-Winkel für die Amid-Stickstoffatome eine annähernd planare Trikoordination definieren. Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel lassen die Di(arensulfonyl)amid-Ionen gegenüber Vergleichsstrukturen [16, 17] keine Unregelmäßigkeiten erkennen. Sie zeigen gefaltete Konformationen mit Pseudo-Spiegelsymmetrie [17], gekennzeichnet durch synperiplanare Torsionen C–S...S'–C' sowie Anordnung aller Sauerstoffatome auf einer Seite der S–N–S-Ebene und der parallel gestapelten Arylringe auf der anderen

Seite dieser Ebene (zur Ringstapelung vgl. die Ring-Interplanarwinkel und Ringzentren-Abstände in Tabelle 3). Wie aus Werten von 8–10° für $\Delta\tau_{SN}$ = mittlere Differenz zwischen den absoluten Beträgen sterisch äquivalenter (C/O–S–N–S')-Torsionswinkel hervorgeht, weichen die realen Konformationen nicht stark von idealer Spiegelsymmetrie ab. Jede Sulfonfylgruppe weist eine antiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung auf, wobei die O(*ap*)-Atome die Endglieder einer W-förmigen Sequenz O–S–N–S'–O' bilden [Abb. 1: O(*ap*) ungerade, O(*sc*) gerade nummeriert]. Ferner orientieren sich die Ebenen der Arylringe, entsprechend einer häufig beobachteten Präferenz [17], ungefähr ekliptisch zur benachbarten S=O(*sc*)-Bindung (s. Torsionswinkel C'–C–S–O in Tabelle 3). Die konformativ bedingte geometrische Komplementarität zwischen den Halogen- und den O(*ap*)-Atomen ermöglicht die unten beschriebene Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Anionen von **1–3**

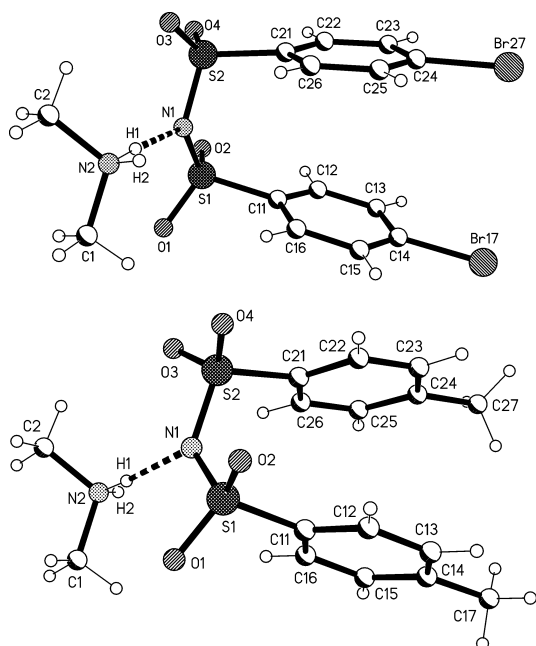


Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **2** und **4** mit willkürlichen Atomradien und einheitlicher Atomnummerierung (**2** stellvertretend auch für **1** und **3**). An Kohlenstoff gebundene H-Atome tragen die gleichen Atomnummern wie die entsprechenden C-Atome, für Methylgruppen unterschieden durch A, B, C.

über Paare von annähernd linearen Halogenbrücken C–X···O(*ap*); vgl. hierzu die intramolekularen Abstände X···X und O···O in Tabelle 3.

Die Kristallstrukturen: Wasserstoffbrücken und Halogenbrücken

Analysen der Ionenpackungen führten zur Charakterisierung von starken Wasserstoffbrücken $N^+–H···N^-/O$ in **1–4**, Halogenbrücken C–X···O in **1–3**, schwachen Wasserstoffbrücken des Archetyps C–H···O [18a] in **1–4** sowie kurzen Kontakten C–H···X mit Wasserstoffbrücken-Geometrie [18b, 19] in **1–3**. Numerische Daten sind für die Wasserstoffbrücken in Tabelle 4, für die Halogenbrücken in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die ladungsverstärkten klassischen Wasserstoffbrücken (Tabelle 4: *a*, *b*, *c*) erzeugen infinite Ionenketten, in welchen jedes $Me_2NH_2^+$ -Ion zwei Anionen mit Hilfe einer Zweizentren-Wechselwirkung $N^+–H···N^-$ oder einer gegenläufig orientierten Dreizentren-Wechselwirkung $N^+–H(···O)_2$ verbrückt. Außerdem finden sich aufeinanderfolgende Anionen über eine schwache H-Brücke zwischen einem *ortho*-

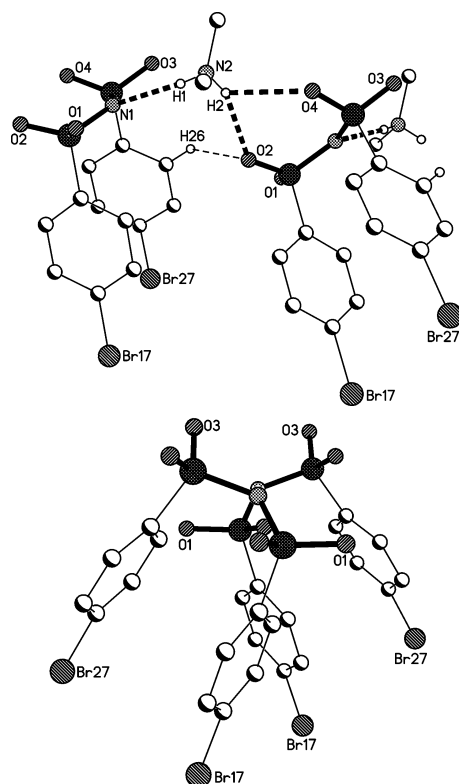


Abb. 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **2** (stellvertretend auch für **1**, **3** und **4**). Oben: Kristallographische Reperieneinheit der Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Kette (Blick ungefähr in *b*-Richtung; ohne CH-Wasserstoffatome mit Ausnahme von H26). Unten: Staffelung aufeinanderfolgender Anionen in der Kation-Anion-Kette (Blick in $-c$ -Richtung; ohne CH-Wasserstoffatome).

ständigen aromatischen CH-Donor und einem O(*sc*)-Atom miteinander verknüpft (Tabelle 4: *d*). Die kristallographische Ketten-Reperieneinheit, entsprechend zwei chemischen Reperieneinheiten, ist im oberen Teil von Abb. 2 am Beispiel der Dibromverbindung **2** dargestellt. Die Fortpflanzung der Ketten beruht auf *c*-Gleitspiegelung mit den Spiegelebenen senkrecht zu *b*; in den experimentell untersuchten Kristallen waren bei **1** und **4** die H-Brücken $N^+–H···N^-$ sämtlicher Ketten in $-c$ -Richtung, bei **2** und **3** in *c*-Richtung orientiert. Die Gleitspiegelung führt zu einer gestaffelten Anordnung der Anionen, wobei für aufeinanderfolgende Anionen die Mittelpunkte der intramolekularen Abstände X(17)···X(27) mit Bezug auf die Kettenachse um *ca.* 50° gegeneinander rotiert sind (vgl. Abb. 2, unten).

Während in den starken Wasserstoffbrücken *b* und *c* die synklinalen Sauerstoffatome O(2) und O(4) als Ak-

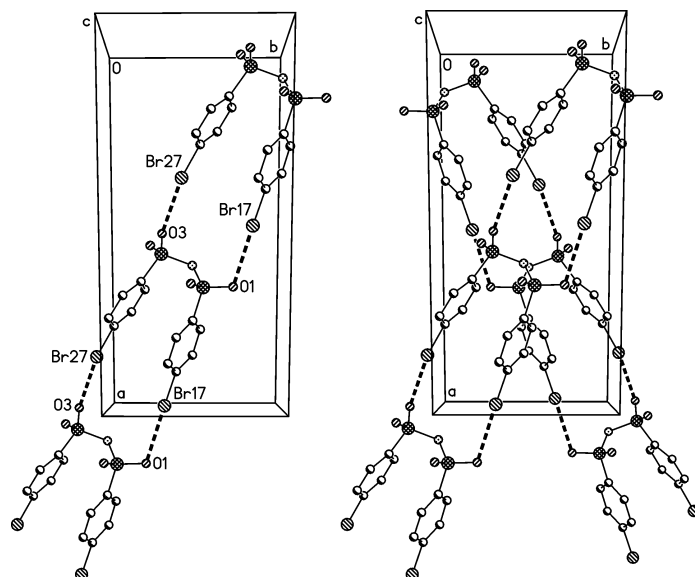


Abb. 3. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **2** (stellvertretend auch für **1** und **3**): Halogenbrücken zwischen Anionen aus benachbarten Kation-Anion-Ketten (Darstellungen ohne CH-Wasserstoffatome).

zeptoren in Anspruch genommen sind, dienen die antiperiplanaren Atome O(1) und O(3) wie erwähnt zur Bildung der in **1**, **2** und **3** auftretenden Halogenbrücken (Tabelle 5). Die supramolekulare Funktion dieser Wechselwirkungen ist in Abb. 3, wiederum am Beispiel der Dibromverbindung **2**, dargestellt. Das linke Teilbild zeigt drei Anionen, die zu unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-basierten Ketten gehören und über Paare von kristallographisch nichtäquivalenten Halogenbrücken miteinander verknüpft sind. Die resultierende infinite Anionenkette pflanzt sich aufgrund der C-Zentrierung parallel zur Flächendiagonale $[\bar{1}10]$ fort. Im rechten Teilbild wurde dem mittleren Anion, in Anlehnung an Abb. 2, ein durch Gleitspiegelung generiertes Nachbarion hinzugefügt. Von diesem geht, dem oben erwähnten Staffelungswinkel von 50° entsprechend, eine Halogenbrücken-basierte Anionen-kette parallel zur Flächendiagonalen $[110]$ aus $[20]$. In den Überkreuzungsbereichen dieser Anionenketten verlaufen in $[001]$ -Richtung die Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Ketten. Letzten Endes können die Kristalle von **1**, **2** und **3** also beschrieben werden als Aggregate von parallelen Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Ketten, von denen jede über interanionische Halogenbrücken mit vier analogen Nachbarketten verknüpft ist.

Die Abstands- und Winkelparameter der Halogen-Sauerstoff-Kontakte (Tabelle 5) entsprechen den Erwartungsbereichen $[5]$ für starke Halogenbrücken. Die Winkel an den Halogenatomen streben gegen 180° , die

an den Sauerstoffatomen liegen in der Nähe von 120° . Zur Bewertung der Abstände $X \cdots O$, die sich als nahezu unabhängig von der Art des Halogens erweisen, können die konventionellen isotropen van-der-Waals-Radien R $[21]$, für die polarisierbaren Halogenatome auch die polaren Kleinradien r $[22]$ herangezogen werden. Aus den entsprechenden prozentualen Abweichungen Δ_1 bzw. Δ_2 geht hervor, dass die Radiensumme $R_X + R_O$ in allen Fällen, die Summe $r_X + r_O$ nur im Fall der sehr leicht polarisierbaren Iodatome unterschritten wird. Gemessen an den Halogen-Sauerstoff-Abständen nimmt also die Stärke der Halogenbrücken in der isotypen Reihe mit der Polarisierbarkeit der Halogenatome zu.

Außer den Halogenbrücken existieren zwischen benachbarten Kation-Anion-Ketten eine schwache interanionische Wasserstoffbrücke des Typs $C_{ar}-H \cdots O$, die sich auch in der Struktur von **4** mit ähnlich kurzem Abstand $H \cdots O$ und großem Winkel $C-H \cdots O$ wiederfindet (Tabelle 4: *e*), sowie ein kurzer Wasserstoff-Halogen-Kontakt $C_{me}-H \cdots X$ zwischen einer positivierten Methylgruppe des Kations und einem der Halogenatome (Tabelle 4: *f*). Unabhängig von X genügen die letzteren Kontakte hinsichtlich ihrer Abstands- und Winkelparameter den Erwartungen für schwache Wasserstoffbrücken $[d(H \cdots X) < R_H + R_O, \text{Winkel an den H-Atomen } 150^\circ, \text{Winkel an den Halogenatomen in der Nähe von } 120^\circ]$.

Die Strukturbestimmung für **4** belegt, dass nach Ersatz der Halogenatome durch Methylgruppen al-

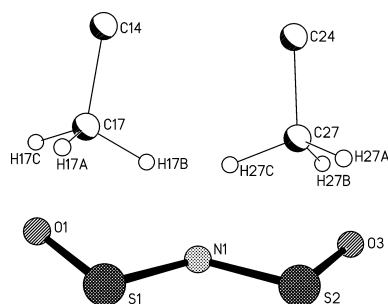


Abb. 4. Detailausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** (Erläuterungen im Text).

le maßgeblichen Aspekte der Ionenpackung erhalten bleiben. In den Kopf-Schwanz-Aufreihungen der Anionen parallel zu den *ab*-Flächendiagonalen finden sich die Me–C-Gruppen, ähnlich wie die X–C-Gruppen in **1–3**, mit Winkeln $C_{ar}-C_{me}\cdots O$ von *ca.* 170° auf die antiperiplanaren Sauerstoffatome des Nachbaranions gerichtet (Abb. 4 und Tabelle 5). Verständlicherweise sind die Abstände $C_{me}\cdots O$ rund 20 pm größer als die durch starke Elektrophil-Nukleophil-Anziehung verkürzten Abstände $X\cdots O$. Gegen die Vermutung, dass hier an Stelle der Halogenbrücken zwei schwache Wasserstoffbrücken-Systeme des tripodalen Typs $C_{me}(H\cdots)_3O$ strukturdirektierend wirken könnten, sprechen die relativ großen Abstände $H\cdots O$ und vor allem die sehr kleinen Winkel $C-H\cdots O$ [$d(H\cdots O)$ im Bereich 305–345 pm, Mittelwert 315 pm, vgl. mit $R_H + R_O = 272$ pm; $\theta(C-H\cdots O)$ im Bereich $80-95^\circ$, Mittelwert 90°]. Eine Suche nach anderen, gerichteten Wechselwirkungen der 4,4'-ständigen Methylgruppen ergab die in Tabelle 4 unter *g* und *h* aufgeführten Sequenzen. Diese verknüpfen Anionen aus unterschiedlichen Kopf-Schwanz-Aufreihungen und genügen mit $d(H\cdots O) \approx 260$ pm und $\theta(C-H\cdots O) \approx 150^\circ$ den Anforderungen an schwache Wasserstoffbrücken.

Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen ein weiteres Mal, dass die vergleichende Strukturuntersuchung elementhomologer Halogenverbindungen an Informationswert gewinnen kann, wenn man die entsprechende Methylverbindung in den Vergleich einbezieht. Im vorliegenden Fall, wo **4** günstigerweise der Chlor-Methyl-Austauschregel [10] gehorcht und isotyp zu **1–3** kristallisiert, konnte die Frage, ob auch den Halogenbrücken neben den starken Wasserstoffbrücken eine

strukturprägende Primärrolle zukommt, mit hoher Sicherheit verneint werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vier isotypen Kristalle aus Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Ketten bestehen, deren Parallelpackung zur endgültigen Struktur von anisotropen Effekten wie Maximierung der interionischen Coulomb-Anziehung und der Packungsdichte gesteuert wird. Die Halogenbrücken steigern sicherlich die Kristallstabilisierung, sind aber nicht determinierend für die relative räumliche Anordnung der Kation-Anion-Ketten.

Experimenteller Teil

Bildung der Kristalle

Synthese und Dehydratation der Silber-di(arensulfonyl)-amide erfolgten nach einem etablierten Verfahren [23]. Zur Bildung der Dimethylammonium-Salze **1–5** und zur anschließenden Kristallzucht wurden 1,0 mmol des entsprechenden Silbersalzes und 1,0 mmol Dimethylammoniumchlorid zu 10 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben, die Suspensionen zehn Minuten lang gerührt, die AgCl-Niederschläge abfiltriert, die Filtrate in 1-mL-Portionen auf jeweils neun 2-mL-Proberöhrchen verteilt und je drei Portionen mit *ca.* 1 mL Petrolether bzw. 1 mL Diethylether bzw. 1 mL einer 1/1-Mischung dieser Solventien überschichtet. Die verschlossenen Röhrchen wurden einige Tage bei $4^\circ C$ aufbewahrt und dann nach diffraktionstauglichen Einkristallen abgesucht. Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle entstanden für **1** und **3–5** mit Diethylether als Überschichtungsmittel, bei **2** war das Überschichtungsmittel die genannte 1/1-Solvensmischung.

Röntgenstrukturanalysen

Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Kristalle wurden direkt aus den Mutterlaugen entnommen und in Inertöl auf Glasfäden montiert. Die Aufnahme der Beugungsdaten erfolgte mit monochromatischer MoK_α -Strahlung auf einem Bruker SMART 1000 CCD-Diffraktometer bei 133 K. Absorptionskorrekturen wurden nach der Multiscan-Methode (SADABS) durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97 [24]). Die NH-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen gefunden und frei verfeinert (bei **2** und **3** mit zusätzlichen SADI-Restraints zu den N–H-Abständen). An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; alle Methyl-Wasserstoffatome konnten dabei gut lokalisiert werden. Für die explizit erwähnten Kontakte mit CH-Gruppen wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normiert [18c]. Bei **1** und

eventuell **2** (Grenzfall) handelte es sich um einen racemischen Zwilling. Die real ermittelten Strukturen von **1** und **4** sind inversionssymmetrisch zu denen von **2** und **3**. Der Ursprung, der in der Raumgruppe *Cc* in *a*- und *c*-Richtung frei wählbar ist, wurde generell so gesetzt, dass die Koordinaten äquivalenter Atome in den vier Strukturen, gegebenenfalls nach Strukturinversion, in etwa gleich sind.

CCDC 778467 (für **1**), 778468 (**2**), 778469 (**3**) und 778470 (**4**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

A.R.-G. erhielt finanzielle Unterstützung nach dem Erasmus-Programm.

- [1] CLXXXVII. Mitt.: C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, K. Chulvi Iborra, H. Kuhn, A.K. Lüttig, S. Moll, C. Most, M. Freytag, I. Dix, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 952–968.
- [2] G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- [3] Siehe z. B.: a) C.B. Aakeröy, *Acta Crystallogr.* **1997**, *B53*, 569–586; b) G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8492–8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [4] a) G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**; b) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; c) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 409–421.
- [5] a) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511–2519; b) P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6206–6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [6] E. Corradi, S.V. Meille, M.T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1852–1856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1782–1786.
- [7] a) C.B. Aakeröy, J. Desper, B.A. Helfrich, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, A. Stevenazzi, *Chem. Commun.* **2007**, 4236–4238; b) C.B. Aakeröy, J. Desper, M. Fasulo, I. Hussain, B. Levin, N. Schultheiss, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 1816–1821.
- [8] H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 443–455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 429–441.
- [9] E.-M. Zerbe, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 125–138.
- [10] Die Isotypie von Chlor- mit den analogen Methylverbindungen ist ein relativ häufig zu beobachtendes Phänomen („Chlor-Methyl-Austauschregel“). Eine statistische Analyse von Kristallstrukturen ergab für 1331 Paare von Chlor-Methyl-Analoga einen Isotypie-Anteil von rund 25 % (J. van de Streek, S. Motherwell, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 694–696).
- [11] a) V. Lozano, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 661–672; b) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 645–658; c) E.-M. Zerbe, M. Freytag, P.G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1157–1166.
- [12] Dimethylammonium-di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid (**5**) kristallisiert *nicht* isotyp zu **1–4**, sondern mit sechs unabhängigen Formeleinheiten ($Z' = 6$) in der monoklinen Raumgruppe *C2*. In der Struktur eines zufällig entdeckten Cokristalls der Zusammensetzung **5**·Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin·1,1,3-Trimethylharnstoff zeigt die ionische Komponente **5** das gleiche Wasserstoffbrücken-Catemermuster wie die reinen Substanzen **1–4**: P.G. Jones *et al.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] a) P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909–915; b) G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.* **2000**, 552, 1–15.
- [14] J.S. Rutherford, *Acta Chim. Hung.* **1997**, *134*, 395–405.
- [15] a) A. Kálmán, G. Argay, D. Scharfenberg-Pfeiffer, E. Höhne, B. Ribár, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 68–77; b) A. Kálmán, L. Párkányi, G. Argay, *Acta Crystallogr.* **1993**, *B49*, 1039–1049.
- [16] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [17] Einzelheiten zur Konfiguration und konformativen Flexibilität von (CSO₂)₂N-Gerüsten in Kristallstrukturen: a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720–727; b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2388–2398; c) O. Moers, A. Blaschette, V. Latorre, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 923–934.
- [18] a) G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 29–121; b) *ibid.*, S. 215–224; c) *ibid.*, S. 7–8.
- [19] a) C.B. Aakeröy, T.A. Evans, K.R. Seddon, I. Pálinkó, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 145–152; b) L. Brammer, E.A. Bruton, P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 277–290.
- [20] Der trigonometrisch berechnete spitze Winkel zwischen den *ab*-Flächendiagonalen beträgt 50,6° für **1**, 50,2° für **2**, 49,8° für **3**, 50,6° für **4**.
- [21] Isotrope Atomradien *R* [pm]: O 152, Cl 175, Br 185, I

- 198, H 120. Entnommen aus: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [22] Polare Kleinradien r [pm]: Cl 158, Br 154, I 176. Entnommen aus: S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 274–279.
- [23] A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 912–922.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.