

Polysulfonylamine, CLXXXIX [1]. Weitere Beispiele für die *O*-Protonierung von Harnstoffen mit Di(organosulfonyl)aminen: Bildung und Kristallstrukturen von 1,1-Dimethyluronium-di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid und Di(1-methylharnstoff)-hydrogen(I)-di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid

Polysulfonylamine, CLXXXIX. Additional Examples of the *O*-Protonation of Ureas by Di(organosulfonyl)amines: Formation and Crystal Structures of 1,1-Dimethyluronium Di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide and Di(1-methylurea)hydrogen(I) Di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide

Christoph Wölper, Alejandra Rodríguez-Gimeno, Katherine Chulvi Iborra, 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*, 1363 – 1371; received July 27, 2010

Co-crystallization of *N*-methyl-substituted ureas with di(organosulfonyl)amines, (RSO₂)₂NH, leads unpredictably to either molecular co-crystals or, *via* proton transfer, to uronium salts. As a sequel to former reports, this communication describes the formation and the crystal structures of the new ionic compounds 1,1-dimethyluronium di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide (**1**, monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *Z'* = 1) and di(1-methylurea)hydrogen(I) di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide (**2**, triclinic, *P*1, *Z'* = 1); both salts were obtained from dichloromethane/petroleum ether. In the structure of **2**, the urea moieties of the cationic homoconjugate are connected by a very short [O–H···O]⁺ hydrogen bond [*d*(O···O) = 244.6(2) pm, *θ*(O–H···O) ≈ 170°, bridging H atom asymmetrically disordered over two positions]. The *O*-protonation induces a specific elongation of the C–O bond lengths to 131.2(2) pm in **1** or 129.5(2) and 127.4(2) pm in **2**, as compared to literature data of *ca.* 126 pm for the unprotonated ureas. Both crystal structures are dominated by conventional two- and three-centre hydrogen bonds, which involve the OH and all NH donors and give rise to one-dimensional cation-anion arrays. In particular, the ionic entities of **1** are alternatingly associated into simple chains propagated by glide-plane operations parallel to the *c* axis, whereas the donor-rich structure of **2** displays inversion symmetric dimers of formula units, which are further hydrogen-bonded into strands propagated by translation parallel to the *a* axis.

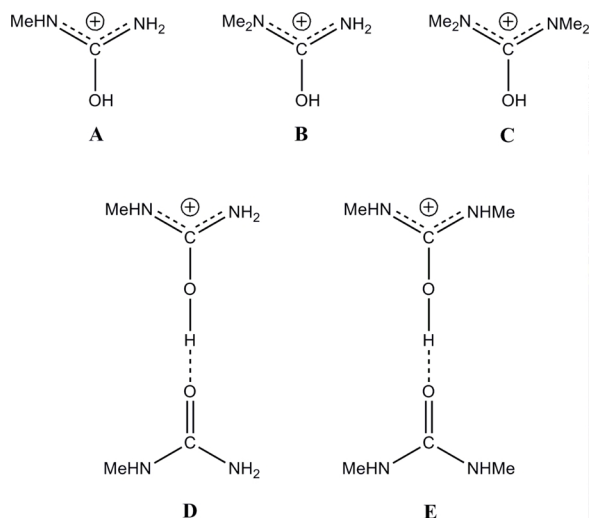
Key words: Hydrogen Bonding, [O–H···O]⁺ Homoconjugate, *N*-Methyl Ureas, *N*-Methyl Uronium Cations, Sulfonamides

Einleitung

Di(organosulfonyl)amine der Konstitution (RSO₂)₂-NH sind starke Brønsted-Säuren mit berechneten p*K*_a-Werten [2] in der Nähe von oder deutlich unter null. Durch Cokristallisation von Di(methansulfonyl)amin sowie einfachen Di(4-*X*-benzolsulfonyl)aminen (*X* = H, Me, F, Cl, Br, I, NO₂) mit ungeladenen Stickstoff- oder Sauerstoffbasen entstehen, je nach Basizität des Substrats, entweder salzartige Protonentransfer-Produkte oder wasserstoffverbrückte Neutalmolekül-Addukte. Ionische Produkte erhielten wir beispielsweise

mit Ammoniak [3a], Methylpyridinen [3b, c], Bromanilinen [3d], Imidazol [3c] und Melamin [3e], Neutalmolekül-Addukte (Cokristallisate bzw. Solvate) unter anderem mit Wasser [4a], Dimethylformamid [4b], Dimethylsulfoxid [4c] und 18-Krone-6 [4d].

Harnstoffe scheinen die Grenze für Protonentransfer-Reaktionen mit Disulfonylaminen zu markieren. Unter dreizehn strukturell charakterisierten Cokristallisaten verschiedener Methylharnstoffe mit Di(organosulfonyl)aminen fanden sich sechs ionische Substanzen mit *O*-protonierten Harnstoffen [5] und sieben Neutalmolekül-Addukte [6]. Die in diesem Zusam-



Schema 1. *O*-Protonierte Methylharnstoff-Spezies in Kristallstrukturen mit Di(organosulfonyl)amid-Gegenionen.

menhang beobachteten Uronium-Spezies sind in Schema 1 dargestellt. Frühere Veröffentlichungen bezogen sich auf das 1-Methyluronium-Ion **A** und das 1,1-Dimethyluronium-Ion **B**, beide mit Di(methansulfonyl)amid als Gegenion [5b], ferner das 1,1,3,3-Tetramethyluronium-Ion **C** mit Di(4-nitrobenzolsulfonyl)amid als Gegenion [2] und das bemerkenswerte, von 1,3-Dimethylharnstoff abgeleitete Homokjugat **E** mit einer sehr kurzen Wasserstoffbrücke [$d(\text{O} \cdots \text{O}) = 247,7(2)$ pm] und dem anionischen Homokjugat $[(\text{PhSO}_2)_2\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}(\text{SO}_2\text{Ph})_2]^-$ als Gegenion [5a]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir zwei weitere Strukturen, die das 1,1-Dimethyluronium-Ion **B** bzw. das neuartige, von 1-Methylharnstoff abgeleitete Homokjugat **D** aufweisen; in beiden Fällen dient Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid als Gegenion. Den in Schema 1 nicht auftretenden 1,1,3-Trimethylharnstoff haben wir bisher nur als ungeladene Komponente eines Cokristallisats mit Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin beobachtet [6d].

Ergebnisse und Diskussion

Bildung der Substanzen, asymmetrische Einheiten und Molekülstrukturen

Die strukturell untersuchten Einkristalle von 1,1-Dimethyluronium-di(4-fluorbenzol-sulfonyl)amid (**1**) und Di(1-methylharnstoff)hydrogen(I)-di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid (**2**) entstanden bei Screening-Versuchen zur Cokristallisation von Di(organosulfonyl)aminen mit einfachen („kleinen“) Sauerstoffbasen.

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1** und **2**.

	1	2
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{F}_2\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2$
M_r	421,44	481,50
T [K]	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm ³]	$0,39 \times 0,22 \times 0,21$	$0,42 \times 0,17 \times 0,14$
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1801,9(2)	764,17(10)
b [pm]	828,27(10)	1144,61(14)
c [pm]	1232,36(14)	1282,69(16)
α [°]	90	72,703(4)
β [°]	102,767(4)	82,960(4)
γ [°]	90	80,377(4)
V [nm ³]	1,7938(4)	1,0530(2)
Z	4	2
D_{ber} [g cm ⁻³]	1,56	1,52
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0,4	0,4
Durchlässigkeiten	0,855–0,930	0,879–0,957
$F(000)$ [e]	872	500
hkl -Bereich	$\pm 25, \pm 11, \pm 17$	$\pm 10, \pm 16, \pm 18$
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	61	61
Gemessene / unabh. Refl. / R_{int}	37438 / 5483 / 0,038	22301 / 6380 / 0,032
Verfeinerte Parameter	258	314
$R(F)$ [$F \geq 4\sigma(F)$] ^a	0,0383	0,0390
$wR(F^2)$ (alle Reflexe) ^a	0,106	0,107
GoF (F^2) ^b	1,06	1,02
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e nm ⁻³]	478/–260	493/–307

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

Als Lösemittel für die Komponenten und Kristallisationsmedium diente Dichlormethan; die Kristallbildung wurde durch Eindiffusion von Petrolether in die Lösungen hervorgerufen. Bemerkenswerterweise entspricht die stöchiometrische Zusammensetzung der Cokristallisate nicht dem molaren Konzentrationsverhältnis der Komponenten in den Ausgangslösungen; das (1/1)-Salz **1** bildete sich in einer Lösung mit $c(\text{Harnstoff})/c(\text{Disulfonylamin}) = 1:2$, das (2/1)-Cokristallisat **2** bei einem entsprechenden Verhältnis von 1 : 1 [7].

Die Strukturbestimmungen erfolgten bei -140 °C (Tabelle 1). **1** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$, **2** triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit umfasst jeweils eine Formeleinheit, hier ausgewählt in Form wasserstoffverbrückter Kation-Anion-Paare (Abb. 1). Die Übertragung des Protons von der starken NH-Säure Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin auf die Carbonyl-Sauerstoffatome der Harnstoff-

Parameter	1	Parameter	2 ^a	
C(1)–O(5)	131,2(2)	C(1)–O(5)	129,5(2)	127,4(2)
C(1)–N(2)	132,6(2)	C(1)–N(2)	131,9(2)	132,3(2)
C(1)–N(3)	131,5(2)	C(1)–N(3)	133,1(2)	134,4(2)
C(4)–N(3)	147,0(2)	C(2)–N(2)	145,3(2)	145,0(2)
C(5)–N(3)	146,2(2)			
O(5)–C(1)–N(2)	119,8(2)	O(5)–C(1)–N(2)	118,8(2)	120,1(2)
O(5)–C(1)–N(3)	117,6(1)	O(5)–C(1)–N(3)	120,7(2)	120,8(2)
N(2)–C(1)–N(3)	122,7(2)	N(2)–C(1)–N(3)	120,5(2)	119,1(2)
C(1)–N(3)–C(4)	121,8(1)	C(1)–N(2)–C(2)	123,8(1)	123,3(2)
C(1)–N(3)–C(5)	120,6(1)	C(1)–O(5)···O(5')	110,3(1)	
C(4)–N(3)–C(5)	117,4(1)	C(1')–O(5')···O(5)		113,9(1)
		C(1)–O(5)···O(5')–C(1')	63,1(2)	
		φ^b	74,8(1)	
O(5)–C(1)–N(3)–C(4)	7,5(2)	O(5)–C(1)–N(2)–C(2)	4,1(2)	5,7(3)
O(5)–C(1)–N(3)–C(5)	–177,2(1)			
N(2)–C(1)–N(3)–C(5)	2,4(2)			
N(2)–C(1)–N(3)–C(4)	–172,8(2)	N(3)–C(1)–N(2)–C(2)	–174,9(2)	–174,0(2)

Tabelle 2. Strukturdaten für die Uronium-Spezies in **1** und **2** (Angaben in pm bzw. °).

^a Rechte Spalte gilt für das strichnummerierte Methyluronium-Fragment; ^b Interplanarwinkel der Ebenen [O(5)N(2)N(3)] und [O(5')N(2')N(3')].

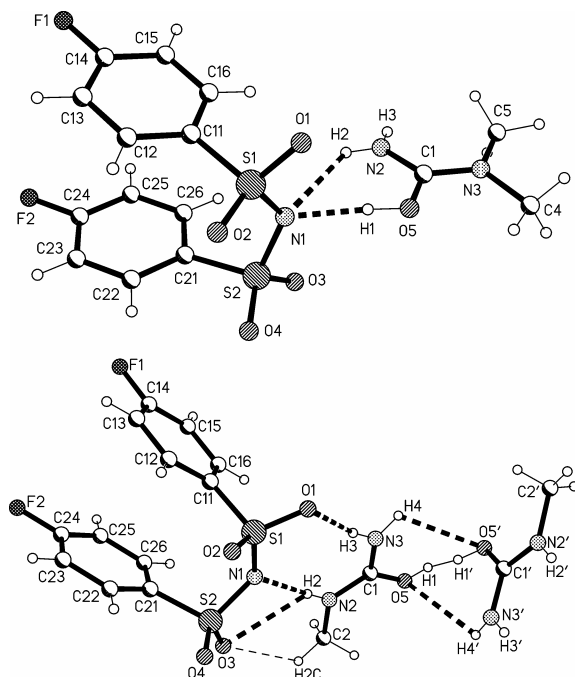


Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **1** und **2** mit willkürlichen Atomradien und einheitlicher Atomnummerierung der Anionen. Bei **2** sind beide Positionen des ungeordneten Wasserstoffatoms H1/H1' dargestellt. An Kohlenstoff gebundene H-Atome tragen die gleichen Atomnummern wie die entsprechenden C-Atome, für Methylgruppen unterschieden durch A, B, C.

Moleküle geht aus den bei freier Verfeinerung ermittelten Lagen der aciden H-Atome hervor und findet indirekte Evidenz in den dafür empfindlichen Bindungslängen und -winkeln der Strukturbausteine (s. unten). Eine Suche in der CSD [8] nach Vergleichsstrukturen für die hier beschriebenen Uronium-

Spezies **B** und **D** (Schema 1) lieferte hauptsächlich Hinweise auf Metallkomplexe mit 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylharnstoff-Liganden. Für reinen 1,1-Dimethylharnstoff sind zwei voneinander unabhängige Strukturbestimmungen erfasst (CSD-Refcodes: WIFKEB [9a] und WIFKEB01 [9b]), für reinen 1-Methylharnstoff eine Bestimmung (MEUREA [9c]). Das in **1** auftretende 1,1-Dimethyluronium-Ion **B** wurde zuvor nur einmal, mit Di(methansulfonyl)amid als Gegenion, beobachtet (UFALAO [5b]). Für 1-Methyluronium **A** sind drei Strukturen registriert, als Gegenionen agieren Nitrat (MURANT [9d]), ältere und ziemlich ungenaue Bestimmung, Di(methansulfonyl)amid (UFAKU [5b]) oder $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (SOCMIH [9e]); das entsprechende Homokonjugat **D** wird in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beschrieben. Von Interesse sind schließlich zwei Polymorphe des Cokristallisats (1-Methylharnstoff)₂-Oxalsäure (MUROXA und MUROXA01 [9f]), bei denen eindeutig kein Protonentransfer auftritt, obwohl Oxalsäure in erster Stufe relativ stark acid ist ($\text{p}K_{\text{a},1} = 1,25$; vgl. mit dem für 1-Methyluronium berechneten $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 3,85 [10]). Dieses Beispiel und die eingangs erwähnte Existenz von Harnstoff-Di(organosulfonyl)amin-Cokristallisaten [6] illustrieren die bekannte Tatsache, dass die in wässrigen Lösungen geltenden $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte sich nicht als verbindliches Prognose-Kriterium für Protonentransfer in Säure-Base-Cokristallisaten eignen.

In Anbetracht der relativ dürftigen Datenlage in der CSD teilen wir für die Nichtwasserstoffatom-Gerüste der Uronium-Spezies in **1** und **2** die vollständigen Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel mit (Tabelle 2). Im Homokonjugat von **2** ebenso wie in MEUREA, MURANT, MUROXA und MU-

Tabelle 3. Ausgewählte Strukturdaten für das Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid-Ion in **1** und **2** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	1	2
S(1)–N(1)	161,0(1)	159,5(1)
S(2)–N(1)	161,8(1)	159,8(1)
S(1)–N(1)–S(2)	122,2(1)	122,0(1)
H(1)···N(1)–S(1)	114(1)	
H(1)···N(1)–S(2)	116(1)	
H(2)···N(1)–S(1)	120(1)	134(1)
H(2)···N(1)–S(2)	112(1)	104(1)
H(1)···N(1)···H(2)	53(1)	
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	163,2(1)	163,8(1)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	33,8(1)	34,4(1)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	–83,4(1)	–83,5(1)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	175,1(1)	174,7(1)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	–57,2(1)	–58,1(1)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	60,1(1)	59,4(1)
$\Delta\tau_{\text{SN}}$	22,8	23,1
C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	–20,2(1)	–21,0(1)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	7,9(2)	9,4(2)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	13,0(2)	14,2(2)
Ring-Interplanarwinkel	13,1(1)	14,5(1)
Ringzentren-Abstand	362,4	362,5
F(1)···F(2)	441,7(2)	452,1(2)

ROXA01 befindet sich die Methylgruppe relativ zur C–O-Bindung in *syn*-, in UFAKUH und SOCMIH hingegen in *anti*-Position, ein Effekt, der vermutlich durch die spezifischen topologischen Erfordernisse des jeweiligen Wasserstoffbrückensystems verursacht wird. Die Bindungslängen und -winkel des 1,1-Dimethyluronium-Ions in **1** zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Daten für UFALAO; gegenüber dem Stammharnstoff (WIFKEB01) tritt eine Dehnung der C–O-Bindung von 126 auf 131 pm und eine Verkürzung der C(sp²)–N-Bindungen von 135 auf 132 pm (Mittelwerte) ein, was als zuverlässiges Kriterium für die O-Protonierung von Harnstoffen zu werten ist [11]. Die Komponenten des Homokonjugats in **2** sind über eine sehr kurze asymmetrische Wasserstoffbrücke [O–H···O]⁺ mit $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 244,6(2)$ pm und zusätzlich über zwei lange und stark gewinkelte Wasserstoffbrücken N–H···O miteinander verknüpft. In Tabelle 2 finden sich Informationen zur relativen Orientierung der Homokonjugat-Komponenten. Das OH-Wasserstoffatom ließ sich nur auf zwei Lagen H1 und H1' mit Besetzungen von 55 % für H1 und 45 % für H1' verfeinern. Die Asymmetrie der kurzen H-Brücke äußert sich in den unterschiedlichen C–O-Bindungslängen von 129,5(2) und 127,4(2) pm. Vergleicht man diese mit den Mittelwerten von 130,4 und 126,1 pm für die C–O-Bindungslängen der 1-Methyluronium-Ionen in UFAKUH und SOCMIH bzw. der 1-Methylharnstoff-Moleküle in MEUREA, MUROXA und MU-

ROXA01, erscheint es vertretbar, das Kation von **2** trotz des fehlgeordneten H-Atoms als Homokonjugat eines Uronium-Ions (einfach nummeriert) und eines Harnstoff-Moleküls (strichnummeriert) anzusehen.

Di(arensulfonyl)amin-Moleküle (Bindungslängen S–N *ca.* 165 pm und -winkel S–N–S *ca.* 125°) und Di(arensulfonyl)amid-Ionen (S–N *ca.* 160 pm, S–N–S *ca.* 120° bei gestreckter und *ca.* 125° bei gefalteter Konformation) sind flexible Spezies mit Rotationsfreiheitsgraden um die S–N- und die S–C-Bindungen [12]. Wie aus Abbildung 1 und Tabelle 3 zu erkennen ist, zeigen die Anionen in **1** und **2** sehr ähnliche, asymmetrisch gefaltete Konformationen, die verhältnismäßig stark von Spiegelsymmetrie abweichen ($\Delta\tau_{\text{SN}} = 23^\circ$ ist die mittlere Differenz zwischen den absoluten Beträgen stereochemisch äquivalenter Torsionswinkel C/O–S–N–S'). Jede Sulfonylgruppe weist eine antiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung auf [Abb. 1: O(*ap*) ungerade, O(*sc*) gerade nummeriert]. Wie meistens [12b] orientieren sich die Ebenen der Arylringe ungefähr ekliptisch zur benachbarten S=O(*sc*)-Bindung (vgl. Torsionswinkel C'–C–S–O in Tabelle 3). Die Verkürzung der S–N-Abstände auf durchschnittlich 161 pm gegenüber 165 pm für reines kristallines Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin [13] ist nach allgemeiner Erfahrung [12b] ein sicherer Hinweis auf weitgehende N-Deprotonierung. Einschließlich der von ihm akzeptierten Wasserstoffbrücken erreicht das Amid-Stickstoffatom in **1** eine unregelmäßige Tetrakoordination, in **2** eine winkelerverzerrte trigonal-planare Umgebung (Abb. 1 und Tabelle 3).

Kristallstruktur von **1**

In dieser Struktur erzeugen konventionelle Wasserstoffbrücken, ausgehend von der OH- und der NH₂-Donorfunktion des Kations, infinite Ionenketten, in welchen jedes Kation zwei Anionen mit Hilfe der in Tabelle 4 unter *a* bis *d* aufgeführten Wechselwirkungen verbrückt; als Akzeptoren wirken das Amid-Stickstoffatom und die beiden synklinalen Sulfonyl-Sauerstoffatome. Die kristallographische Ketten-Repetiereinheit, entsprechend zwei chemischen Repetiereinheiten, ist in Abbildung 2 in Seiten- und Längsansicht dargestellt. Die Fortpflanzung der Ketten beruht auf *c*-Gleitspiegelung mit den Spiegelebenen senkrecht zu *b*. Für die Packung im Kristall ist es von Bedeutung, dass die gestaffelten Uronium-Ionen sich einheitlich auf einer Seite der Kette und die ähnlich gestaffelten 4-Fluor-

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Symmetrieoperation
<i>a</i> O(5)–H(1)···N(1)	90(3)	178(3)	268,4(2)	176(3)	x, y, z
<i>b</i> N(2)–H(2)···N(1) ^a	84(3)	258(3)	325,4(2)	138(2)	wie <i>a</i>
<i>c</i> N(2)–H(2)···O(2) ^a	84(3)	259(2)	288,3(2)	102(2)	$x, -y+3/2, z-1/2$
<i>d</i> N(2)–H(3)···O(4)	85(2)	211(2)	294,5(2)	170(2)	wie <i>c</i>
<i>e</i> C(25)–H(25)···O(1) ^a	108	249	313,0(2)	117	wie <i>c</i>
<i>f</i> C(26)–H(26)···O(1)	108	242	310,5(2)	120	wie <i>c</i>
<i>g</i> C(23)–H(23)···O(1)	108	232	309,0(2)	127	$x, y-1, z$
<i>h</i> C(12)–H(12)···F(2) ^b	108	253	359,3(2)	170	$x, -y+1/2, z+1/2$
<i>i</i> C(5)–H(5A)···O(3)	108	246	317,2(2)	123	$-x+2, y+1/2, -z+3/2$
<i>j</i> C(25)–H(25)···F(1) ^{a,b}	108	241	317,1(2)	126	$-x, -y+1, -z+1$
<i>k</i> C(13)–H(13)···M11 ^c	108	284	385,5	156	$-x, y-1/2, -z+3/2$

Tabelle 4. Starke und schwache Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **1** (Angaben in pm bzw. °).

^a Winkelsumme an H(2): 359°, an H(25): 334°; ^b $\theta(\text{H}\cdots\text{F}-\text{C})$ für F(2): 125°, für F(1): 148°; ^c M11 = Mittelpunkt des Akzeptorrings mit *ipso*-Atom C(11), Abstand von H(13) zur Akzeptorring-Ebene: 263 pm, Elevation des Vektors H(13)···M11 über der Akzeptorring-Ebene: 68°.

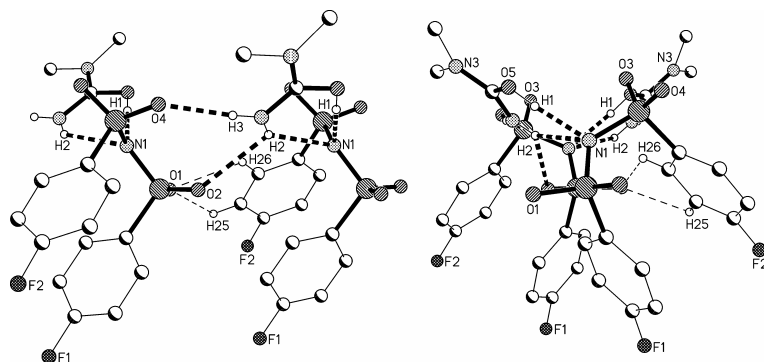


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**. Links: Kristallographische Reptiereinheit einer Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Kette (Seitenansicht mit Blick ungefähr in *b*-Richtung; ohne CH-Wasserstoffatome mit Ausnahme von H25 und H26). Rechts: Gleicher Ausschnitt mit Blick in Ketten-Fortpflanzungsrichtung *c*.

phenyl-Gruppen auf der entgegengesetzten Seite befinden, während die (SO₂)₂N-Gerüste das Ketten-Rückgrat bilden.

In der Kristallstruktur (Abb. 3) ordnen sich die Kation-Anion-Ketten durch *b*-Translation zu Schichten parallel (100). Benachbarte Schichten stehen über die Inversionszentren und die *b*-orientierten zweizähligen Schraubenachsen miteinander in Beziehung, mit dem Ergebnis, dass die Uronium-Ionen in zweidimensionalen Bereichen bei $x \approx 1/2, 3/2$, die Fluoratome in zweidimensionalen Bereichen bei $x \approx 0, 1$ segregiert werden. Diese Anordnung ist offensichtlich darauf gerichtet, kurze Fluor-Sauerstoff-Kontakte zu vermeiden, und illustriert das Widerstreben des schwer polarisierbaren Fluoratoms, bindende Halogenbrücken zu Nukleophilen wie etwa O=S-Gruppen auszubilden. Ein ähnliches „oxidophobes“ Verhalten von C–F-Gruppen ist beispielsweise in den Strukturen von 4-Fluorbenzolsulfonsäureamid [14a], Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin [14b] und Neutralkomplex-Addukten des Letzteren mit Wasser [4a], Dimethylsulfoxid [14c] und Tetramethylharnstoff [2] zu erkennen. In den Segregationsbereichen der C–F-Gruppen treten häufig sehr kurze Fluor-Fluor-Kontakte mit Abständen unterhalb des van-der-Waals-Durchmessers von 294 pm [15] auf. In der

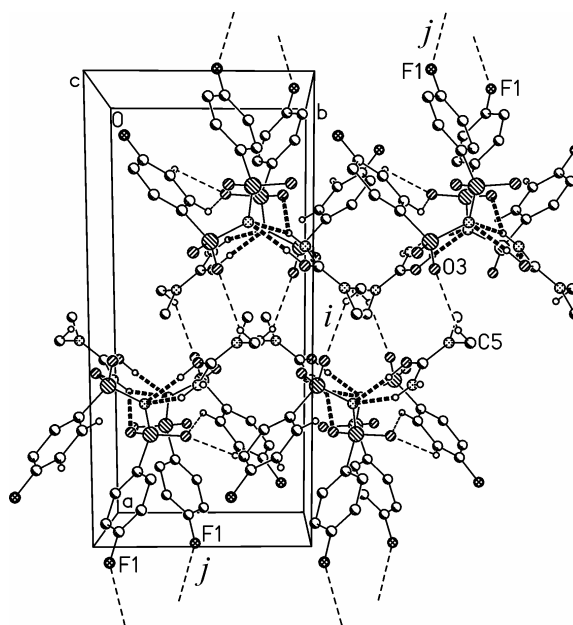


Abb. 3. Kristallstruktur von **1**: Dünnschnitt durch vier Kation-Anion-Ketten (vgl. Abb. 2) mit Blick in Ketten-Fortpflanzungsrichtung *c* (ohne CH-Wasserstoffatome mit Ausnahme von H25, H26 und H5A).

Struktur von **1** findet sich ein derartiger Abstand mit $d[\text{F}(1)\cdots\text{F}(1)] = 286,5(2)$ pm und dem zweiten

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Symmetrieoperation
<i>a</i> O(5)–H(1)···O(5')	77(4)	168(4)	244,6(2)	169(4)	x, y, z
<i>a'</i> O(5')–H(1')···O(5)	79(5)	167(5)	244,6(2)	172(4)	wie <i>a</i>
<i>b</i> N(2)–H(2)···N(1) ^a	80(2)	224(2)	302,8(2)	169(2)	wie <i>a</i>
<i>c</i> N(2)–H(2)···O(3) ^a	80(2)	264(2)	319,7(2)	128(2)	wie <i>a</i>
<i>d</i> N(3)–H(3)···O(1)	82(2)	216(2)	295,4(2)	164(2)	wie <i>a</i>
<i>e</i> C(2)–H(2C)···O(3)	108	252	327,2(2)	126	wie <i>a</i>
<i>f</i> N(3')–H(4')···O(5') ^a	86(3)	262(2)	309,0(2)	115(2)	wie <i>a</i>
<i>g</i> N(3')–H(4')···O(5) ^a	86(2)	279(2)	322,7(2)	113(2)	wie <i>a</i>
<i>h</i> N(2')–H(2')···O(4) ^a	84(2)	215(2)	291,5(2)	151(2)	$-x+1, -y, -z+1$
<i>i</i> N(3')–H(3')···O(4) ^a	83(2)	219(2)	291,8(2)	148(2)	wie <i>h</i>
<i>j</i> N(3')–H(3')···O(2) ^a	83(2)	240(2)	301,5(2)	132(2)	wie <i>h</i>
<i>k</i> N(3)–H(4)···O(3) ^a	86(3)	225(3)	303,5(2)	151(2)	$x+1, y, z$
<i>l</i> N(2')–H(2')···O(1) ^a	84(2)	271(2)	322,0(2)	121(2)	$-x+2, -y, -z+1$
<i>m</i> C(23)–H(23)···O(2)	108	231	338,4(2)	175	$-x, -y, -z+2$
<i>n</i> N(3')–H(4')···F(2) ^{a,b}	86(2)	251(2)	309,9(2)	127(2)	$x+1, y, z-1$
<i>o</i> C(15)–H(15)···F(1) ^b	108	252	356,7(2)	163	$-x+1, -y+1, -z+2$

Tabelle 5. Starke und schwache Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von **2** (Angaben in pm bzw. °).

^a Winkelsumme an H(2): 356°, an H(4): 356°, an H(4'): 331°, an H(2'): 358°, an H(3'): 360°;
^b $\theta(\text{H}\cdots\text{F}-\text{C})$ für F(2): 124(1)°, für F(1): 124°.

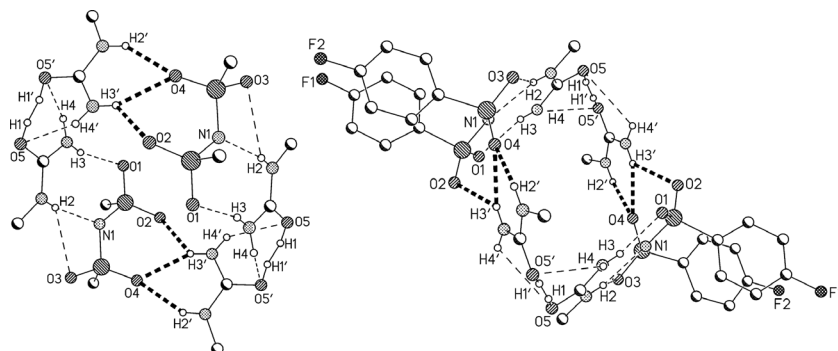


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**: Inversionssymmetrisches Dimer von Formeleinheiten als kristallographische Repetiereinheit eines Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Strangs (ohne CH-Wasserstoffatome, Arylringe im linken Bild auf *ipso*-C-Atome reduziert, Angaben zur Blickrichtung im Text).

Atom bei $-x, -y+1, -z+1$; der kürzeste interionische Fluor-Sauerstoff-Abstand, $d[\text{F}(2)\cdots\text{O}(2)] = 345,7(2)$ pm mit O(2) bei $x, -y+1/2, z-1/2$, liegt deutlich oberhalb der van-der-Waals-Radiensumme von 299 pm [15].

Die antiperiplanaren Sulfonyl-Sauerstoffatome O(1) und O(3), die nicht als Akzeptoren konventioneller Wasserstoffbrücken wirken, und die potentiellen schwachen Akzeptoren F(1) und F(2) gehen Kontakte des Typs C–H...A ein, deren Abstands- und Winkelparameter die Qualitätsanforderungen schwacher Wasserstoffbrücken (teilweise gerade noch) erfüllen. Einzelheiten sind in Tabelle 4 unter *e* bis *j* aufgeführt. Die Kontakte *e* und *f* finden sich innerhalb der Kation-Anion-Kette, *g* und *h* zwischen parallelen Ketten in den durch *b*-Translation erzeugten Schichten, *i* zwischen den Schichten im Segregationsbereich der Uronium-Ionen, *j* zwischen den Schichten im Segregationsbereich der C–F-Gruppen. In der letzteren Region existiert außerdem eine gut ausgebildete (C–H... π)-Wechselwirkung zwischen Arylringen aus benachbarten Schichten (Tabelle 4: *k*). Von den genannten Kontakten sind *e* und *f* in Abbildung 2 dargestellt,

i und *j* in Abbildung 3 angedeutet; auf bildliche Wiedergabe der übrigen wurde verzichtet.

Kristallstruktur von **2**

Das System konventioneller Wasserstoffbrücken ist in der Donor-reicheren Struktur von **2** wesentlich komplexer als im Fall von **1** (s. Tabelle 5). Fünf von insgesamt sechs NH-Donoren bilden Dreizentrenbrücken. Als Akzeptoren wirken das Amid-Stickstoffatom, alle Sulfonyl- und Carbonyl-Sauerstoffatome und, in einer möglicherweise fraglichen Dreizentren-Brückenkomponente (Tabelle 5: *n*), das als schwacher Akzeptor bekannte Fluoratom einer C–F-Gruppe. Die oben angesprochene „Oxidophobie“ der C–F-Gruppen macht sich auch hier bemerkbar. Der kürzeste interionische Fluor-Sauerstoff-Abstand ist $d[\text{F}(2)\cdots\text{O}(5')] = 355,7(2)$ pm mit O(5') bei $x-1, y, z+1$ (vgl. mit der van-der-Waals-Radiensumme für F...O: 299 pm [15]). Auffällig kurze Fluor-Fluor-Kontakte treten in der Struktur von **2** nicht auf (alle ≥ 322 pm).

Ungeachtet der Komplexität erzeugen die konventionellen Wasserstoffbrücken lediglich ein eindimen-

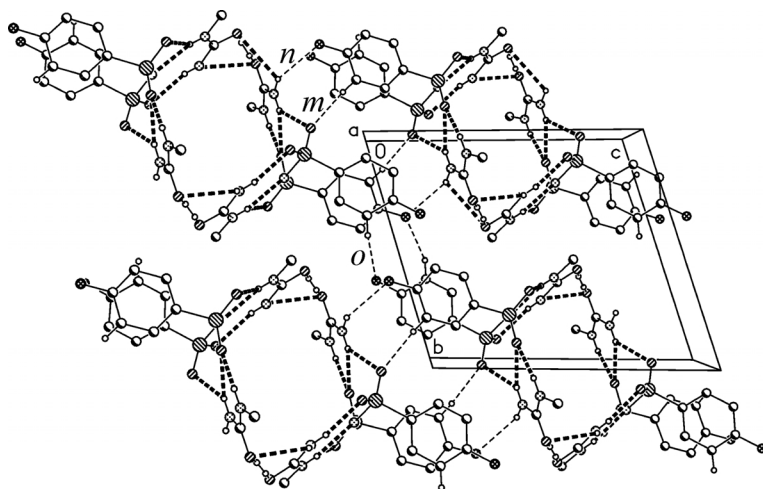


Abb. 5. Kristallstruktur von **2**: Dünnschnitt durch vier Kation-Anion-Stränge mit Blick in Strang-Fortpflanzungsrichtung *a* (ohne CH-Wasserstoffatome mit Ausnahme von H15 und H23).

sionales Ionenaggregat. Im Gegensatz zu **1** handelt es sich aber nicht um eine einfache, sondern eine doppelte Kation-Anion-Kette, die anschaulicher als „Strang“ zu bezeichnen ist. Chemischer Grundbaustein des Strangs ist die in Abbildung 1 gezeigte asymmetrische Einheit; die zugehörigen Wasserstoffbrücken, einschließlich eines kurzen Kontakts C–H...O, finden sich in Tabelle 5 unter *a* bis *g* (*a* und *a'* sind alternative Beschreibungen der sehr kurzen H-Brücke mit fehlgeordnetem H-Atom). Die kristallographische Repetiereinheit des Strangs besteht aus zwei Grundeinheiten, die um ein Inversionszentrum angeordnet und über die Wasserstoffbrücken *h*, *i* und *j* miteinander verknüpft sind. Abbildung 4 zeigt zwei Ansichten dieses inversionssymmetrischen Dimers, wobei zur bequemeren Orientierung die H-Brücken innerhalb der Grundeinheiten dünn und die zum Dimer führenden dick markiert sind. Die linke Ansicht, mit Blick grob in *c*-Richtung, vermittelt einen optimalen Überblick über das Wasserstoffbrücken-Teilmuster *a* bis *g* (außer *e*), das rechte Bild, mit Blick in Richtung der Strang-Fortpflanzung (= parallel zur *a*-Achse) verdeutlicht die Anordnung der 4-Fluorphenyl-Gruppen relativ zum Strangkörper und die augenfällige Abstandsmaximierung zwischen Fluor- und Sauerstoffatomen. Die Packung der Stränge in der Kristallstruktur ist in Abbildung 5 anhand von vier Repetiereinheiten aus unterschiedlichen Strängen dargestellt. Die Fortpflanzung der Stränge beruht auf *a*-Translation der inversionssymmetrischen Dimere, wobei die im Strang benachbarten Dimere über die konventionellen Wasserstoffbrücken *k* und *l* miteinander verknüpft sind (siehe Abb. 6). Kurze, eventuell als H-Brücken zu wertende Kontakte zwischen Ionen aus

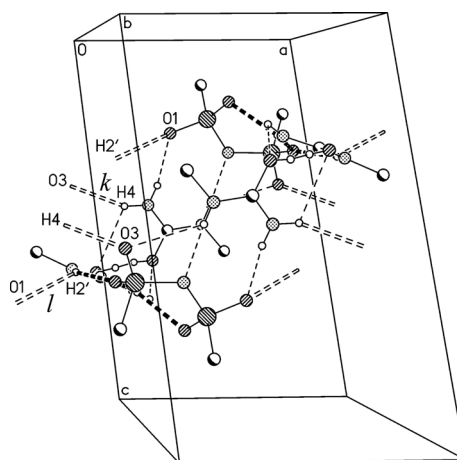


Abb. 6. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**: Eine kristallographische Wiederholungseinheit des Kation-Anion-Strangs (vgl. Abb. 4 links) und Andeutung ihrer H-Verbrückung mit den Nachbareinheiten (hohl gestrichelte Linien).

Nachbarsträngen sind in Tabelle 5 unter *m*, *n* und *o* aufgeführt und in Abbildung 5 veranschaulicht.

Schlussbemerkung

Nach unseren Befunden haben Di(organosulfonyl)-amine ein deutliches, im Einzelfall aber nicht vorhersehbares Potential für die *O*-Protonierung von Harnstoffen und für die Stabilisierung von Uronium-Harnstoff-Homokonjugaten in Kristallstrukturen. Die Ausdehnung der bisher auf *N*-Methylharnstoffe gerichteten Untersuchungen auf sonstige Organylharnstoffe scheint erwägenswert. Als Negativergebnis sei ver-

merkt, dass unsubstituierter Harnstoff keine Neigung zur Cokristallisation mit Disulfonylaminen erkennen ließ [16]. Die mit Disulfonylamid-Gegenionen stabilisierten Homokonjugate **D** und **E** (Schema 1) liefern einen wesentlichen Beitrag zur kristallographischen Charakterisierung derartiger Spezies. Eine uneingeschränkte Suche nach Uronium-Harnstoff-Homokonjugaten in der CSD [8] ergab zunächst den erwarteten Hinweis auf **E** (in Struktur RUJDOP [5a]) und im Übrigen nur drei weitere Treffer. Diese Homokonjugate leiten sich ab von unsubstituiertem Harnstoff mit SiF_6^{2-} als Gegenion (BADCIS [17a]), von 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff mit $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ als Gegenion (GICDAX [17b]) und vom cyclischen Harnstoff 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon mit dem gleichen Phosphowolframat als Gegenion (GICDEB [17b]). Di(organosulfonyl)amid-Ionen sind demnach die ersten in Kristallstrukturen identifizierten *organischen* Gegenionen für Uronium-Harnstoff-Homokonjugate.

Experimenteller Teil

Bildung der Kristalle

Verbindung 1: Eine Suspension von 0,33 g (1 mmol) Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin [18] in 5 mL Dichlormethan wurde mit 0,04 g (*ca.* 0,5 mmol) 1,1-Dimethylharnstoff versetzt und die Mischung 10 min unter trockenem Stickstoff bei R. T. gerührt, wobei Solubilisierung der Komponenten eintrat. Letzte ungelöste Anteile wurden abfiltriert, das Filtrat gleichmäßig auf neun 2-mL-Proberöhrchen verteilt und je drei Portionen mit dem gleichen Volumen Petrolether, Diethylether oder einer 1/1-Mischung dieser Solvenzen überschichtet. Die verschlossenen Röhrchen wurden einige Tage bei 4 °C aufbewahrt und dann nach diffraktionsstauglichen Einkristallen abgesucht. Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall entstand mit Petrolether als Überschichtungsmittel.

Verbindung 2: Eine klare Lösung von 0,17 g (0,5 mmol) Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin und 0,04 g (*ca.* 0,5 mmol) 1-

Methylharnstoff in 5 mL Dichlormethan wurde wie oben beschrieben hergestellt, mit 10 mL Petrolether versetzt und 7 h bei R. T. stehen gelassen. Der entstandene amorphe Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst, die Lösung in kleinen Portionen auf 2-mL-Proberöhrchen verteilt und jede Portion mit Petrolether überschichtet. Nach mehrtägiger Aufbewahrung bei R. T. waren in einigen der verschlossenen Röhrchen brauchbare Einkristalle gewachsen.

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 $\text{MoK}\alpha$ -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 [19]). Die NH- und OH-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen gefunden und frei verfeinert. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen. Die Methyl-Wasserstoffatome von **1** konnten dabei gut lokalisiert werden, die von **2** zufriedenstellend. Für die explizit erwähnten Kontakte mit CH-Gruppen wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normiert [20]. Bei **2** sind die Positionen von H(1) und H(1') teilbesetzt (*ca.* 55 und 45 %); die Verfeinerung erfolgte mit gemeinsamem *U*-Wert.

CCDC 784589 (für **1**) und 784590 (für **2**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

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

- [1] Mitteilung CLXXXVIII: C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 1258–1266.
 [2] E.-M. Zerbe, S. Roca-Piñol, T. Hamann, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 1276–1290.
 [3] a) E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2566–2572; b) E.-M. Zerbe, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1157–1166; c) O. Moers, K. Wijaya, T. Hamann, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Natur-*

forsch. **2001**, 56b, 1052–1062; d) V. Lozano, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 954–962; e) K. Wijaya, O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 747–756.

- [4] a) C. Wölper, M. Kandula, T. Graumann, S. Hartwig, E. Blume, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 519–528; b) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1051–1065; c) T. Hamann, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Na-*

- turforsch.* **2002**, 57b, 1152–1164; d) A. Blaschette, P.G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Näveke, D. Henschel, A. Chrapkowski, D. Schomburg, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 999–1011.
- [5] Uronium-di(organosulfonyl)amide: a) K. Wijaya, D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1219–1228 (eine Struktur); b) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 113–121 (zwei Strukturen); c) Lit. [2] (eine Struktur); d) diese Arbeit (zwei Strukturen).
- [6] Harnstoff-Di(organosulfonyl)amin-Cokristallisate: a) Lit. [4b] (eine Struktur); b) Lit. [4c] (eine Struktur); c) Lit. [2] (vier Strukturen); d) P.G. Jones *et al.*, unveröffentlichtes Ergebnis (eine Struktur).
- [7] Versuche zur computerunterstützten Strukturvorhersage für Cokristallisate befinden sich im Anfangsstadium; vgl. A. J. Cruz-Cabeza, G.M. Day, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8830–8836.
- [8] Cambridge Structural Database (CSD): Vgl. F.H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380–388. Gesucht wurde in der CSD-Version 5.31 vom Februar 2010.
- [9] a) H. M. K. K. Pathirana, T. J. Weiss, J. H. Reibenspies, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 696; b) D. P. Fairlie, T. C. Woon, W. A. Wickramasinghe, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6425–6428; c) C. Huiszoon, G. W. M. Tiemessen, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1604–1606; d) J. H. Bryden, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 714; e) M. H. Alizadeh, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mirzaei, A. R. Salimi, H. Razavi, *Struct. Chem.* **2008**, 19, 155–164; f) S. Harkema, J. H. M. ter Brake, H. J. G. Meutstege, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2087–2093.
- [10] Berechnung mit dem Programm ACD/pK_a DB (Advanced Chemistry Development, Inc.).
- [11] R. H. Blessing, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2776–2783.
- [12] Einzelheiten zur Konfiguration und zur 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) 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.
- [13] D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 229–238.
- [14] a) E.-M. Zerbe, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 125–138; b) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 645–658; c) A. Blaschette, T. Hamann, D. Henschel, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1945–1950.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [16] T. Hamann, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1992**.
- [17] a) Z.-Y. Zhang, M.-C. Shao, X.-J. Xu, Y.-C. Tang, Y.-Q. Tu, *Acta Crystallogr.* **1981**, A37, C-96; b) C. L. Hill, D. A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M. M. Williamson, J. A. Schmidt, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5471–5479.
- [18] Darstellung: A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 912–922, und dort zit. Literatur.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [20] F. H. Allen, I. J. Bruno, *Acta Crystallogr.* **2010**, B66, 380–386.