

# Aminkomplexe von Silber(I)-disulfonylamiden, Teil I: Sekundäre Amine [1]

Amine Complexes of Silver(I) Disulfonylamides, Part I: Secondary Amines

Eva-Maria Zerbe, Christoph Wölper und Peter G. Jones

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

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

*Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 449–458; received March 1, 2011

We report the crystal structures of five amine-complexed silver(I) disulfonylamides of composition  $L_2AgX$  ( $L$  = secondary amine,  $X$  = disulfonylamide anion) [**1**: bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)-silver(I) dimesylamide, **2**: bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido)silver(I), **3**: bis(diethylamine)(dimesylamido)silver(I), **4**: bis(diethylamine)silver(I) 1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido, **5**: bis(dicyclohexylamine)silver(I) 1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido]. In the solid state **1**, **4** and **5** are ionic compounds, whereas **2** and **3** appear to be molecular, but with long  $Ag-N_{\text{disulfonylamide}}$  bonds (ca. 2.5 Å), almost linear  $N_{\text{amine}}-Ag-N_{\text{amine}}$  bond angles (171, 158°) and S–N bond lengths more typical of purely ionic disulfonylamides. The packing of these complexes is governed by the formation of chains *via* motifs of  $Ag \cdots O$  contacts and classical hydrogen bonds. The interaction motifs vary slightly depending on the steric demand of the amine substituents. For the molecular compounds, either new motifs appear (**3**) or intramolecular classical hydrogen bonds are formed, and linear arrays of molecules are generated by non-classical hydrogen bonds (**2**).

**Key words:** Silver, Amine, Disulfonylamine, Hydrogen Bonds

## Einleitung

Silber zeichnet sich durch eine sehr vielfältige Koordinationsgeometrie aus [2]. Diese Eigenschaft sorgt für eine nicht immer vorteilhafte Sonderposition im Crystal Engineering, da einerseits die Möglichkeit besteht, sehr verschiedenartige Strukturen zu erzeugen ohne das Übergangsmetall zu wechseln, aber andererseits eine Planung und Vorhersage von Strukturen schwierig ist und daher eine sehr genaue Kenntnis der packungsbestimmenden Faktoren nötig macht. Um diese Faktoren näher eingrenzen zu können, bietet es sich an, Untersuchungen an einfachen Modellsystemen vorzunehmen. Nach einer Neuuntersuchung des sehr einfachen Systems Amin-Silberhalogenid [3] haben wir die Komplexität etwas erhöht, indem wir durch die Verwendung von Disulfonylamiden  $[N(SO_2R)_2]^-$  an Stelle von Halogeniden mehr elektronegative Atome pro Anion eingeführt haben; diese können bei Wasserstoffbrücken als Wechselwirkungsakzeptoren und/oder gegenüber Silber als Donoren (Liganden) fungieren. Durch die typische Konformation der Disulfonylamide (starre W-förmige Sequenz O–S–N–

S–O mit annähernder  $C_2$ - oder  $C_s$ -Symmetrie je nach Orientierung der Reste [4] bzw. coplanare Ringe bei möglicher Abweichung des Stickstoffatoms aus der Ebene beim bicyclischen Disulfonylamid 1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,2-benzenedithiazolid) bleibt die Zahl der möglichen anderen Einflüsse auf die Packung gering. Neben der oben erwähnten Steuerung der potentiellen Rolle der Stickstoff- und Sauerstoffatome ist eine Variation der Reste R leicht möglich [5], um z. B. sterische Einflüsse erforschen zu können.

Bei Verbindungen, die neben Silber(I) auch ein Disulfonylamid enthalten, kann das Disulfonylamid-Anion als Ligand oder als reines Gegenion fungieren. Bei zweifach koordiniertem Silber mit Disulfonylamid als Ligand erfolgt die primäre Koordination über das Stickstoffatom (statt über die härteren Sauerstoffatome), und es werden kurze  $Ag-N$ -Abstände im Bereich 2,1–2,2 Å beobachtet, z. B. beim Anion  $[Ag\{(p-F-C_6H_4SO_2)_2N\}_2]^-$  mit  $Ag-N$  2,127(2), 2,132(2) Å [6]. Einen indirekten Hinweis auf die Natur des Disulfonylamids liefern auch die S–N-Abstände, bei denen man drei Bereiche erkennen kann: (i) Bei rein kovalenten Disulfonylaminen betragen diese Bin-

lungslängen etwa 1,65 Å, z. B. 1,647(2), 1,656(2) bzw. 1,6520(14), 1,6467(14) Å bei zwei Polymorphen der Stammsubstanz Dimesylamin,  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$  [7] oder 1,663(2), 1,670(2) Å bei *N*-Methyldimesylamin  $\text{H}_3\text{CN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$  [8]. (ii) Rein ionische Formen haben wesentlich kürzere S–N-Bindungen um 1,60 Å, z. B. 1,595(2), 1,600(2) Å beim 1-Aza-4-azoniabicyclo[2.2.2]octan-Salz des  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2]^-$ -Anions [9]. (iii) Disulfonylamidliganden haben etwas längere S–N-Bindungen als die rein ionischen Formen,

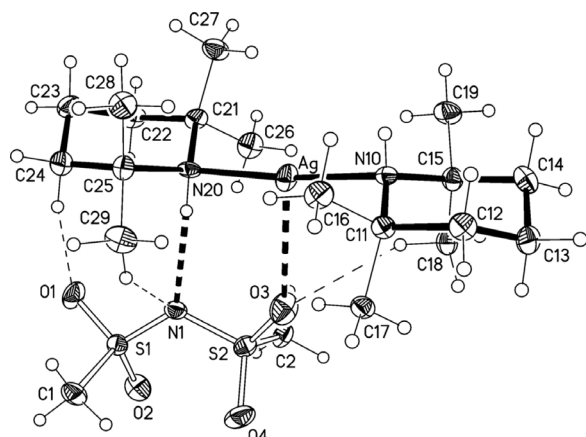


Abb. 1. Asymmetrische Einheit von **1**. Ellipsoide stellen 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindungen: klassische H-Brücken sowie  $\text{Ag} \cdots \text{O}$ -Kontakte. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken.

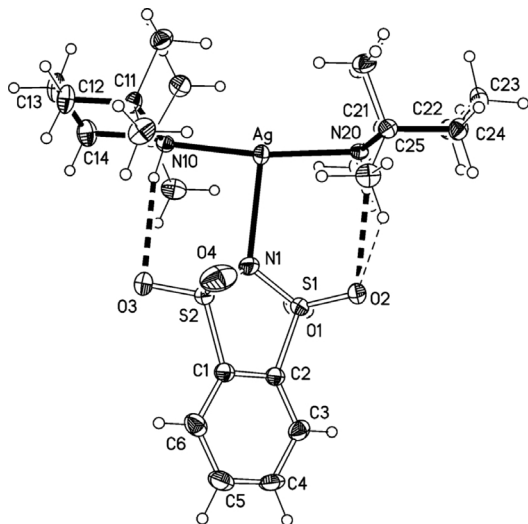


Abb. 2. Asymmetrische Einheit von **2**. Ellipsoide stellen 50 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindungen: klassische H-Brücken. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken.

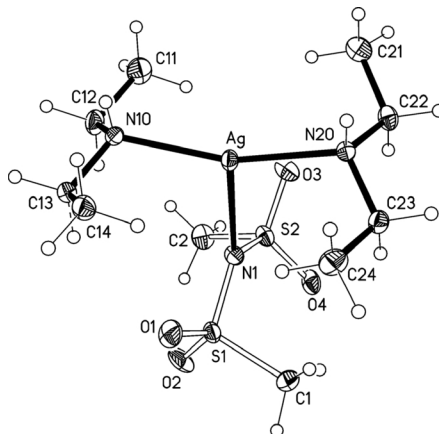


Abb. 3. Asymmetrische Einheit von **3**. Ellipsoide stellen 30 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar.

z. B. 1,618(2), 1,619(2) Å beim o. g. Anion  $[\text{Ag}\{(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{N}\}_2]^-$ .

Die hier vorgelegten Strukturuntersuchungen der Verbindungen **1–5** [**1**: Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silber(I)-dimesylamid [10], **2**: Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido)silber(I), **3**: Bis(diethylamin)(dimesylamido)silber(I), **4**: Bis(diethylamin)silber(I)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid, **5**: Bis(dicyclohexylamin)silber(I)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid] bieten Teilergebnisse einer großangelegten Strukturuntersuchung [11], bei der neben den hier beschriebenen sekundären Aminen auch primäre und tertiäre Amine sowie Pyridinderivate verwendet wurden. Über die in **1–5** vertretenen Disulfonylamide hinaus fanden Di(4-*X*-benzolsulfonyl)amide (*X* = F, Cl, Br) Verwendung.

## Ergebnisse und Diskussion

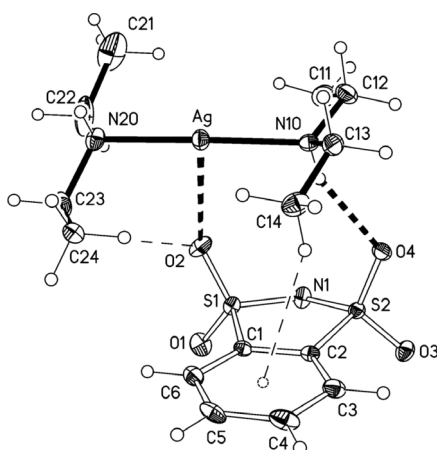
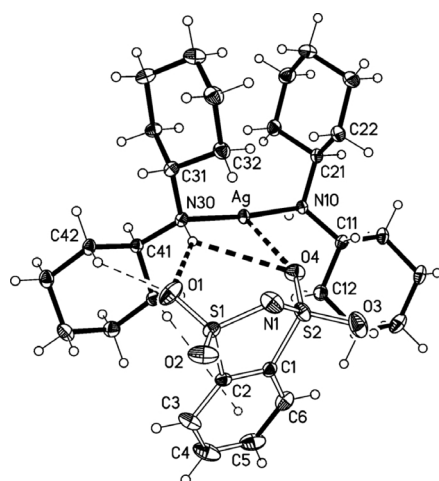
### Molekül/Ionenstrukturen

Die Reaktion von sekundären Aminen mit Silber(I)-disulfonylamiden führt in allen fünf hier untersuchten Fällen zu Produkten der Stöchiometrie  $L_2\text{AgX}$  ( $L$  = Amin,  $X$  = Disulfonylamid), die mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit kristallisieren; zufälligerweise sind vier der fünf Strukturen (Ausnahme: **2**) nicht-zentrosymmetrisch. Die asymmetrischen Einheiten (Formeleinheiten) sind in den Abb. 1–5 dargestellt. Bei allen Produkten koordinieren je zwei Amine an das Silberatom, wobei sie die härteren Stickstoffdonoren der Disulfonylamide teilweise oder komplett (s. u.) verdrängen. Die  $\text{Ag-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungs-

|          | Ag–N                                   | N–Ag–N                              | <i>d</i>   | Ag...O                           | $\omega$               | S–N                         |
|----------|--|-------------------------------------|------------|----------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>1</b> | 2,175(4)<br>2,168(4)                   | 173,36(15)                          |            | Ag...O<br>3 2,973(3)             | 15,8                   | 1,579(4)<br>1,609(4)        |
| <b>2</b> | 2,534(2)<br>2,213(2)<br>2,2115(19)     | 170,74(7)<br>97,76(7)<br>90,93(8)   | 0,0577(13) |                                  | 42,4                   | 1,579(2)<br>1,601(2)        |
| <b>3</b> | 2,5131(17)<br>2,2032(19)<br>2,1939(18) | 158,12(8)<br>101,31(6)<br>100,57(7) | 0,0010(12) | Ag...O2 <sup>#1</sup><br>Ag...O3 | 3,2543(19)<br>3,285(2) | 75,6<br>1,594(2)            |
| <b>4</b> | 2,156(2)<br>2,152(2)                   | 178,34(9)                           |            | Ag...O3 <sup>#2</sup><br>Ag...O2 | 2,9322(17)<br>2,950(2) | 5,9<br>1,596(2)<br>1,603(2) |
| <b>5</b> | 2,178(4)<br>2,166(3)                   | 174,92(12)                          |            | Ag...O4<br>Ag...O2 <sup>#3</sup> | 2,869(3)<br>3,469(4)   | 9,8<br>1,594(4)<br>1,606(4) |

Tabelle 1. Bindungslängen und -winkel sowie weitere Strukturparameter von **1**–**5** [Å, °]<sup>a,b</sup>.

<sup>a</sup> Die erste Zeile bei den Bindungslängen ist die Bindung (soweit vorhanden) vom Silber zum Disulfonylamid-Stickstoff; die erste Zeile bei den Bindungswinkeln ist der Winkel am Silber zwischen den Amin-Stickstoffen. *d*: Abstand des Silberatoms von der Ebene der drei koordinierten Stickstoffatome.  $\omega$ : Winkel zwischen dem N<sub>amin</sub>/N<sub>amin</sub>- und dem S/S-Vektor; <sup>b</sup> Symmetrieparameter <sup>#1</sup>: 1 – *x*, –1/2 + *y*, 1/2 – *z*. <sup>#2</sup>: *x*, *y* + 1, *z*. <sup>#3</sup>: *x*, *y*, *z* – 1.

Abb. 4. Asymmetrische Einheit von **4**. Ellipsoide stellen 30 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindungen: klassische H-Brücken sowie Ag...O-Kontakte. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken.Abb. 5. Asymmetrische Einheit von **5**. Ellipsoide stellen 30 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindungen: klassische H-Brücken sowie Ag...O-Kontakte. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken.

längen liegen dabei im Bereich 2,15–2,22 Å (Tabelle 1).

Im festen Zustand sind Verbindungen **1**, **4** und **5** eindeutig ionischer Natur; die Aminliganden haben die Disulfonylamide, die nur noch als Gegenionen fungieren, komplett verdrängt, und es gibt keine kürzeren Ag–N<sub>Amid</sub>-Abstände. Bei **2** und **3** kann man bei Ag–N<sub>Amid</sub>-Abständen knapp über 2,5 Å „Moleküle“ mit ungefähre zweizähliger Symmetrie (r. m. s.-Abweichung 0,14 bzw. 0,10 Å) erkennen. Hier zeigen sich jedoch starke Tendenzen in Richtung einer schwächeren, ionischen Wechselwirkung. Die Ag–N<sub>Amid</sub>-Abstände sind wesentlich länger als bei eindeutigen Disulfonylamid-Komplexen des Silbers (s. o.) und liegen im Grenzbereich zum Kontakt [12]. Die Ag–N<sub>Amin</sub>-Bindungen sind gegenüber denen der io-

nischen Verbindung kaum verlängert, und insbesondere bei **2** ist der Bindungswinkel N<sub>Amin</sub>–Ag–N<sub>Amin</sub> beinahe linear (Tabelle 1), wie bei einem zweifach koordinierten Silber(I)-Komplex. Darüber hinaus sind die S–N-Bindungslängen bei allen fünf Verbindungen maximal 1,606 Å, was nach dem oben erläuterten Prinzip eher einem ionischen Disulfonylamid ohne weitere Bindung am Stickstoff (wie bei den Ionenverbindungen **1**, **4** und **5**) entspricht. Mit rein kristallographischen Methoden kann man allerdings die genauen Bindungsverhältnisse zwischen Silber und Disulfonylamid-Stickstoff nicht bestimmen. Wir beschreiben die lockeren Assoziationen bei **2** und **3** als „Moleküle“ (auch in den Verbindungsamen wiedergespiegelt), weisen aber darauf hin, dass die-

| Nr.      |               | Symmetrieoperator    | H...A   | D-H...A | D...A    |
|----------|---------------|----------------------|---------|---------|----------|
| <i>a</i> | N10–H10...O2  | $x, y-1, z$          | 2,59(3) | 149(4)  | 3,355(5) |
| <i>b</i> | N20–H20...N1  |                      | 2,36(3) | 171(4)  | 3,220(5) |
| <i>c</i> | C16–H16b...O1 | $x-1/2, -y+1, z-1/2$ | 2,57    | 152     | 3,465(5) |
|          | C18–H18c...O3 |                      | 2,65    | 151     | 3,536(6) |
|          | C19–H19c...O2 | $x, y-1, z$          | 2,65    | 141     | 3,471(6) |
|          | C24–H24a...O1 |                      | 2,78    | 160     | 3,725(5) |
| <i>d</i> | C26–H26a...O4 | $x+1/2, -y+1, z+1/2$ | 2,78    | 153     | 3,678(6) |
| <i>e</i> | C27–H27b...O4 | $x+1/2, -y+1, z+1/2$ | 2,69    | 160     | 3,625(6) |
|          | C29–H29a...N1 |                      | 2,75    | 145     | 3,596(6) |

Tabelle 2. Wasserstoffbrücken in **1** [Å, °].

| Nr.      |               | Symmetrieoperator     | H...A   | H...R    | D-H...A | H...MR | D...A    |
|----------|---------------|-----------------------|---------|----------|---------|--------|----------|
| <i>f</i> | N10–H10...O3  |                       | 2,56(3) |          | 162(2)  |        | 3,365(3) |
| <i>g</i> | N20–H20...O2  |                       | 2,37(3) |          | 163(2)  |        | 3,201(3) |
| <i>h</i> | C13–H13a...O3 | $-x+1, -y+2, -z+1$    | 2,58    |          | 154     |        | 3,490(3) |
|          | C17–H17b...O4 | $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ | 2,79    |          | 159     |        | 3,719(3) |
|          | C23–H23b...O1 | $x, -y+1/2, z+1/2$    | 2,63    |          | 164     |        | 3,594(3) |
|          | C26–H26b...O2 | $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ | 2,58    |          | 147     |        | 3,445(3) |
| <i>j</i> | C27–H27b...O2 | $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ | 2,55    |          | 148     |        | 3,419(3) |
|          | C28–H28c...O2 |                       | 2,67    |          | 136     |        | 3,445(3) |
| <i>k</i> | C14–H14a...M1 | $x, y+1, z$           | 2,89    | 2,757(3) | 148     | 72,4   |          |
|          | C27–H27a...M1 | $x, -y+1/2, z+1/2$    | 3,48    | 3,218(4) | 101     | 67,5   |          |
|          | C27–H27c...M1 | $x, -y+1/2, z+1/2$    | 3,31    | 2,886(4) | 112     | 60,6   |          |

Tabelle 3. Wasserstoffbrücken in **2** [Å, °]<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> M: Mittelpunkt des Phenylrings,  
R: Ebene des Phenylrings.

se Interpretation nicht unkritisch betrachtet werden sollte.

Bei Verbindung **2** wird die Bindung zum Disulfonylamid durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken (*f* und *g* in Tabelle 3) unterstützt. Die Koordinationszahlen des Silbers sind zwei bei linearer Koordination für die ionischen Verbindungen und drei bei (verzerrt) T-förmiger Umgebung für die molekularen. Bei **1** und **5** erhöht sich die Koordinationszahl auf 2 + 1 durch einen Ag...O-Kontakt (Kriterium: < 3 Å; dieses Kriterium wurde bei den Packungsbildern gelockert, s. u.), bei **4** gibt es zwei solche Kontakte und somit eine Koordinationszahl von 2 + 2. In den Molekülen ist der Disulfonylamid-Ligand gegen die N<sub>Amin</sub>–Ag–N<sub>Amin</sub>-Achse verdreht (beschrieben durch den Winkel  $\omega$  zwischen den Vektoren N<sub>Amin</sub>/N<sub>Amin</sub> und S/S, siehe Tabelle 1). Eine derartige Verdrehung ist bei den ionischen Verbindungen nicht zu beobachten; hier sind die Vektoren in etwa parallel ( $\omega = 6-16^\circ$ ), obwohl der Wert von der Wahl der asymmetrischen Einheit abhängt; diese wurde jeweils so gewählt, dass wichtige Anion-Kation-Wechselwirkungen innerhalb der asymmetrischen Einheit liegen. Die Disulfonylamid-Ionen, ob als Liganden oder als Gegenionen, zeigen die in [4] beschriebenen typischen Konformationen; das Dimesylamid weist eine W-förmige Atomsequenz O–S–N–S–O auf, während beim Tetraoxobenzodithiazolid das Stickstoffatom etwas außerhalb der Ebene der C<sub>6</sub>S<sub>2</sub>-Einheit liegt (**2**: um 0,21 Å; **4**: um 0,21 Å; **5**: um 0,37 Å).

Die Ausrichtung der klassischen Wasserstoffbrücken (s. u.) hängt von der gegenseitigen Anordnung der N–H-Bindungen ab. Ein Maß hierfür ist bei etwa linearer Koordination am Silber der Pseudotorsionswinkel H–N...N–H; dieser beträgt  $-169^\circ$  bei **1**,  $13^\circ$  bei **2**,  $5^\circ$  bei **3**,  $160^\circ$  bei **4** und  $124^\circ$  bei **5**.

#### Packungsaufbau

Mit Ausnahme von **2** sind alle Packungen durch Stränge geprägt, die durch Ag...O-Kontakte und klassische Wasserstoffbrücken gebildet werden. Bei **1**, **4** und **5** sind die Stränge topologisch ähnlich und bilden sich über Translation parallel zu einer Kristallachse. Für die Packungsbilder haben wir das übliche Kriterium für einen Ag...O-Kontakt (< 3 Å) auf 3,5 Å gelockert, wobei die längsten Kontakte eher als zufällige Folgen der Wasserstoffbrücken anzusehen sind. Akzeptoren für die klassischen Wasserstoffbrücken sind Sauerstoff- sowie Stickstoffatome der Anionen, außer bei den molekularen Verbindungen **2** und **3**, wo die Disulfonylamid-Stickstoffatome als Donoren gegenüber Silber fungieren und somit für Wasserstoffbrücken blockiert sind.

In der Packung von **1** verlaufen die Stränge parallel zur *b*-Achse und werden durch Translation erzeugt. Die den Strang aufbauenden Ionen werden durch die klassischen Wasserstoffbrücken *a* (N–H...O) und *b* (N–H...N) nach Tabelle 2 sowie durch einen Kontakt zwischen Ag und O3 verbunden. Ein Ausschnitt des Strangs ist in Abb. 6 dargestellt. Ebenfalls sind meh-

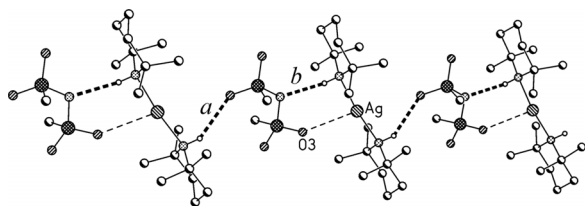


Abb. 6. Strang in **1** (Wasserstoffbrücken dick, Ag...O-Kontakte dünn gestrichelt).

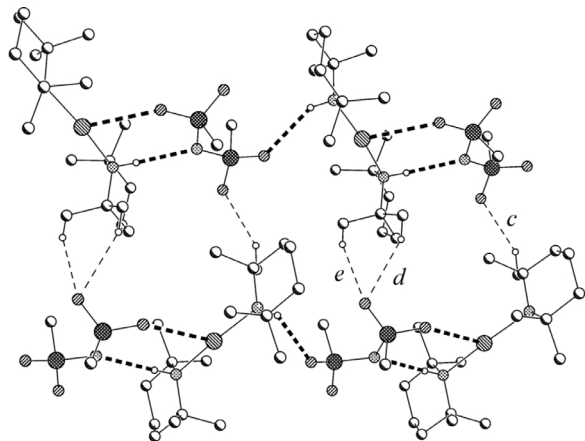


Abb. 7. Wechselwirkungen (im Strang dick, zwischen Strängen dünn) in und zwischen den Strängen von **1**.

rere kurze C–H...O-Abstände zu finden (nicht abgebildet, siehe Tabelle 2), von denen man aber nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie tatsächlich packungsrelevant oder nur eine Begleiterscheinung der klassischen Brücken sind. Die Stränge werden durch die nicht-klassischen Wasserstoffbrücken *c*, *d* und *e* zu einer Schicht parallel zu ( $\bar{1}01$ ) verknüpft (Abb. 7). Zwischen den Schichten sind keine weiteren Wechselwirkungen auszumachen. Die Stränge sind annähernd hexagonal-dicht gepackt. Die Winkel einer von vier benachbarten Strängen gebildeten Raute lassen sich aus den Zellkonstanten berechnen und liegen mit *ca.* 123° und 57° dicht an den Idealwerten 120° bzw. 60°.

In **2** bilden die NH-Gruppen der Amine innerhalb des Moleküls klassische Wasserstoffbrücken des Typs N–H...O (*f* und *g* in Tabelle 3, vgl. Abb. 2). Die Strangbildung kommt durch nicht-klassische Kontakte (*i* und *j* in Tabelle 3) zustande. Erzeugendes Symmetrieelement ist eine 2<sub>1</sub>-Schraubenachse parallel zu *b*, wobei die Stränge eine deutliche Zickzackform erhalten. Die C–H... $\pi$ -Wechselwirkung *k* (nicht abgebildet), die durch Translation in *b*-Richtung generiert wird, begleitet diese Kontakte. Über den inversionsvermittelten Kontakt *h* werden dann diese Stränge zu einer

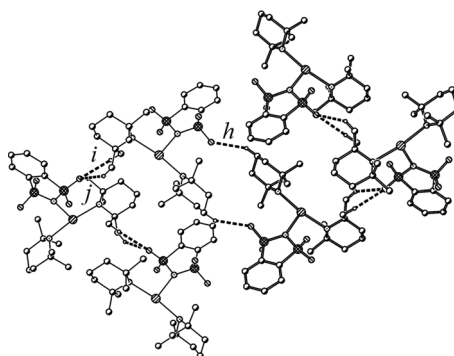


Abb. 8. Wechselwirkungen in der Schicht von **2** (ein Strang hervorgehoben; intramolekulare Wechselwirkungen sowie nicht an den Kontakten beteiligte Wasserstoffatome weglassen).

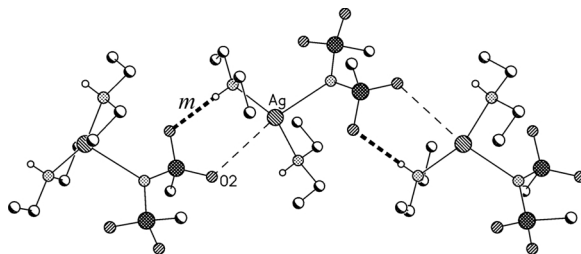


Abb. 9. Wechselwirkungen im Strang von **3** (Wasserstoffbrücken dick, Ag...O-Kontakte dünn gestrichelt).

in Abb. 8 dargestellten Schicht parallel zu ( $\bar{1}02$ ) verknüpft. Die Schichten werden dann durch die übrigen in Tabelle 2 beschriebenen, nicht abgebildeten Wechselwirkungen untereinander vernetzt.

Die Strangbildung der Moleküle von **3** erfolgt durch die klassische N–H...O-Wasserstoffbrücke *m* und einen Kontakt zwischen Ag und O2 (Abb. 9). Zusätzlich stabilisiert wird der Strang durch eine C–H...O-Wechselwirkung (nicht abgebildet, siehe Tabelle 4). Das Symmetrieelement im Strang ist eine 2<sub>1</sub>-Schraubenachse parallel zu *b*. Der zweite vorhandene Donor geht eine N–H...O-Wasserstoffbrücke (*l* in Abb. 10) mit dem Nachbarstrang ein. Da durch die 2<sub>1</sub>-Schraubenachse die NH-Donoren alternierend auf beiden Seiten des Strangs liegen, ergibt sich eine hexagonale Packung der Stränge. Berechnet man die Winkel der oben beschriebenen Raute (Abb. 10), so stellt man fest, dass diese mit *ca.* 54° und 126° nahe an einer idealen hexagonal-dichtesten Packung liegen. Neben Wechselwirkung *l* sind weitere nicht-klassische Wechselwirkungen zwischen den Strängen zu finden (Tabelle 4).

Bei Verbindung **4** erfolgt die Verknüpfung der Ionen zu einem Strang über Translation in *b*-Richtung durch



| Nr.      | Symmetrieoperator | H...A                  | D-H...A | D...A  |
|----------|-------------------|------------------------|---------|--------|
| <i>l</i> | N10-H10...O4      | $-x+1/2, -y+1, z-1/2$  | 2,26(2) | 159(3) |
| <i>m</i> | N20-H20...O1      | $-x+1, y-1/2, -z+11/2$ | 2,43(2) | 162(3) |
|          | C1-H1a...O4       | $x+1/2, -y+11/2, -z+2$ | 2,65    | 144    |
|          | C13-H13b...O3     | $-x+1/2, -y+1, z-1/2$  | 2,63    | 128    |
|          | C21-H21c...O1     | $-x+1, y-1/2, -z+11/2$ | 2,50    | 142    |

Tabelle 4. Wasserstoffbrücken in **3** [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ].

| Nr.      | Symmetrieoperator | H...A                  | H...R   | D-H...A  | H...MR | D...A    |
|----------|-------------------|------------------------|---------|----------|--------|----------|
| <i>n</i> | C4-H4...O2        | $x+1, y, z$            | 2,56    | 144      |        | 3,374(3) |
| <i>o</i> | C5-H5...O1        | $x+1/2, -y+1/2, -z+2$  | 2,79    | 127      |        | 3,443(3) |
| <i>p</i> | N10-H10...O4      |                        | 2,18(2) | 158(2)   |        | 2,944(3) |
|          | C14-H14a...O3     | $x, y+1, z$            | 2,61    | 137      |        | 3,384(3) |
| <i>q</i> | C14-H14b...O4     | $-x+2, y+1/2, -z+11/2$ | 2,69    | 141      |        | 3,501(3) |
| <i>r</i> | N20-H20...N1      | $x, y+1, z$            | 2,37(2) | 174(3)   |        | 3,162(3) |
|          | C23-H23a...O2     |                        | 2,69    | 129      |        | 3,406(3) |
| <i>s</i> | C24-H24b...O1     | $x+1/2, -y+1/2, -z+2$  | 2,50    | 162      |        | 3,444(3) |
|          | C14-H14c...M1     |                        | 3,07    | 2,929(4) | 155    | 72,6     |

Tabelle 5. Wasserstoffbrücken in **4** [ $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ]<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> M: Mittelpunkt des Phenylrings,  
R: Ebene des Phenylrings.

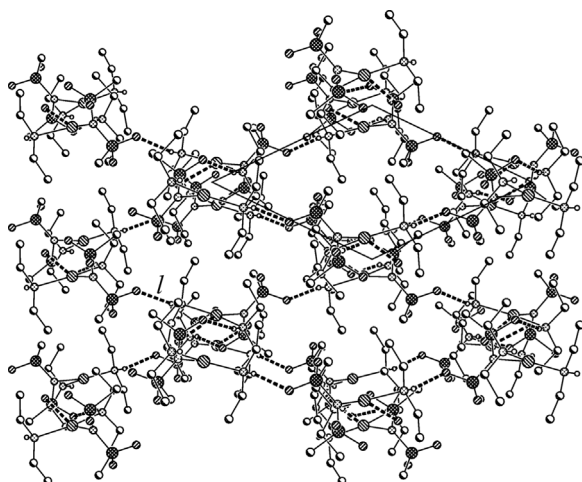


Abb. 10. Wechselwirkungen zwischen den Strängen von **3** (nur klassische Wasserstoffbrücken dargestellt, Ansicht entlang der Stränge). Die Raute verbindet die Schraubenachsen, die die Stränge erzeugen. Ihre Winkel lassen sich als Maß für die Packungsdichte verwenden (siehe Text).

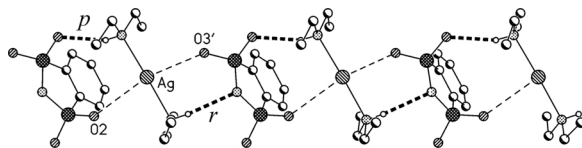


Abb. 11. Wechselwirkungen im Strang vom **4** (Wasserstoffbrücken dick, Ag...O-Kontakte dünn gestrichelt).

die klassischen Wasserstoffbrücken *p* (N-H...O) und *r* (N-H...N) nach Tabelle 5, sowie Kontakte (Tabelle 1) von Ag mit O2 und O3 (Abb. 11). Die Stränge werden durch eine interanionische nicht-klassische Wasserstoffbrücke *n* zu Schichten senkrecht zur *c*-Achse verbunden (Abb. 12). Eine weitere interanio-

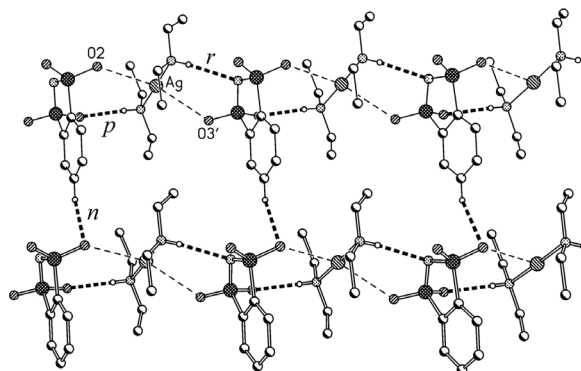
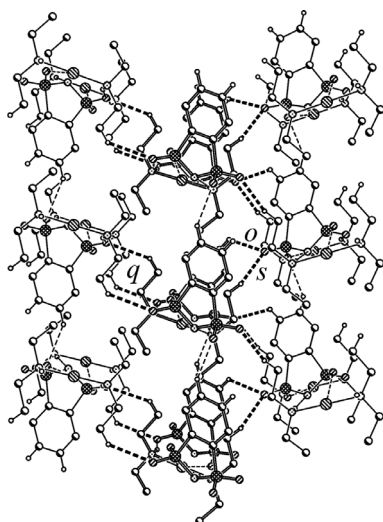
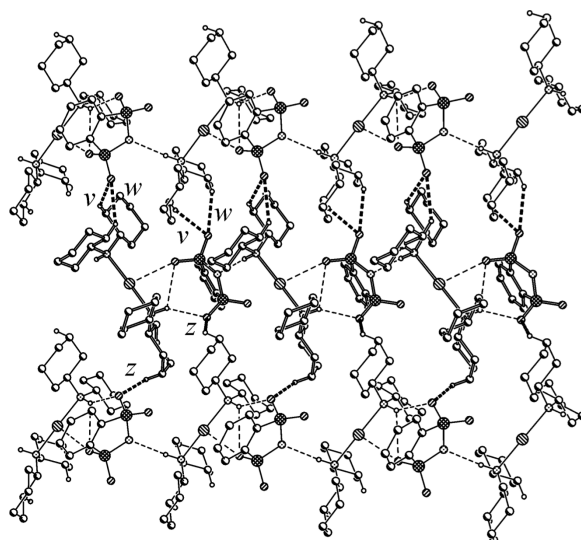
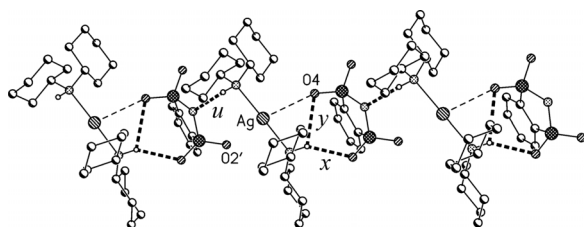


Abb. 12. Zur Bildung einer Schicht führende Wechselwirkungen zwischen den Strängen von **4** (Wasserstoffbrücken dick, Ag...O-Kontakte dünn gestrichelt; ein Strang mit offenen, der andere mit dünnen Bindungen).

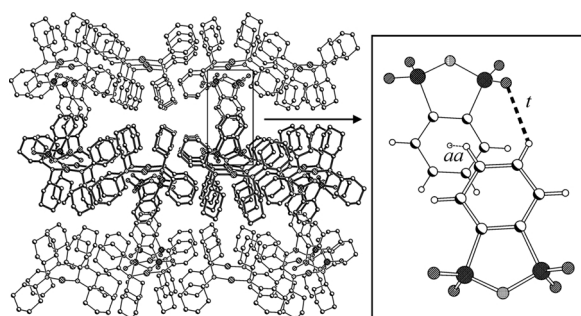
nische Bindung (*o*) und zwei Anion/Kation-Kontakte (*s* und *q*), jeweils nicht-klassisch, sorgen für eine dreidimensionale Vernetzung (Abb. 13). Eine analog zu oben berechnete Raute legt mit Winkeln von *ca.* 118° und 62° nahe, eine dichte Packung der Stränge anzunehmen.

In der Packung von **5** verlaufen die Stränge parallel zur *c*-Achse und werden durch Translation erzeugt. Die Ionen werden durch die NH...N-Brücke *u* sowie durch eine asymmetrische Dreizentrenbrücke der Form NH(...O)<sub>2</sub> (*x* und *y*) verknüpft; *x* ist aufgrund des H...O-Abstands und des Winkels am Wasserstoff als Hauptkomponente zu identifizieren. Dass *y* trotz des für eine klassische Wasserstoffbrücke großen H...A-Abstands nicht vernachlässigt werden sollte, wird von der Planarität des Wechselwirkungssystems nahegelegt (das Wasserstoffatom liegt in der Ebene, die vom Donor und von den Akzeptoren gebildet wird). Verstärkt

| Nr.       | Symmetrieoperator | H...A               | H...R   | D-H...A | H...MR | D...A    |
|-----------|-------------------|---------------------|---------|---------|--------|----------|
| <i>t</i>  | C4-H4...O2        | $-x+1/2, y, z-1/2$  | 2,68    | 135     |        | 3,413(6) |
| <i>u</i>  | N10-H10...N1      | $x, y, z-1$         | 2,32(4) | 169(4)  |        | 3,144(6) |
|           | C16-H16a...O3     | $x, y, z-1$         | 2,52    | 167     |        | 3,491(6) |
| <i>v</i>  | C16-H16b...O3     | $-x+1, -y+1, z-1/2$ | 2,62    | 146     |        | 3,481(6) |
| <i>w</i>  | C22-H22a...O3     | $-x+1, -y+1, z-1/2$ | 2,53    | 139     |        | 3,346(6) |
| <i>x</i>  | N30-H30...O1      |                     | 2,47(4) | 142(4)  |        | 3,159(5) |
| <i>y</i>  | N30-H30...O4      |                     | 2,74(4) | 128(4)  |        | 3,307(5) |
|           | C42-H42b...O1     |                     | 2,42    | 145     |        | 3,281(5) |
| <i>z</i>  | C43-H43b...O1     | $-x+1, -y+2, z-1/2$ | 2,63    | 124     |        | 3,295(6) |
|           | C46-H46b...O2     | $x, y, z-1$         | 2,72    | 144     |        | 3,566(6) |
| <i>aa</i> | C5-H5...M1        | $-x+1/2, y, z-1/2$  | 3,276   | 119     | 64,2   |          |
|           | C46-H46a...M1     |                     | 3,210   | 147     | 66,3   |          |

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken in **5** [ $\text{\AA}, ^\circ$ ]<sup>a</sup>.<sup>a</sup> M: Mittelpunkt des Phenylrings, R: Ebene des Phenylrings.Abb. 13. Wechselwirkungen zwischen den vertikal verlaufenden Schichten von **4** (mittlere Schicht hervorgehoben, Wechselwirkungen in der Schicht dünn, zwischen den Schichten dick gestrichelt).Abb. 15. Wechselwirkungen in den Schichten von **5** (mittlerer Strang hervorgehoben, Wechselwirkungen in den Strängen dünn, zwischen den Strängen dick gestrichelt).Abb. 14. Wechselwirkungen im Strang vom **5** (Wasserstoffbrücken dick, Ag...O-Kontakte dünn gestrichelt).

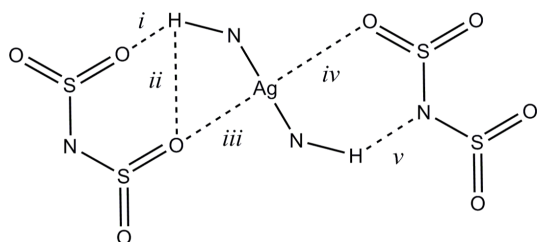
wird diese Brücke durch einen Kontakt von Ag mit O4. Der Abstand zu O2 (Abb. 14) ist mit 3,47 Å sehr groß und neben *u* kaum als bedeutsame attraktive Wechselwirkung zu betrachten. Nicht-klassische Wechselwirkungen begleiten den Strang (Tabelle 6). Die Brücken *v*, *w* und *z* fungieren als Bindeglieder zum Nachbarstrang, so dass eine Schicht senkrecht zur *a*-

Abb. 16. Packung der Schichten in **5** ohne explizite Wechselwirkungen (mittlere Schicht hervorgehoben). Der Teilausschnitt zeigt Wechselwirkungen zwischen den Schichten.

Achse entsteht (Abb. 15). Die inter-anionischen Kontakte *t* und *aa* bewirken eine Anbindung an die Nachbarschicht (Abb. 16).

### Packungsvergleich

Das auffälligste Merkmal der Strukturen ist, dass mit Ausnahme von **2** die Packungen durch Stränge geprägt sind, die über klassische Wasserstoffbrücken und  $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakte gebildet werden. Die Topologie dieser Stränge ist insbesondere bei den ionischen Verbindungen sehr ähnlich. In Schema 1 ist dieser Strang vereinfacht dargestellt (kleine römische Zahlen beziehen sich im Weiteren auf dieses Schema). Beim Übergang von **4** über **5** nach **1** kommt es dabei zu einer Verlagerung der Wechselwirkungen. Beim Schritt von **4** zu **5** bildet sich zusätzlich zu *i* (*r* bzw. *x*) und *iii* die Wechselwirkung *ii* (*y*) hinzu. Dies führt gleichzeitig zu einer Schwächung des  $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakts (*iv*) auf der gegenüberliegenden Seite des Kations. Beim Schritt zu **1** kommt es zu einer weiteren Verlagerung. Die Wechselwirkungen *i* und *iii* verschwinden, und der einzig verbleibende Kontakt auf dieser Seite des Kations ist *ii* (*a*). Der Kontakt *iv* ist hier wieder stärker ausgeprägt. Die Verlagerung der Wechselwirkungen kann durch eine sterisch bedingte Veränderung der Lage der Ionen zueinander erklärt werden. Von **4** über **5** nach **1** nimmt  $\omega$  zu, und der Abstand zwischen den Ionen wird größer (durch Zellkonstanten in Translationsrichtung beschreibbar: **4**: 8,63 Å; **5**: 8,86 Å; **1**: 10,48 Å). In Abb. 17 ist außerdem ersichtlich, dass bei **5** eine zusätzliche Verschiebung quer zur Strangrichtung vorhanden ist. Dies ist eine mögliche Erklärung für das Fehlen des  $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Kontakts *iv*. Aus den Strangquerschnitten ist zu entnehmen, dass bei **1** das Anion durch das deutlich größere Kation sterisch so abgeschirmt wird, dass eine Verknüpfung der Stränge nur in eine Raumrichtung möglich ist. Vergleicht man die Packungen von **4** und **5**, so zeigt sich, dass in beiden Fällen Kontakte zwischen Kationen und Anionen sowie Anion/Anion-Kontakte vorhanden sind. Bei **4** liegen die funktionalen Gruppen der Anionen innerhalb der Schicht und verbinden die Stränge durch



Schema 1. Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in den Strängen.

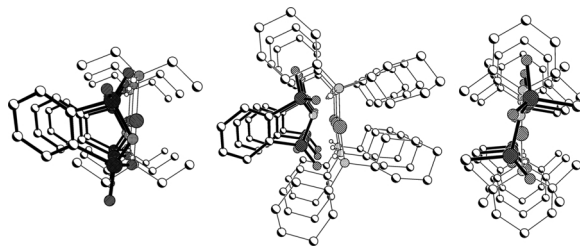


Abb. 17. Stränge im Querschnitt (**4** links, **5** Mitte, **1** rechts; Anionen jeweils mit dicken Bindungsstrichen).

Anion/Anion-Wechselwirkungen zu selbiger. Im Gegensatz dazu ragen diese Gruppen bei **5** aus der Schicht heraus, und die Anion/Anion-Kontakte verknüpfen die Schichten untereinander.

Aus Abb. 17 wird ebenfalls deutlich, dass es bei **2** nicht zum selben Strangmuster kommen kann wie bei **1**, da aus sterischen Gründen das bicyclische Disulfonylamid nicht analog zum Dimesylamid zwischen den Kationen platziert werden kann. Stattdessen kommt es zur Bildung eines durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisierten Moleküls. Da keine packungsunabhängigen Informationen über die Variation der Koordinationsneigung der Disulfonylamid-anionen  $(\text{RSO}_2)_2\text{N}^-$  bei Veränderung des Rests R bekannt sind, ist es an dieser Stelle kaum möglich zu entscheiden, ob es sich bei der Molekülbildung um die Ursache oder eine Auswirkung der Packung handelt.

Bei **3** scheint der kovalente Charakter der Bindung zwischen Silber und Disulfonylamid stärker ausgeprägt zu sein, da hier sowohl die Bindungslänge  $\text{Ag}-\text{N}_{\text{Amid}}$  kürzer, als auch der  $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{Ag}-\text{N}_{\text{Amin}}$ -Bindungswinkel kleiner ist als bei **2**. Daher muss diese Bindung auch nicht durch intramolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden. Aufgrund der molekularen Natur der Verbindung kann es aber auch nicht zu einem analogen Strang wie bei **1**, **4** und **5** kommen, wohl aber ist ein den Wechselwirkungen *iv* und *v* ähnliches Muster zu finden. Da das Stickstoffatom des Disulfonylamids durch die kovalente Bindung nicht als Akzeptor zur Verfügung steht, ist an der Wechselwirkung *v* das zweite Sauerstoffatom der  $\text{SO}_2$ -Gruppe beteiligt. Durch die starke Verdrehung der Disulfonylamid-Hälfte des Moleküls gegenüber der „Silber-Hälfte“ ( $\omega = 75,6^\circ$ ) ist eine zweite klassische Wasserstoffbrücke innerhalb des Strangs nicht möglich, so dass es hier in Gegensatz zu allen anderen Strukturen zu einer Verknüpfung zwischen den Strängen durch klassische Kontakte kommt.



Tabelle 7. Kristallstrukturdaten für **1–5**.

|  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |
|--|--|--|--|--|--|
| Summenformel   | C <sub>20</sub> H <sub>44</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> | C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> AgN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>   | 562,57   | 608,60   | 424,33   | 472,37   | 688,72   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]   | 0,22 × 0,11 × 0,06   | 0,29 × 0,15 × 0,12   | 0,21 × 0,19 × 0,17   | 0,30 × 0,07 × 0,06   | 0,31 × 0,15 × 0,14   |
| <i>T</i> [K]   | 133(2)   | 133(2)   | 133(2)   | 133(2)   | 133(2)   |
| Kristallsystem   | monoklin   | monoklin   | orthorhombisch   | orthorhombisch   | orthorhombisch   |
| Raumgruppe   | <i>Pn</i>  | <i>P2<sub>1</sub>/c</i>  | <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>                                | <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>                                | <i>Pca2<sub>1</sub></i>  |
| <i>a</i> [Å]   | 8,2675(16)   | 14,5723(12)  | 8,2033(6)  | 8,2622(8)  | 21,5375(18)  |
| <i>b</i> [Å]   | 10,488(2)  | 10,0714(8)   | 13,6194(10)  | 8,6335(8)  | 16,7834(14)  |
| <i>c</i> [Å]   | 15,119(3)  | 18,5768(16)  | 16,0534(12)  | 27,508(3)  | 8,8677(8)  |
| $\alpha$ [°]   | 90   | 90   | 90   | 90   | 90   |
| $\beta$ [°]  | 104,151(4)   | 94,879(4)  | 90   | 90   | 90   |
| $\gamma$ [°]   | 90   | 90   | 90   | 90   | 90   |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]   | 1271,2(4)  | 2716,5(4)  | 1793,6(2)  | 1962,2(3)  | 3205,4(5)  |
| <i>Z</i>   | 2  | 4  | 4  | 4  | 4  |
| <i>D<sub>ber</sub></i> [g cm <sup>−3</sup> ]                             | 1,47   | 1,49   | 1,58   | 1,60   | 1,43   |
| $\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>−1</sup> ]                                | 1,0  | 0,9  | 1,4  | 1,3  | 0,8  |
| Durchlässigkeiten  | 0,668–0,862  | 0,764–0,897  | 0,743–0,862  | 0,703–0,928  | 0,790–0,897  |
| <i>F</i> (000) [e]   | 592  | 1272   | 880  | 968  | 1448   |
| 2 $\theta_{\max}$ [°]  | 60   | 60   | 60   | 60   | 61   |
| Gemessene Reflexe  | 25847  | 53309  | 34460  | 34153  | 67377  |
| Unabhängige Reflexe  | 7409   | 7948   | 5246   | 5734   | 9742   |
| <i>R<sub>int</sub></i>   | 0,0730   | 0,0629   | 0,0729   | 0,0593   | 0,0746   |
| Verfeinerte Parameter  | 288  | 323  | 195  | 229  | 367  |
| <i>R</i> ( <i>F</i> ) [ <i>F</i> ≥ 4 $\sigma$ ( <i>F</i> )] <sup>a</sup> | 0,0454   | 0,0335   | 0,0256   | 0,0301   | 0,0445   |
| <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup> (alle Reflexe)          | 0,0823   | 0,0807   | 0,0520   | 0,0483   | 0,1128   |
| $\chi$ (Flack)   | 0,46(2)  |  | 0,023(18)  | 0,028(19)  | 0,08(4)  |
| GoF ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>                               | 0,96   | 1,02   | 0,97   | 0,93   | 1,01   |
| $\Delta\rho_{\max}$ (max/min) [e Å <sup>−3</sup> ]                       | 1,404/−1,233   | 0,657/−0,490   | 0,674/−0,273   | 1,165/−0,470   | 1,284/−0,690   |

<sup>a</sup>  $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ ,  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$  mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ , *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; <sup>b</sup> GoF =  $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/(n - p)]^{1/2}$  mit *n* Daten und *p* Parametern.

## Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Verbindungen kam in allen Fällen dieselbe Methode zur Anwendung: 0,5 g des Silberdisulfonylamids werden in 5 mL des Amins unter Lichtaustauschluss bei Raumtemperatur gerührt, bis sich ein klare Lösung bildet. Diese Lösung wird auf zehn Proberöhrchen (Fassungsvermögen *ca.* 2 mL) verteilt und mit Diethylether als Fällungsmittel überschichtet und verschlossen. Nach mehrtägiger Lagerung im Dunkeln bilden sich farblose, lichtempfindliche Kristalle.

### *Bis*(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silber(I)-*di*(methansulfonyl)amid (**1**)

Ausbeute: 0,2 g (59 %), Schmelzpunkt: 148 °C (Zers.). – C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>AgN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (562,57): ber. C 42,70, H 7,88, N 7,47; gef. C 42,32, H 7,87, N 7,34 %.

### *Bis*(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid)silber(I) (**2**)

Ausbeute: 0,3 g (69 %), Schmelzpunkt: 157 °C (Zers.). – C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>AgN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (608,60): ber. C 47,36, H 6,96, N 6,90; gef. C 47,26, H 6,56, N 6,83 %.

### *Bis*(diethylamin)*di*(methansulfonyl)amidosilber(I) (**3**)

Ausbeute: 0,1 g (46 %), Schmelzpunkt: 56 °C (Zers.). – C<sub>10</sub>H<sub>28</sub>AgN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (424,33): ber. C 28,31, H 6,18, N 9,90; gef. C 27,51, H 6,45, N 9,57 %.

### *Bis*(diethylamin)silber(I)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid (**4**)

Ausbeute: 0,1 g (43 %), Schmelzpunkt: 83 °C (Zers.). – C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>AgN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (472,37): ber. C 34,60, H 5,55, N 8,90; gef. C 34,19, H 5,04, N 8,55 %.

### *Bis*(dicyclohexylamin)silber(I)-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolid (**5**)

Die Ausbeute bestand hier aus nur wenigen Kristallen, die für eine Elementaranalyse nicht ausreichten.

## Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden aus der Mutterlauge entnommen, in Inertöl präpariert und darin auf Glasfäden montiert. Die Beugungsdaten wurden mit einem Bruker SMART 1000 CCD Diffraktometer bei 133 K aufgenommen. Es wurde monochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung verwendet. Absorptionskor-

rekturen wurden nach dem Multiscan-Verfahren mit dem Programm SADABS durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden anisotrop gegen  $F^2$  mit dem Programm SHELXL-97 [14] verfeinert. Die NH-Wasserstoffatome wurden in den Differenzsynthesen gefunden und frei verfeinert (außer bei **2** wurden bei allen Strukturen die NH-Bindungslängen mit Hilfe des SADI-Restraints angeglichen). Die übrigen Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reitermodell oder als starre Gruppen (Methylwasserstoffe) verfeinert. Auf eine Normierung der Wasserstoffbindungslängen wurde verzichtet. Die Methylwasserstoffatome konnten gut lokalisiert werden. Bei **1** handelte es

sich um einen racemischen Zwilling. Daten zu den Strukturbestimmungen sind in Tabelle 7 zu finden, Ellipsoidbilder der asymmetrischen Einheiten in Abb. 1–5.

CCDC 784013 (**1**), 784014 (**2**), 784015 (**3**), 784016 (**4**), 784017 (**5**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### Dank

Wir danken Prof. Dr. A. Blaschette für wertvolle Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskripts.

- 
- [1] Gleichzeitig Teil CXC der Reihe Polysulfonylamine. Teil CLXXXIX: C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, K. Chulvi Iborra, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1363–1371.
- [2] C. E. Holloway, M. Melnik, W. A. Nevin, W. Liu, *J. Coord. Chem.* **1995**, *35*, 85–178.
- [3] C. Wölper, M. D. Polo Bastardés, I. Dix, D. Kratzert, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 647–673.
- [4] Einzelheiten zur Konformation von  $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsten in Kristallstrukturen: a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720–727; b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2388–2398; c) O. Moers, A. Blaschette, V. Latorre, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 923–934.
- [5] Disulfonylamine werden aus *in situ* erzeugtem Ammoniak und Sulfonsäurechloriden, die in großer Vielfalt käuflich sind, dargestellt: a) B. Helfert, H. Grünert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 1131–1133; b) 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.
- [6] 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**, *63b*, 952–968.
- [7] A. Blaschette, P. G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Näveke, D. Henschel, A. Chrapkowski, D. Schomburg, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 999–1011.
- [8] A. Blaschette, M. Näveke, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 5–14.
- [9] D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1877–1879.
- [10] Die Verbindung  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$  hat den vollständigen Namen Di(methansulfonyl)amin, Kurzform *Dimesylamin* (analoge Kurzform des Anions: *Dimesylamid*).
- [11] E.-M. Zerbe, Dissertation TU Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, **2006**.
- [12] Der maximale Abstand für eine Bindung wurde nach [13] als Summe des Ionenradius des Silbers (1,0 Å) und des Van-der-Waals-Radius des koordinierenden Atoms definiert. Es handelt sich lediglich um einen Richtwert.
- [13] O. Moers, Dissertation TU Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, **1999**, S. 12ff.
- [14] 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.