

# **Polysulfonylamine, CXCII [1]. Polynäre Verbindungen aus Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin (FAH), 1,1,3-Trimethylharnstoff (TrMU) und Dimethylamin ( $\text{Me}_2\text{NH}$ ): Bildung und Strukturen des Cokristalls FAH·TrMU ( $Z' = 1$ ), des Salzes $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$ ( $Z' = 6$ ) und des Salz-Cokristalls FAH·TrMU· $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$ ( $Z' = 1$ ). Bemerkungen zur Oxophobie von C–F-Gruppen in Kristallstrukturen**

Polysulfonylamines, CXCII. Polynary Compounds Based upon Di(4-fluorobenzenesulfonyl)amine (FAH), 1,1,3-Trimethylurea (TrMU) and Dimethylamine ( $\text{Me}_2\text{NH}$ ): Formation and Structures of the Cocrystal FAH·TrMU ( $Z' = 1$ ), the Salt  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$  ( $Z' = 6$ ) and the Salt Cocrystal FAH·TrMU· $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$  ( $Z' = 1$ ). Comments on the Oxophobia of C–F Groups in Crystal Structures

Christoph Wölper<sup>a</sup>, Alejandra Rodríguez-Gimeno<sup>b</sup>, Katherine Chulvi Iborra<sup>b</sup>, Ina Dix<sup>c</sup>, Matthias Freytag<sup>b</sup>, Peter G. Jones<sup>b</sup> und Armand Blaschette<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Universitätsstraße 7, 45141 Essen, Germany

<sup>b</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany

<sup>c</sup> Novartis Pharma AG, Forum 1, Novartis Campus, 4056 Basel, Switzerland

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

*Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 1161 – 1174; received September 28, 2011

*Herrn Professor Paul R. Raithby zum 60. Geburtstag gewidmet*

Cocrystallization of di(4-fluorobenzenesulfonyl)amine,  $(4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$  (= FAH), with 1,3,3-trimethylurea (TrMU) from dichloromethane/petroleum ether afforded the molecular cocrystal FAH·TrMU (**1**, monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $Z' = 1$ ) and the salt cocrystal FAH·TrMU· $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$  (**2**, monoclinic,  $P2_1$ ,  $Z' = 1$ ). The minor product **2** resulted from a hydrolysis reaction of TrMU and was obtained by serendipity. The salt component of **2**,  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot\text{FA}^-$  (**3**, monoclinic,  $C2$ ,  $Z' = 6$ ), was prepared by metathesis of  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  with  $\text{Ag}[\text{FA}]$  and is not isomorphous to its previously reported congeners  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+\cdot(4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (**4–7** for X = Cl, Br, I or Me, all monoclinic,  $Cc$ ,  $Z' = 1$ ). The three new structures display one-dimensional arrays (catemers) based upon classical two- or three-centre hydrogen bonds that use N–H or N<sup>+</sup>–H groups as donors and S=O, C=O or N<sup>–</sup> groups as acceptors. In **1**, the catemers consist of alternating FAH and TrMU molecules, in **3** of alternating  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  and  $\text{FA}^-$  ions (six independent formula units), in **2** of alternating  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$  and  $\text{FA}^-$  ions (one independent unit) and FAH···TrMU··· heterodimers acting as side-groups to the ionic polymer. The packings of **1–3** are completely devoid of short fluorine–oxygen contacts below the van der Waals limit, as are all the known crystal structures containing FAH or  $\text{FA}^-$  entities (“oxophobia” of the C–F groups). The  $Z' = 6$  structure of **3** may be interpreted as a stratagem to avoid short F···O contacts, in contrast to the  $Z' = 1$  structures of **4–6**, which exhibit hydrogen-bonded ion catemers similar to the catemer of **3**, and two halogen bonds C–X···O=S per formula unit.

**Key words:** Cocrystals, Catemers *via* Hydrogen Bonding, Halogen Bonding, Oxophobia of C–F Groups, Sulfonamides

## **Einleitung**

Bei röntgenkristallographischen Untersuchungen [2] über die supramolekularen Eigenschaften NH-acider Di(organosulfonyl)amine,  $(\text{RSO}_2)_2\text{NH}$

(R = Methyl, Phenyl oder 4-substituiertes Phenyl mit den Substituenten Me, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, COOH), haben wir gefunden, dass die Cokristallisation derartiger Verbindungen mit verschiedenen N-Methylharnstoffen auf nicht vorhersehbare Weise entweder Neutralmole-

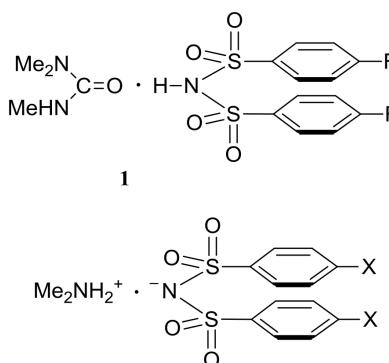
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> F <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	435,46	813,87	378,41
T [K]	133(2)	133(2)	100(2)
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0,47 × 0,31 × 0,17	0,42 × 0,10 × 0,08	0,44 × 0,34 × 0,32
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	C2 (Nr. 5)
a [pm]	997,27(10)	1198,15(14)	3057,6(3)
b [pm]	968,43(10)	1115,36(14)	976,36(9)
c [pm]	1990,0(2)	1328,35(16)	3742,9(3)
β [°]	91,714(4)	92,322(4)	114,068(3)
V [nm <sup>3</sup> ]	1,9153(3)	1,7737(4)	10,2021(16)
Z (Z')	4 (1)	2 (1)	24 (6)
D <sub>ber</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1,51	1,52	1,48
μ(MoK <sub>α</sub> ) [mm <sup>-1</sup> ]	0,33	0,35	0,36
Durchlässigkeiten	0,946 – 0,831	keine Abs.-Korr.	keine Abs.-Korr.
F(000) [e]	904	844	4704
hkl-Bereich	±14, ±13, ±28	±17, ±15, ±19	±40, ±13, ±49
2θ <sub>max</sub> [°]	61	61	57
Gemessene / unabh. Refl. / R <sub>int</sub>	38243 / 5844 / 0,028	37004 / 10767 / 0,065	88750 / 25167 / 0,044
Verfeinerte Parameter	264	490	1298
R(F) [F ≥ 4σ(F)]	0,0358	0,0379	0,0385
wR(F <sup>2</sup> ) (alle Reflexe)	0,1041	0,0714	0,0831
x (Flack)	–	0,00(3)	s. Text
GoF (F <sup>2</sup> )	1,08	0,95	1,03
Δρ <sub>fin</sub> (max / min) [e nm <sup>-3</sup> ]	508 / -317	351 / -294	368 / -253

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1**, **2** und **3**.

kül-Addukte (Cokristalle im engeren Sinn) oder, durch Protonentransfer von der aciden NH-Gruppe zum Carbonyl-Sauerstoffatom des Harnstoffs, salzartige Uronium-di(organosulfonyl)amide ergibt [3]. In der Reihe der Di(4-halogenbenzolsulfonyl)amine unterscheidet sich die im Folgenden als FAH bezeichnete Difluorverbindung insofern von den höheren Halogenhomologen, als sie wegen der geringen Polarisierbarkeit der Fluoratome keine intermolekularen Halogenbrücken C–F···Nu (Nu = Nukleophil) [4]

eingeht. Die bisher beschriebenen Cokristallisierungen von FAH führten mit 1-Methylharnstoff und 1,1-Dimethylharnstoff zu Uronium-Salzen [3], mit 1,1,3,3-Tetramethylharnstoff (TMU) hingegen zum (2/1)-Neutralmolekül-Addukt (FAH)<sub>2</sub>·TMU [5].

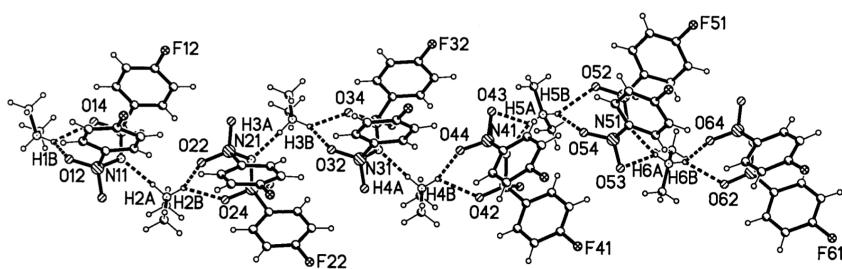
Bei Ausweitung dieser Untersuchungen auf 1,1,3-Trimethylharnstoff (TrMU) entstanden, siehe Schema 1, das (1/1)-Neutralmolekül-Addukt FAH·TrMU (**1**) sowie als Nebenprodukt der Salz-Cokristall [6] FAH·TrMU·Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>·FA<sup>-</sup> (**2**). Im Gegensatz zu **1** und **2**, deren Kristallstrukturen jeweils eine Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Z' = 1) aufweisen, wurde für das in **2** inkorporierte Salz Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>·FA<sup>-</sup> (**3**) nach gesonderter Darstellung in Reinform eine Struktur mit sechs Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Z' = 6) ermittelt. Diese Auffälligkeit [7] gab Anlass zur Synthese und strukturellen Charakterisierung der zu **3** halogenhomologen Salze **4–6** und der entsprechenden 4,4'-Dimethylverbindung **7** (Schema 1). Wie bereits mitgeteilt [8], kristallisieren die Salze **4–7** perfekt (Z' = 1) unter Bildung einer isotypen Reihe mit klassischen Wasserstoffbrücken als strukturbestimmende Wechselwirkungen und beiläufigen Halogenbrücken in **4–6**. Im Folgenden befassen wir uns mit den Strukturen der von FAH abgeleiteten Verbindungen **1**, **2** und **3**.



**3:** X = F, **4:** X = Cl, **5:** X = Br, **6:** X = I, **7:** X = Me

**2 ≡ 1·3**

Schema 1.



## Ergebnisse und Diskussion

### Bildung der Substanzen, asymmetrische Einheiten und ausgewählte intramolekulare Strukturdaten

Synthese und Kristallisation des reinen Salzes **3** sind an anderer Stelle beschrieben [8]. Geeignete Kristalle des Molekülkomplexes **1** entstanden durch Eindiffusion von Petrolether in äquimolare Mischlösungen von TrMU und FAH in Dichlormethan. Einer der ausgewählten Kristalle wurde bei der Strukturbestimmung als

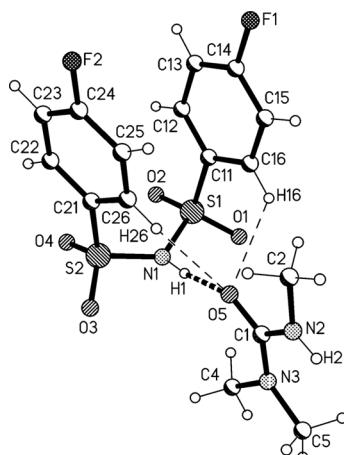


Abb. 1. Asymmetrische Einheit von **1** mit willkürlichen Atomradien.

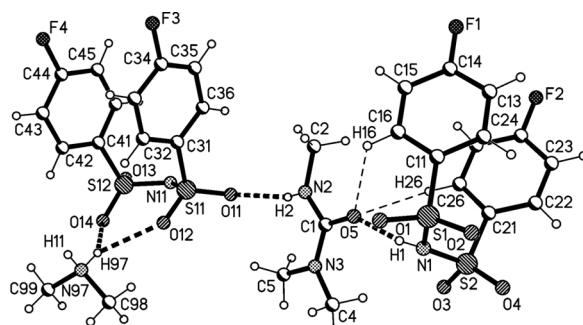


Abb. 2. Asymmetrische Einheit von **2** mit willkürlichen Atomradien.

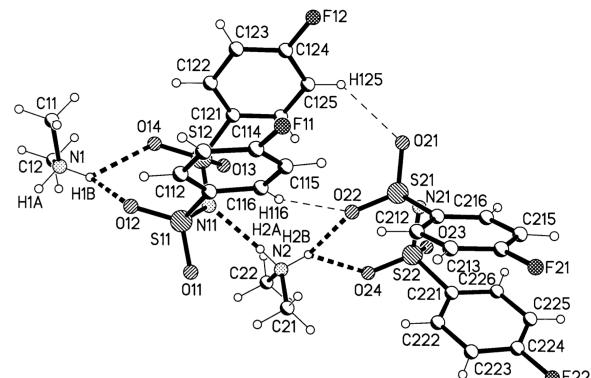
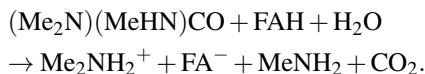


Abb. 3. Asymmetrische Einheit von **3** mit willkürlichen Atomradien. Oben die vollständige asymmetrische Einheit mit sechs unabhängigen Formeleinheiten (Kennziffer  $n = 1$  bis 6, vgl. Tabelle 4), unten die Formeleinheiten 1 und 2 mit vollständiger Atomnummernierung. Für das auf zwei Lagen ungeordnete Kation 1 ist nur die etwas häufiger besetzte Lage dargestellt (s. Text, vgl. auch Abb. 11).

Salz-Cokristall **2** identifiziert, dessen Bildung auf partielle, wahrscheinlich durch FAH säurekatalysierte Hydrolyse der Harnstoff-Komponente zurückzuführen ist:



Als mögliche Quelle der Wasserspuren kommt unvollständig dehydratisiertes FAH [9] in Frage.

Kristalldaten für **1–3** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die asymmetrische Einheit besteht im Fall von **1** (Abb. 1) aus einem TrMU- und einem FAH-Molekül, bei **2** (Abb. 2) aus einem TrMU- und einem FAH-Molekül sowie einem  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ -Kation und einem  $\text{FA}^-$ -Anion, im Fall von **3** (Abb. 3) aus sechs  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ -Kationen, von denen das niedrigstnummelierte [mit Stickstoffatom N(1)] auf zwei Lagen mit Besetzungs faktoren von 0,53 bzw. 0,47 fehlgeordnet ist, sowie sechs  $\text{FA}^-$ -Anionen.

Erstaunlicherweise lieferte eine Suche in der CSD [10] keinen Hinweis auf Kristallstrukturen mit

Tabelle 2. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für TrMU in **1** und **2** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	<b>1</b>	<b>2</b>
O(5)–C(1)	125,1(2)	124,6(2)
N(2)–C(1)	134,8(2)	134,8(2)
N(3)–C(1)	135,2(2)	135,5(3)
N(2)–C(2)	145,3(2)	144,6(3)
N(3)–C(4)	145,3(2)	145,3(3)
N(3)–C(5)	145,3(2)	145,2(2)
O(5)–C(1)–N(2)	119,9(1)	120,2(2)
O(5)–C(1)–N(3)	122,2(1)	122,3(2)
N(2)–C(1)–N(3)	117,9(1)	117,5(2)
d[C(1)]	0,3(2)	0,4(2)
C(1)–N(2)–C(2)	120,6(1)	121,8(2)
C(1)–N(3)–C(4)	118,9(1)	119,8(2)
C(1)–N(3)–C(5)	122,0(1)	122,1(2)
C(4)–N(3)–C(5)	118,1(1)	117,7(2)
d[N(3)]	−8,5(2)	−5,2(2)
C(2)–N(2)–C(1)–O(5)	−0,7(2)	−0,2(3)
C(4)–N(3)–C(1)–O(5)	−7,9(2)	7,4(3)
C(5)–N(3)–C(1)–O(5)	−175,9(1)	179,9(2)
C(2)–N(2)–C(1)–N(3)	178,9(1)	−179,7(2)
C(4)–N(3)–C(1)–N(2)	172,5(1)	−173,2(2)
C(5)–N(3)–C(1)–N(2)	4,6(2)	−0,6(3)

TrMU-Bausteinen. Aus diesem Grund teilen wir für die Nichtwasserstoffatom-Gerüste der TrMU-Moleküle in **1** und **2** die vollständigen Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel mit (Tabelle 2). Die Bindungslängen des OCN<sub>2</sub>-Teilgerüsts liegen im statistisch abgesicherten Erwartungsbereich für nicht-protonierte Harnstoffe [11]. Das C(sp<sup>2</sup>)-Atom zeigt planare Koordination, die NC<sub>3</sub>-Gruppe ist deutlich, aber weniger stark pyramidalisiert als die zwei NC<sub>3</sub>-Gruppen in Tetramethylharnstoff [5b]; vgl. die Pyramidenhöhen *d* in Tabelle 2. Das Wasserstoffatom H(2) befindet sich jeweils in *anti*-Position zur C=O-Bindung, wie es der Aufbau der Wasserstoffbrücken-Systeme in **1** und **2** erfordert (s. unten).

Di(arenalsulfonyl)amin-Moleküle (Bindungslängen S–N ca. 165 pm und -winkel S–N–S ca. 125°) und Di(arenalsulfonyl)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 den Abbildungen 1 bis 3 und den Tabellen 3 und 4 hervorgeht, zeigen sowohl die FAH-Moleküle in **1** und **2** als auch die FA<sup>−</sup>-Ionen in **2** und **3** gefaltete Konformationen (C–S···S'–C' synperiplanar), die hinsichtlich der (CSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Gerüste nicht stark von Spiegelsymmetrie abweichen ( $\Delta\tau_{SN}$  ist die mittlere Differenz zwischen den absoluten Beträgen stereochemisch äquivalenter Torsionswinkel C/O–S–N–S' und liegt für **1** und **2** im Bereich 8–12°, für **3** im Bereich 1–4°). Die vier Sauerstoffatome befinden sich bei gefalteter Konformation auf einer Seite der S–N–S-Ebene, die annähernd parallel gestapelten Arylringe auf der anderen Seite dieser Ebene. Jede Sulfonylgruppe weist eine antiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung auf [Abbildungen 1 bis 3: O(ap) ungerade, O(sc) gerade nummeriert]. In Übereinstimmung mit einer häufig beobachteten Präferenz [12b] orientieren sich die Ebenen der Arylringe ungefähr ekliptisch zur benachbarten S=O(sc)-Bindung (vgl. Torsionswinkel C–C–S–O in den Tabellen 3 und 4).

Wegen der messbaren Abweichungen von Spiegelsymmetrie haben die (CSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Gerüste aller hier betrachteten FAH- und FA<sup>−</sup>-Spezies die Punktgruppe C<sub>1</sub> und sind folglich chiral. In der zentrosymmetrischen Struktur von **1** (Raumgruppe P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n) bilden die FAH-Moleküle ein Racemat. Im Fall von **2** (P<sub>2</sub><sub>1</sub>) und von **3** (C<sub>2</sub>) tritt keine Konfigurationsumkehrung auf; bemerkenswert ist jedoch, dass in **2** das FAH-Molekül und

Parameter	<b>1</b>	<b>2</b>	Parameter	<b>2</b>
S(1)–N(1)	165,8(1)	166,5(2)	S(11)–N(11)	160,1(2)
S(2)–N(1)	164,8(1)	165,5(2)	S(12)–N(11)	160,1(2)
S(1)–N(1)–S(2)	126,2(1)	126,0(1)	S(11)–N(11)–S(12)	123,7(1)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	−168,0(1)	−168,8(1)	O(11)–S(11)–N(11)–S(12)	167,2(1)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	−38,4(1)	−39,1(1)	O(12)–S(11)–N(11)–S(12)	38,1(1)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	78,1(1)	77,2(1)	C(31)–S(11)–N(11)–S(12)	−79,1(1)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	175,7(1)	−179,6(1)	O(13)–S(12)–N(11)–S(11)	−178,1(1)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	47,3(1)	52,3(1)	O(14)–S(12)–N(11)–S(11)	−50,0(1)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	−69,4(1)	−65,3(1)	C(41)–S(12)–N(11)–S(11)	67,3(1)
$\Delta\tau_{SN}$	8,4	12,2	$\Delta\tau_{SN}$	11,5
C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	7,9(1)	9,9(1)	C(31)–S(11)···S(12)–C(41)	−10,1(1)
C(12)–C(11)–S(1)–O(2)	5,3(1)	14,4(2)	C(32)–C(31)–S(11)–O(12)	−16,2(2)
C(22)–C(21)–S(2)–O(4)	10,4(1)	5,9(2)	C(42)–C(41)–S(12)–O(14)	−3,1(2)
Ring-Interplanarwinkel	14,3(1)	7,8(1)	Ring-Interplanarwinkel	7,1(1)
Ringzentren-Abstand	376,7	359,9	Ringzentren-Abstand	352,3
F(1)···F(2)	447,5(2)	403,8(2)	F(3)···F(4)	398,1(2)

Tabelle 3. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für FAH in **1** und **2** sowie FA<sup>−</sup> in **2** (Angaben in pm bzw. °).

Tabelle 4. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für die sechs unabhängigen  $\text{FA}^-$ -Ionen in **3** (Angaben in pm bzw. °).

Parameter	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
$\text{S}(n1)-\text{N}(n1)$	158,9(3)	159,9(3)	159,6(3)	159,4(3)	159,6(3)	158,7(4)
$\text{S}(n2)-\text{N}(n1)$	159,7(3)	160,7(3)	159,0(3)	160,5(3)	160,5(3)	160,1(3)
$\text{S}(n1)-\text{N}(n1)-\text{S}(n2)$	125,0(2)	124,3(2)	125,5(2)	124,5(2)	124,3(2)	125,2(2)
$\text{O}(n1)-\text{S}(n1)-\text{N}(n1)-\text{S}(n2)$	166,2(2)	-164,8(2)	165,9(2)	167,5(2)	-168,9(2)	167,0(3)
$\text{O}(n2)-\text{S}(n1)-\text{N}(n1)-\text{S}(n2)$	37,3(3)	-35,1(3)	36,9(3)	38,5(3)	-40,2(3)	38,2(2)
$\text{C}(n11)-\text{S}(n1)-\text{N}(n1)-\text{S}(n2)$	-80,1(3)	82,5(3)	-80,8(3)	-79,3(3)	77,6(3)	-79,1(3)
$\text{O}(n3)-\text{S}(n2)-\text{N}(n1)-\text{S}(n1)$	-167,1(2)	166,1(2)	-168,4(2)	-171,4(2)	173,1(3)	-169,8(3)
$\text{O}(n4)-\text{S}(n2)-\text{N}(n1)-\text{S}(n1)$	-38,2(3)	37,6(3)	-39,3(3)	-41,7(3)	44,4(3)	-40,7(3)
$\text{C}(n21)-\text{S}(n2)-\text{N}(n1)-\text{S}(n1)$	79,3(3)	-80,2(3)	77,5(3)	75,1(3)	-72,8(3)	76,2(3)
$\Delta\tau_{\text{SN}}$	0,9	2,0	2,7	3,8	4,4	2,7
$\text{C}(n11)-\text{S}(n1)\cdots\text{S}(n2)-\text{C}(n21)$	0,2(2)	1,6(2)	-2,1(2)	-3,6(2)	5,0(2)	-2,8(2)
$\text{C}(n12)-\text{C}(n11)-\text{S}(n1)-\text{O}(n2)$	21,0(4)	-25,0(3)	22,9(3)	13,5(3)	-13,0(4)	6,7(4)
$\text{C}(n22)-\text{C}(n21)-\text{S}(n2)-\text{O}(n4)$	19,6(4)	-26,2(4)	26,5(4)	23,8(4)	-20,1(4)	8,7(5)
Ring-Interplanarwinkel	21,9(2)	20,2(2)	18,1(2)	15,8(2)	17,2(2)	20,2(3)
Ringzentren-Abstand	391,1	393,7	386,6	373,8	374,1	384,8
$\text{F}(n1)\cdots\text{F}(n2)$	480,6(5)	483,9(5)	464,9(5)	448,4(5)	450,7(5)	474,3(5)

	D-H···A	H···A	D···A	D-H···A	Symmetrieroberation
<i>a</i>	N(1)-H(1)···O(5) <sup>a</sup>	177(2)	263,5(1)	167(2)	<i>x, y, z</i>
<i>b</i>	C(16)-H(16)···O(5) <sup>b</sup>	252	326,3(2)	126	wie <i>a</i>
<i>c</i>	C(26)-H(26)···O(5)	238	336,3(2)	151	wie <i>a</i>
<i>d</i>	N(2)-H(2)···O(2) <sup>c</sup>	255(2)	324,0(2)	142(2)	<i>x, y+1, z</i>
<i>e</i>	N(2)-H(2)···O(4) <sup>c</sup>	250(2)	320,2(2)	143(3)	wie <i>d</i>
<i>f</i>	C(5)-H(5B)···O(2)	256	352,8(2)	149	wie <i>d</i>
<i>g</i>	C(5)-H(5A)···O(4)	260	333,8(2)	125	wie <i>d</i>
<i>h</i>	C(23)-H(23)···O(3)	248	320,4(2)	123	$-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$
<i>i</i>	C(2)-H(2B)···O(1)	241	327,9(2)	137	$-x+1, -y+1, -z+1$
<i>j</i>	C(16)-H(16)···O(1) <sup>b</sup>	261	329,7(2)	121	wie <i>i</i>
<i>k</i>	C(5)-H(5C)···O(3)	257	364,3(2)	174	$-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$
<i>l</i>	C(25)-H(25)···F(1) <sup>d</sup>	257	354,5(2)	149	$-x, -y+1, -z+1$
<i>m</i>	C(4)-H(4A)···F(2) <sup>d</sup>	279	357,1(2)	129	$x+1, y, z$

Tabelle 5. Wasserstoffbrücken in der Struktur von **1** (Angaben in pm bzw. °).

<sup>a</sup>  $d[\text{N}(1)-\text{H}(1)] = 88(2)$  pm; <sup>b</sup> Abstand von H(16) zur Ebene [C(16), O(5), O(1')]: 35 pm; <sup>c</sup>  $d[\text{N}(2)-\text{H}(2)] = 83(2)$  pm, Abstand von H(2) zur Ebene [N(2), O(2''), O(4'')]: 15(2) pm; <sup>d</sup> Winkel H···F-C an F(1): 117°, an F(2): 122°.

das  $\text{FA}^-$ -Ion entgegengesetzte chirale Konfigurationen zeigen [mittlere Abweichung (r. m. s.) zwischen FAH und invertiertem  $\text{FA}^-$ : 5 pm], und dass in **3** vier  $\text{FA}^-$ -Ionen die gleiche chirale Konfiguration des  $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsts und zwei die dazu entgegengesetzte Konfiguration aufweisen (Tabelle 4: Anionen mit Kennziffer  $n = 1, 3, 4, 6$  vs.  $n = 2, 5$ ).

### Struktur des Cokristalls **1**

Die klassischen Wasserstoffbrücken erzeugen infinite Ketten, die aus alternierenden FAH- und TrMU-Molekülen bestehen und sich durch Translation parallel zur *b*-Achse fortpflanzen (Abb. 4, Daten und Buchstabenkennung der H-Brücken in Tabelle 5). Der stark acide NH-Donor des FAH-Moleküls ist über eine relativ kurze Zweizentrenbrücke *a* mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom des Harnstoffs verknüpft, während der in *anti*-Position zur Carbonylgruppe befindliche NH-Donor des Harnstoffs eine symmetrische Dreizentrenbrücke *d/e* zu den O(sc)-Atomen des nächsten FAH-

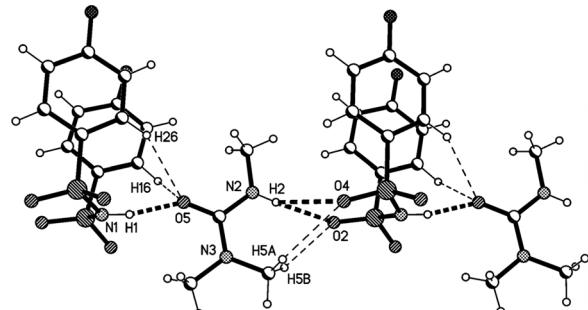


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**: Zwei Wiederholungseinheiten einer Wasserstoffbrücken-basierten Molekülkette (Seitenansicht mit Blick ungefähr in  $[\bar{1}01]$ -Richtung, Fortpflanzung der Kette durch Translation in *b*-Richtung).

Moleküls bildet. Beide Motive werden, unter Benutzung der gleichen Akzeptoren, durch je zwei nichtklassische Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}\cdots\text{O}$  (*b, c*) bzw.  $\text{C}_{\text{me}}-\text{H}\cdots\text{O}$  (*f, g*) unterstützt.

Diese Ketten ordnen sich in einlagigen Schichten parallel zu (101). Abbildung 5 zeigt einen Dünnschnitt

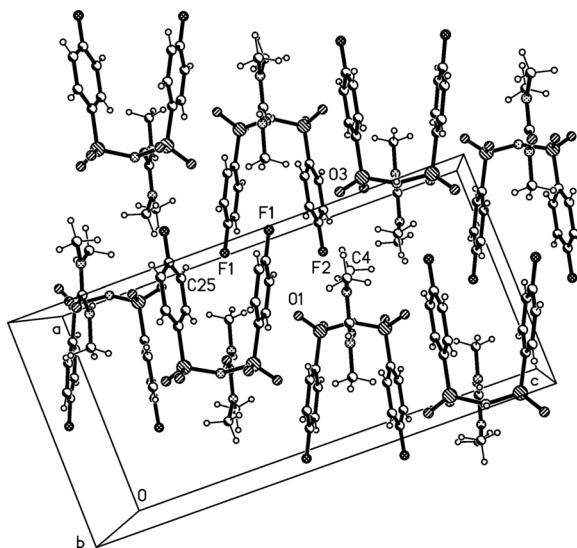


Abb. 5. Kristallstruktur von **1**: Dünnschnitt durch zwei Schichten aus Molekülketten mit Blick in Richtung der Kettenfortpflanzung.

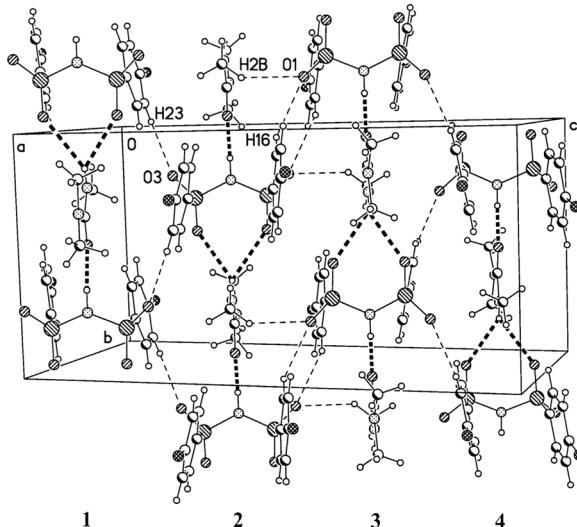


Abb. 6. Kristallstruktur von **1**: Senkrechter Blick auf eine Schicht aus Molekülketten.

durch jeweils vier Ketten aus zwei benachbarten Schichten mit Blick in Richtung der Kettenfortpflanzung, Abbildung 6 veranschaulicht den inneren Aufbau einer einzelnen Schicht mit Blick ungefähr senkrecht auf (101). Infolge der in  $P_{21}/n$  geltenden Symmetriebeziehungen sind die klassischen H-Brücken der Ketten 1 und 2 in  $-b$ -Richtung, die der Ketten 3 und 4 in  $b$ -Richtung orientiert. Ferner befinden sich die Arylringe der Ketten 1 und 3 auf der „Unterseite“, die der Ketten 2 und 4 auf der „Oberseite“ der Schicht, so dass

sich alle C-F-Gruppen in den Zwischenschichtbereichen segregiert finden (vgl. Abb. 5).

Zwischen benachbarten Ketten existieren einige kürzere Kontakte C-H $\cdots$ A, die für A = O als schwache H-Brücken gelten können, während es für A = F fraglich ist, ob es sich um Wasserstoffbrücken-Bindungen oder um van der Waals-Kontakte handelt [13]. Die zwischen Ketten im Schichtinneren auftretenden Kontakte sind in Tabelle 5 unter *h*, *i*, *j* aufgeführt und in Abbildung 6 explizit dargestellt, die Zwischenschicht-Wechselwirkungen finden sich unter *k*, *l*, *m* und können in Abbildung 5 an Hand markierter Atome lokalisiert werden.

### Struktur des Salz-Cokristalls 2

Trotz chemischer Komplexität weist die quaternäre Verbindung **2** eine Struktur auf, die nicht zuletzt wegen ihrer niedrigen Symmetrie (Raumgruppe  $P_{21}$ ) leicht zu beschreiben ist. Die klassischen Wasserstoffbrücken erzeugen eindimensionale Aggregate von Formeleinheiten. Jedes dieser 1D-Aggregate besteht erstens aus einer linearpolymeren Kette, in welcher  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ - und  $\text{FA}^-$ -Ionen alternierend aufeinanderfolgen, und zweitens aus heterodimeren FAH-TrMU-Fragmenten, die als Seitengruppen an das ionische Polymer gebunden sind. Bemerkenswert ist, dass bei der Polymerbildung die interionischen, durch Ladungseffekte verstärkten Wasserstoffbrücken den Ausschlag geben, während das Neutralmolekül-Kettenpolymer, das im Fall des reinen Cokristalls FAH-TrMU (**1**) strukturprägend wirkt, in Gegenwart der Salzkomponente nicht fortbesteht.

Die in Abbildung 2 dargestellte asymmetrische Einheit entspricht der chemischen Repetiereinheit des 1D-Aggregats. Rechts im Bild erscheint die Seitengruppe, links ein Kation-Anion-Paar als monomere Einheit der Ionenkette. Bei der Verknüpfung des terminalen FAH mit dem verbrückenden TrMU-Molekül mittels einer klassischen Wechselwirkung N-H $\cdots$ O und zweier Wechselwirkungen des Typs C<sub>ar</sub>-H $\cdots$ O (Tabelle 6: *a*, *b*, *c*) handelt es sich um ein Relikt aus dem Kettenpolymer im Cokristall **1** (vgl. Abb. 4 und Tabelle 5). Zur Anknüpfung der Seitengruppe an die Ionenkette dient die Wasserstoffbrücke *d* zwischen dem NH-Donor des TrMU-Moleküls und dem sterisch exponierten *ap*-Sauerstoffatom O(11) des  $\text{FA}^-$ -Ions. Abbildung 7 zeigt die kristallographische Repetiereinheit der Ionenkette. Jedes  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ -Ion verbrückt zwei Anionen mit Hilfe einer Dreizentrenbrücke  $\text{N}^+-\text{H}[\cdots\text{O}(\text{sc})]_2$

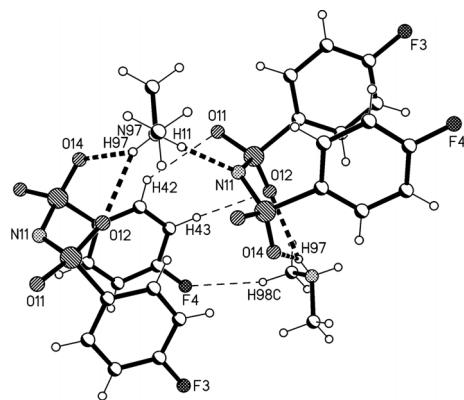


Abb. 7. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2: Kristallographische Repetiereinheit einer Wasserstoffbrücken-basierten Kation-Anion-Kette (Seitenansicht mit Blick ungefähr in *c*-Richtung, Fortpflanzung der Kette durch  $2_1$ -Schraubung in *b*-Richtung).

und einer gegenläufig orientierten Zweizentren-Wechselwirkung  $\text{N}^+ \cdots \text{H} \cdots \text{N}^-$  (*e/f* und *g*). Außerdem existieren zwei nichtklassische H-Brücken  $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H} \cdots \text{O}$  (*h,i*) zwischen aufeinanderfolgenden Anionen sowie ein kurzer Kontakt  $\text{C}_{\text{me}}-\text{H} \cdots \text{F}$  (*j*) zwischen dem Kation und einem der übernächsten Anionen. Die Ionenketten verlaufen in *b*-Richtung und winden sich um zweizähligige Schraubenachsen, so dass die Seitengruppen alternierend um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht sind.

Die Packung der 1D-Aggregate im Kristall ist in Abbildung 8 veranschaulicht. Das linke Teilbild zeigt vier Ionenketten im Querschnitt, jede vertreten durch eine kristallographische Repetiereinheit entsprechend Abbildung 7. Die vier Ketten umschließen einen geräumigen Tunnel, in welchen die Akzeptorfunktionen S(11)–O(11) und die mit ihnen verknüpften Seitengruppen in [101]- und [ $\bar{1}0\bar{1}$ ]-Richtung hineinragen. Im Teilbild rechts oben ist eine einzelne Seitengruppe einschließlich ihrer Bindung an die Ionenkette dargestellt, das Bild rechts unten zeigt zwei im Tunnel benachbarte und antiparallel übereinander gestapelte Seitengruppen. Für die Zugänglichkeit des Tunnels und die optimale Stapelung der Moleküle im Tunnel ist es günstig, dass einerseits die Phenylringe der FA<sup>-</sup>-Ionen annähernd senkrecht und andererseits die Ringe der FAH-Moleküle ungefähr parallel zur *ac*-Fläche orientiert sind (Interplanarwinkel *ca.*  $80^\circ$  und *ca.*  $20^\circ$ ). Durch die Verzahnung antiparalleler Seitengruppen werden in jedem Tunnel, angeordnet um die zentrale  $2_1$ -Schraubenachse, zwei Stapel aus alternierenden FAH- und TrMU-Molekülen erzeugt. Dabei treten durch die Einlagerung des TrMU-Moleküls zwischen zwei Phenylringen (Abb. 9) kurze intermolekulare Atomabstände von 350–370 pm auf, die mit möglicher  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung der aromatischen

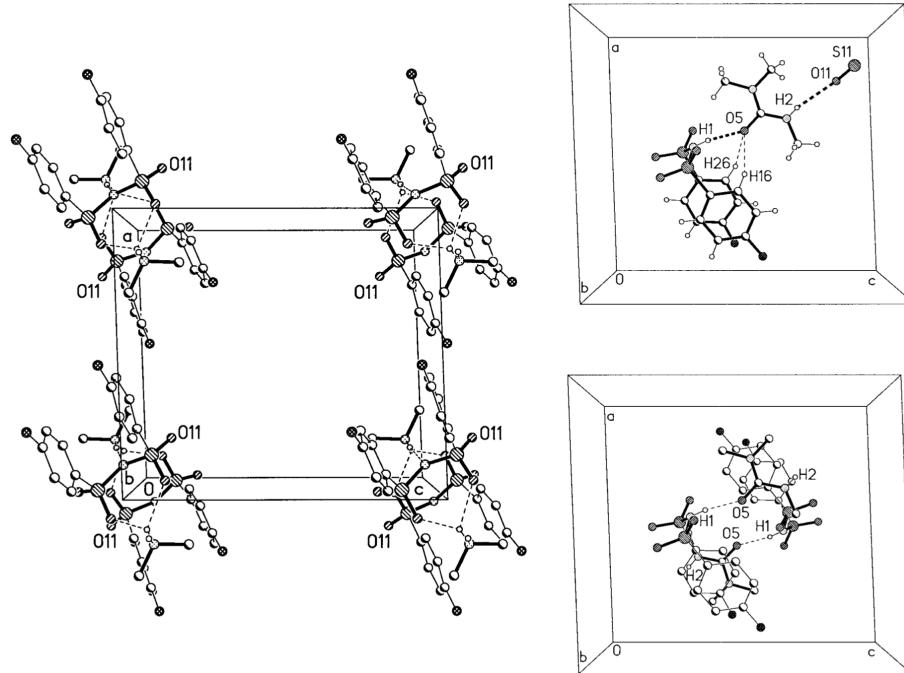


Abb. 8. Kristallstruktur von 2 (Zelle zur Vereinfachung um 1/2 in *c*-Richtung verschoben). Links Ionenketten-Teilstruktur, rechts Seitengruppen-Teilstruktur (Bild links und Bild rechts unten ohne CH-Wasserstoffatome).

D–H···A <sup>a</sup>	H···A	D···A	D–H···A	Symmetrieroberung
<i>a</i> N(1)–H(1)···O(5)	188(2)	267,3(2)	167(3)	<i>x, y, z</i>
<i>b</i> C(16)–H(16)···O(5)	274	333,8(2)	115	wie <i>a</i>
<i>c</i> C(26)–H(26)···O(5)	243	338,4(2)	147	wie <i>a</i>
<i>d</i> N(2)–H(2)···O(11)	243(2)	320,0(2)	166(2)	wie <i>a</i>
<i>e</i> N(97)–H(97)···O(12) <sup>b</sup>	230(2)	295,1(2)	133(2)	wie <i>a</i>
<i>f</i> N(97)–H(97)···O(14) <sup>b</sup>	214(2)	288,3(2)	144(2)	wie <i>a</i>
<i>g</i> N(97)–H(11)···N(11)	201(2)	287,4(2)	175(2)	– <i>x</i> + 2, <i>y</i> + 1/2, – <i>z</i> + 1
<i>h</i> C(42)–H(42)···O(11)	254	335,5(2)	132	wie <i>g</i>
<i>i</i> C(43)–H(43)···O(12)	249	343,2(2)	145	wie <i>g</i>
<i>j</i> C(98)–H(98C)···F(4) <sup>c</sup>	248	351,4(3)	160	– <i>x</i> + 2, <i>y</i> – 1/2, – <i>z</i> + 1
<i>k</i> C(45)–H(45)···O(1)	234	337,8(2)	162	<i>x, y, z</i> + 1
<i>l</i> C(35)–H(35)···O(2)	238	323,1(2)	135	wie <i>k</i>
<i>m</i> C(98)–H(98A)···O(3)	248	345,7(3)	150	– <i>x</i> + 2, <i>y</i> + 1/2, – <i>z</i>
<i>n</i> C(25)–H(25)···F(4) <sup>c</sup>	258	351,7(2)	145	– <i>x</i> + 1, <i>y</i> – 1/2, – <i>z</i> + 1
<i>o</i> C(36)–H(36)···F(3) <sup>c</sup>	265	350,2(2)	136	wie <i>n</i>
<i>p</i> C(2)–H(2B)···F(3) <sup>c</sup>	262	355,8(2)	145	wie <i>n</i>

Tabelle 6. Wasserstoffbrücken in der Struktur von **2** (Angaben in pm bzw. °).

<sup>a</sup> *d*(N–H) für H(1): 80(2), H(2): 79(2), H(97): 86(2), H(11): 87(2) pm; <sup>b</sup> H(97) in Ebene [N(97), O(12), O(14)] (*r.m.s.*-Abweichung der vier Atome: 0,3 pm); <sup>c</sup> Winkel H···F–C an F(4): 118° (*j*) bzw. 91° (*n*), an F(3): 146° (*o*) bzw. 150° (*p*).

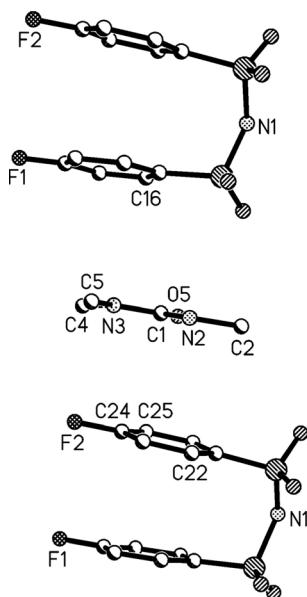


Abb. 9. Ausschnitt aus einem infiniten FAH-TrMU-Stapel in der Struktur von **2** (ohne H-Atome; TrMU bei *x, y, z*, FAH oben bei  $-x+1, y-1/2, -z$ , FAH unten bei  $-x+1, y+1/2, -z$ ). Interplanarwinkel zwischen N(2)–C(1)–N(3) und oberem bzw. unterem Nachbarring: 4,5 bzw. 3,3°. Auswahl kurzer intermolekularer Abstände (in pm,  $\sigma = 0,3$  pm): C(1)···C(24) 348,8, C(1)···C(25) 361,2, N(2)···C(22) 369,2, N(3)···C(24) 354,4, N(3)···C(16) 369,8. Abstand von C(1) zum Mittelpunkt des unteren Rings: 361,3 pm.

Systeme mit dem OCN<sub>2</sub>-Harnstoffgerüst im Einklang stehen.

Zwischen den dicht gepackten 1D-Aggregaten existieren zahlreiche kurze Kontakte C–H···O/F. Eine Auswahl ist in Tabelle 6 unter *k* bis *p* aufgeführt. Die Wechselwirkungen *k* und *l* verknüpfen die Ringe des FA<sup>–</sup>-Ions mit geminalen Sauerstoffatomen im FAH-

Molekül des um *z* + 1 verschobenen Nachbaraggregats; in Abbildung 8 sind die entsprechenden Donoren und Akzeptoren gut zu erkennen. Im Fall des Kontakts *m* dient eine positivierte Methylgruppe des Kations als Donor, das Akzeptor-Sauerstoffatom gehört zum FAH-Molekül eines Nachbaraggregats. Für die Kontakte zu Fluoratomen (*n, o, p*, auch *j*) gilt die oben für **1** geäußerte Einschränkung.

### Struktur des Salzes **3**

Im Kristall von **3** (Raumgruppe *C2*) erzeugen die klassischen Wasserstoffbrücken infinite Ketten von alternierenden Kationen und Anionen. Das in Abbildung 3 gezeigte, aus unabhängigen Formeleinheiten bestehende Hexamer pflanzt sich durch Translation fort. Hinsichtlich der räumlichen Konstruktion, insbesondere der Anordnung der Anionen, ähnelt das resultierende Polymer deutlich den Ionenketten in den isomorphen Strukturen der Salze **4–7** [8]. Charakteristisch ist die gestaffelte Anordnung der Anionen, wobei aufeinanderfolgende Anionen mit Bezug auf die Kettenachse um ca. 50° gegeneinander rotiert sind (s. Abb. 10, zu vergleichen mit Abb. 2 in Lit. [8]). Als Ergebnis der Anionen-Staffelung entstehen parallel zur Kettenachse vier Reihen von 4-ständigen Ringsubstituenten X. Da bei **4–7** die Ionenketten, ausgehend von nur einer unabhängigen Formeleinheit, durch Gleitspiegelung in der Raumgruppe *Cc* generiert werden, beruhen dort die X-Reihen auf Translation und haben Winkel X···X···X von 180° und einheitliche Translationsabstände X···X von 1241, 1253, 1273 bzw. 1250 pm für X = Cl, Br, I, Me. In den Fluoratom-Reihen von **3** dagegen variieren die Winkel F···F···F im Bereich von 175 bis 179° und die

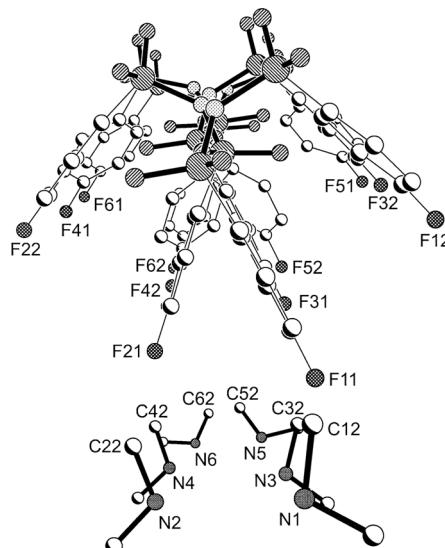


Abb. 10. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **3**: Stafelung aufeinanderfolgender Anionen (oben) und Kationen (unten) in der Ionenkette (Blick in [132]-Richtung, ohne H-Atome). Für das ungeordnete Kation 1 ist nur die häufiger besetzte Lage dargestellt (vgl. Abb. 11).

Abstände  $F \cdots F$  im Bereich von 1188 bis 1285 pm. Der Mittelwert dieser Abstände beträgt indes 1240 pm und passt sich demnach sehr gut in die Abstufung der Translationsperioden für **4–7** ein.

Trotz der Ähnlichkeit mit **4–7** spricht einiges dagegen, dem Catemer von **3** approximative (nichtkristallographische) Gleitspiegel-Symmetrie zuzuschreiben. Genauer betrachtet ist es zusammengesetzt aus zwei alternierend auftretenden, strukturell deutlich differenzierten Trimeren, die über das ungeordnete Kation  $1/1'$  und das geordnete Kation  $4$  miteinander verknüpft sind. An diesen Verbindungsstellen ist die mit Gleitspiegelung verbundene Chiralitätsalternanz unterbrochen (s. Tabelle 4: Vorzeichenfolge der Torsionswinkel  $O/C–S–N–S'$ ). Ferner sind die Anionen  $4$ ,  $5$  und  $6$  in ihrer Anordnung relativ zu den Anionen  $1$ ,  $2$  und  $3$  seitenvertauscht (s. Abb. 10: Abfolge der Fluoratom-Nummern). Bei den Kationen äußert sich die Diskontinuität darin, dass die V-förmigen CNC-Gerüste für  $n = 2$ ,  $3$  und  $4$  eine erheblich andere Orientierung einnehmen als die der Kationen  $5$  und  $6$  (Abb. 10); das ungeordnete Kation passt sich auf der häufiger besetzten Lage  $1$  den Ersteren, auf der Lage  $1'$  den Letzteren an (Abb. 10: Darstellung der Lage  $1$ ; Abb. 11: Darstellung beider Lagen). Die periodisch diskontinuierliche Anordnung der Ionen spiegelt sich im Wasserstoffbrückenmuster der Ionenkette wider.

Die klassischen Wasserstoffbrücken (s. Abb. 3 und Abb. 11) sind in Tabelle 7 zusammengefasst; kursive Angaben beziehen sich auf Kontakte mit Abständen  $H \cdots A$  oberhalb der van der Waals-Grenze (benutzte van der Waals-Radien [14]: H 110, N 155, O 152 pm). Grundsätzlich verbrückt jedes  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ -Ion zwei Anionen mit Hilfe einer Zweizentrenbrücke  $\text{N}^+–\text{H} \cdots \text{N}^-$  und einer gegenläufig orientierten Dreizentrenbrücke  $\text{N}^+–\text{H}[\cdots \text{O}(\text{sc})]_2$ . Insoweit besteht Übereinstimmung mit den Brückenmustern der Salze **4–7** und der ionischen Komponente des Salz-Cokristalls **2**, jedoch tritt in der ( $Z' = 6$ )-Struktur von **3** die Unstimmigkeit auf, dass nur die Kationen  $1'$ ,  $2$ ,  $3$  und  $4$  das betreffende Muster unverfälscht realisieren, während die von den Kationen  $5$ ,  $6$  und  $1$  (Grenzfall) gebildeten Brücken  $\text{N}^+–\text{H} \cdots \text{N}^-$  jeweils von einem relativ kurzen Kontakt  $\text{N}^+–\text{H} \cdots \text{O}(ap)$  begleitet und folglich zu asymmetrischen Dreizentrenbrücken entartet sind. Zusätzlich zu den klassischen H-Brücken finden sich zwischen aufeinanderfolgenden Anionen in Richtung zunehmender Kennziffern  $n$  je zwei Brücken des Typs  $\text{C}_{ar}–\text{H} \cdots \text{O}$ . In Abbildung 3, unteres Teilstück, ist als Beispiel die Verknüpfung des Anions  $1$  mit dem Anion  $2$  dargestellt. Die in Tabelle 8 aufgeführten vollständigen Daten lassen die zu erwartenden Diskontinuitäten erkennen; so etwa gehören für  $n = 1$ ,  $2$  und  $3$

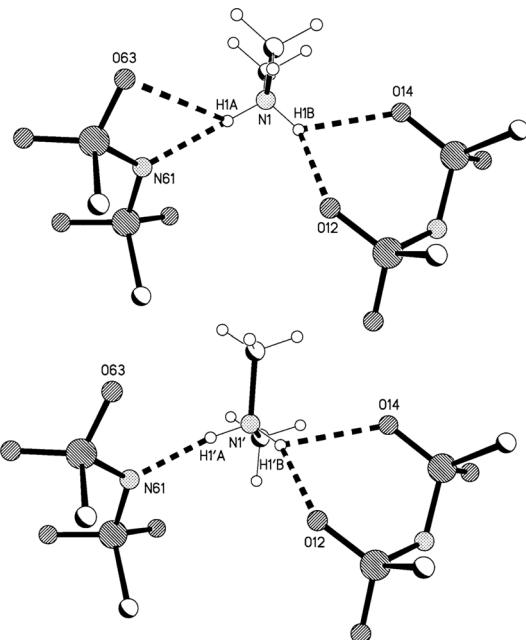


Abb. 11. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **3**: Orientierung und Wasserstoffbrücken-Funktionalität des auf den Lagen  $1$  und  $1'$  ungeordneten Kations.

Tabelle 7. Klassische Wasserstoffbrücken in der Kation-Anion-Kette von **3** (Angaben in pm bzw. °; zur Behandlung der NH-Wasserstoffatome s. Experimenteller Teil).

D-H···A	H···A	D···A	D-H···A	d[H] <sup>a</sup>
N(1)-H(1A)···N(61) <sup>b</sup>	202	292,9(8)	172	7
···O(63) <sup>b</sup>	262	323,1(8)	124	
N(1')-H(1'A)···N(61) <sup>b</sup>	190	280,6(9)	168	1
···O(63) <sup>b</sup>	274	343,5(9)	133	
N(2)-H(2A)···N(11)	197	288,4(5)	171	9
···O(11)	275	335,6(5)	124	
N(3)-H(3A)···N(21)	193	283,9(5)	172	9
···O(21)	276	334,7(5)	123	
N(4)-H(4A)···N(31)	196	287,9(4)	174	3
···O(31)	269	331,2(4)	126	
N(5)-H(5A)···N(41)	198	286,7(4)	161	4
···O(43)	252	323,7(4)	135	
N(6)-H(6A)···N(51)	201	289,7(5)	161	3
···O(53)	254	326,4(5)	136	
N(1)-H(1B)···O(12)	207	281,8(8)	138	23
···O(14)	219	284,2(8)	127	
N(1')-H(1'B)···O(12)	202	288,6(8)	156	7
···O(14)	232	289,2(9)	120	
N(2)-H(2B)···O(22)	209	284,1(5)	138	18
···O(24)	217	285,3(5)	131	
N(3)-H(3B)···O(32)	207	283,3(4)	139	15
···O(34)	218	286,7(4)	131	
N(4)-H(4B)···O(44)	201	285,4(4)	151	11
···O(42)	234	292,6(4)	122	
N(5)-H(5B)···O(54)	197	281,0(4)	151	18
···O(52)	240	295,6(4)	119	
N(6)-H(6B)···O(64)	198	281,6(5)	151	11
···O(62)	233	292,0(5)	122	

<sup>a</sup> d[H] = Abstand des H-Atoms zur Ebene [D, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>]; <sup>b</sup> Symmetrieroberation: x + 1/2, y + 3/2, z + 1.

Tabelle 8. Nichtklassische Wasserstoffbrücken in der Kation-Anion-Kette von **3** (Angaben in pm bzw. °).

D-H···A	H···A	D···A	D-H···A
C(116)-H(116)···O(22)	254	356,1(5)	157
C(125)-H(125)···O(21)	236	320,8(5)	135
C(216)-H(216)···O(32)	250	351,6(5)	156
C(225)-H(225)···O(31)	242	318,8(5)	127
C(316)-H(316)···O(44)	250	350,9(5)	155
C(325)-H(325)···O(43)	246	327,5(5)	132
C(415)-H(415)···O(53)	261	336,6(5)	127
C(416)-H(416)···O(54)	234	331,4(4)	149
C(515)-H(515)···O(63)	253	331,0(6)	128
C(516)-H(516)···O(64)	244	340,4(5)	147
C(615)-H(615)···O(11) <sup>a</sup>	242	324,5(5)	133
C(616)-H(616)···O(12) <sup>a</sup>	245	340,1(5)	147

<sup>a</sup> Symmetrieroberation: x - 1/2, y - 3/2, z - 1.

die CH-Donoren zu verschiedenen Ringen des Anions, für n = 4, 5 und 6 zum gleichen Ring.

In der Kristallstruktur ordnen sich parallel gerichtete Ionenketten in einlagigen Schichten. Wegen der C-Zentrierung ergibt sich im Stapel eine Schichtfolge der Art A/B/A'/B'. Abbildung 12 zeigt im Vordergrund zwei Kettensegmente derjenigen Schicht A, in welcher das Stammhexamer (Abb. 3) enthalten ist, und dahinter zwei Kettensegmente der benachbarten Schicht B. Die darauf folgenden, nicht dargestellten Schichten A' und B' sind gegenüber A und B um (-a/2 + b/2) versetzt. Alle Schichten erstrecken sich parallel zur Fläche (201). Innerhalb der Schichten stehen die Ketten durch b-Translation miteinander in Beziehung. Die Ketten der Schichten A und A' sind in [132]-Richtung orientiert, die Schichten B und B' mit Orientierung der Ketten in [132]-Richtung sind relativ zu A und A' um 133,6° rotiert.

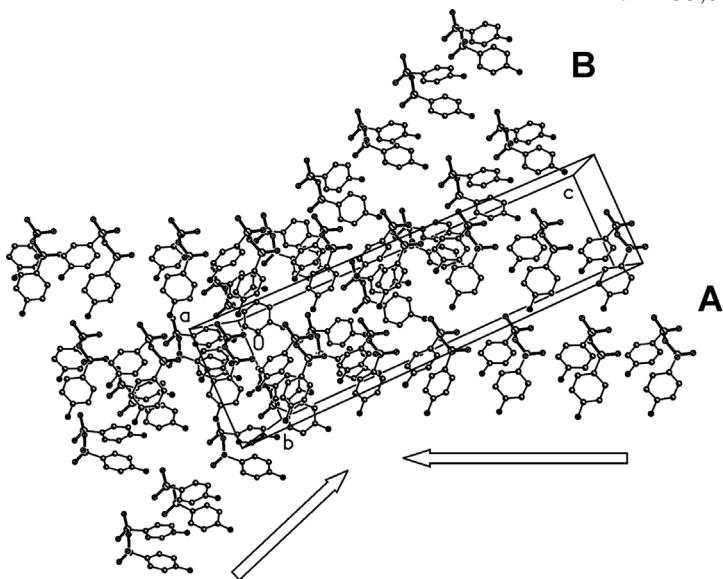


Abb. 12. Kristallstruktur von **3**: Senkrechter Blick auf zwei Schichten A und B aus Kation-Anion-Ketten. Zugunsten der Transparenz sind nur die Anionen (ohne H-Atome) dargestellt. In Richtung der Pfeile nimmt die Kennziffer der Formeleinheiten periodisch von n = 1 bis n = 6 zu.

D-H···A	H···A	D···A	D-H···A	Symmetrieroberung
a C(113)-H(113)···O(13)	227	323,9(5)	148	$x, y+1, z$
b C(213)-H(213)···O(23)	228	327,8(5)	153	wie a
c C(313)-H(313)···O(33)	238	336,5(5)	151	wie a
d C(123)-H(123)···O(14)	240	337,6(6)	149	$-x+3/2, y+1/2, -z+2$
e C(323)-H(323)···O(52)	254	351,9(5)	151	$-x+1, y+1, -z+1$
f C(512)-H(512)···O(33)	263	333,7(5)	123	$-x+1, y, -z+1$
g C(223)-H(223)···O(62)	248	345,4(6)	150	$-x+3/2, y+3/2, -z+1$
h C(412)-H(412)···O(41)	245	320,0(5)	125	$-x+3/2, y+1/2, -z+1$
i C(423)-H(423)···O(42)	261	353,6(5)	143	wie h
j C(515)-H(515)···F(12) <sup>a</sup>	244	342,2(6)	150	$-x+1, y-1, -z+1$
k C(215)-H(215)···F(41) <sup>a</sup>	263	360,8(5)	150	wie h
l C(415)-H(415)···F(22) <sup>a</sup>	239	333,9(5)	146	$-x+3/2, y-1/2, -z+1$
m C(615)-H(615)···F(61) <sup>a</sup>	253	346,9(6)	145	$-x+1, y, -z$

Tabelle 9. Auswahl nichtklassischer Wasserstoffbrücken zwischen Kation-Anion-Ketten in der Struktur von **3** (Angaben in pm bzw. °).

<sup>a</sup> Winkel H···F-C an F(12): 109°, an F(41): 176°, an F(22): 110°, an F(61): 102°.

Von den in Tabelle 9 aufgeführten Kontakten zwischen Anionen aus unterschiedlichen Ketten finden sich die nichtklassischen Wasserstoffbrücken C<sub>ar</sub>-H···O entweder im Schichtinneren (*a*, *b*, *c*) oder als Verknüpfung von Nachbarschichten (für die Donoren in Schicht A sind die Akzeptoren für *d*, *e* und *f* in Schicht B, für *g*, *h* und *i* in Schicht B'). Die Kontakte zu Fluoratomen verteilen sich auf die Zwischenschichtbereiche A/B (*j*) und A/B' (*k*, *l*, *m*). Inwiefern die positivierten Methylgruppen der Kationen als Donoren schwächer Wasserstoffbrücken wirken, konnte aus methodischen Gründen nicht ermittelt werden (s. Experimenteller Teil). Eine Reihe kurzer Abstände C<sub>me</sub>···O/F im Bereich von 300–350 pm deutet auf die Existenz derartiger Wechselwirkungen hin.

#### Schlussbemerkungen zur Oxophobie der C–F-Gruppen

In Kristallstrukturen mit FAH- oder FA<sup>−</sup>-Bausteinen [2] ist zu beobachten, dass kurze Fluor-Sauerstoff-Kontakte mit Abständen F···O unterhalb der van der Waals-Radiensumme  $R_F + R_O = 299$  pm generell vermieden werden. Hierin spiegelt sich das eingangs angesprochene Widerstreben des schwer polarisierbaren Fluoratoms, bindende Halogenbrücken zu Nukleophilen wie beispielsweise O=S-Gruppen auszubilden. In den Molekülpakungen führt diese „Oxophobie“ der C–F-Gruppen häufig zur Segregation der Fluoratome in ein- oder zweidimensionale Domänen, die durch Phenylringe wirksam gegen die N(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen abgeschirmt sind. In den Segregationsbereichen, unter Umständen aber auch bei deren Abwesenheit, können sehr kurze Fluor-Fluor- und/oder Fluor-Wasserstoff-Kontakte mit Abständen jeweils deutlich unterhalb der van der Waals-Grenze  $R_F + R_F = 294$  pm bzw.  $R_F + R_H = 257$  pm auftreten. Beispiele für eindimensionale

Segregation der Fluoratome finden sich in den Strukturen von reinem FAH [13c] und von FAH·H<sub>2</sub>O [9], für zweidimensionale Segregation in der Struktur von Ag[FA]-H<sub>2</sub>O [15].

Erwartungsgemäß machen sich die genannten Effekte auch in den Strukturen von **1**, **2** und **3** bemerkbar. Der Cokristall **1** ist übrigens ein weiterer Vertreter mit zweidimensionaler Segregation der Fluoratome (Abb. 5). In Tabelle 10 sind für **1** bis **3** die kürzesten Fluor-Sauerstoff- und Fluor-Fluor-Kontakte zusammengefasst. Alle Abstände F···O liegen oberhalb der van der Waals-Grenze. Das Gleiche gilt für die Abstände F···F mit Ausnahme eines relativ kurzen Kontakts von 285 pm in der Struktur von **2**. Sehr kurze Fluor-Wasserstoff-Kontakte finden sich bei **2** (Tabelle 6: *j*) und **3** (Tabelle 9: *j* und *l*), wobei im letzteren Fall daran zu erinnern ist, dass nur die aromatischen CH-Gruppen berücksichtigt sind.

Warum kristallisiert das chemisch triviale Salz **3**, im Gegensatz zu **1** und **2**, mit der niedrigen Symmetrie einer ( $Z' = 6$ )-Struktur? Auf den ersten Blick scheint es sich um eine kinetisch bedingte Form zu handeln, die abgefangen wurde, bevor die Bausteine ihre endgültigen Lagen erreicht hatten [7]. Dagegen spricht jedoch, dass die Kristalle von **3** unter genau den gleichen Langzeit-Bedingungen gewachsen sind wie die der isomorphen Salze **4–7** mit einwandfreier ( $Z' = 1$ )-Struktur. Wir halten es für zutreffender, die nicht perfekte Struktur von **3** darauf zurückzuführen, dass die Oxophobie der C–F-Gruppen den Anschluss dieses Salzes an die isomorphe Reihe verhindert. In den Packungen von **4–7** sind die Wasserstoffbrückenbasierten Kation-Anion-Ketten in der Weise parallel zueinander geordnet, dass senkrecht zu ihnen infinité Kopf-zu-Schwanz-Sequenzen von Anionen entstehen, wobei diese Bausteine im Fall der Halogenverbindungen **4–6** über Paare von Halogenbrücken C–

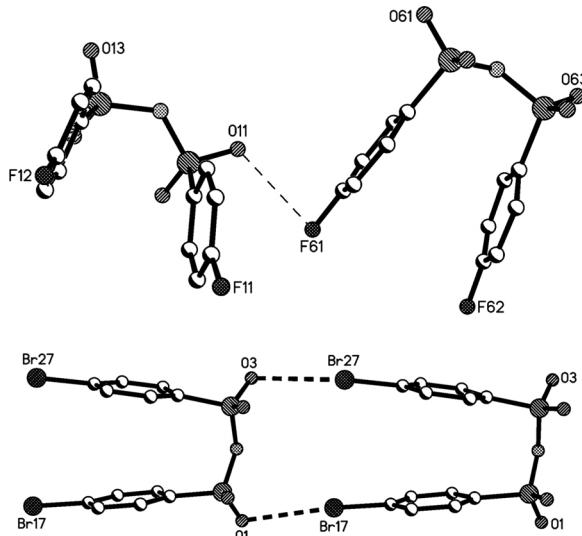


Abb. 13. Vergleich der Halogen-Sauerstoff-Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen von **3** und **5**. Oben: Isolierter van der Waals-Kontakt ( $F \cdots O$  306 pm,  $C-F \cdots O$  86°,  $F \cdots O-S$  109°). Unten (entnommen aus Lit. [8]): Kristallographische Repetiereinheit einer infiniten, Halogenbrücken-basierten Anionenkette ( $Br \cdots O$  311 und 315 pm,  $C-Br \cdots O$  174 und 168°,  $Br \cdots O-S$  108 und 106°). Man vergleiche die Abstände  $X \cdots O$  mit den Summen der van der Waals-Radien [14]:  $R_F + R_O = 299$  pm,  $R_{Br} + R_O = 337$  pm.

$X \cdots O=S$  ( $X = Cl, Br, I$ ) miteinander verknüpft sind (s. Abb. 13, unteres Bild). Beim Ersatz der *bindungsaktiven* Halogenatome durch *indifferente* Methylgruppen bleiben die Anion-Sequenzen unverändert erhalten. Im Gegensatz dazu weicht **3**, um *destabilisierenden* Fluor-Sauerstoff-Wechselwirkungen soweit wie möglich aus dem Weg zu gehen, auf den beobachteten ( $Z' = 6$ )-Strukturkompromiss aus. Dabei bleiben erstens die für **4–7** charakteristischen Ionenketten mit geringfügiger struktureller Abwandlung erhalten, zweitens wird den anisotropen Packungseffekten wie Maximierung der interionischen Coulomb-Anziehung und der Packungsdichte Genüge getan, und drittens – darauf kommt es an – werden nur 25 statt 100 % der Fluoratome in die unmittelbare Nähe von Sauerstoffatomen gezwungen. Einer dieser Kontakte ist im oberen Teil von Abbildung 13 dargestellt, die beiden anderen (Tabelle 10) haben ähnliche Abstands- und Winkelparameter.

Es lohnt sich, in diesem Zusammenhang einen vergleichenden Blick auf die Cokristalle von Di(4-X-benzolsulfonyl)aminen mit Tetramethylharnstoff [5] zu werfen. Bei Vorgabe der zu cokristallisierenden Komponenten im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 bilden

Tabelle 10. Die kürzesten intermolekularen Fluor-Sauerstoff- und Fluor-Fluor-Abstände in den Strukturen von **1–3** (Angaben in pm).

Nr.	$F \cdots O/F$	Abstand <sup>a</sup>	Symmetrieeoperation
<b>1</b>	$F(2) \cdots O(1)$	313,5(2)	$x - 1, y, z$
	$F(1) \cdots F(1)$	401,4(3)	$-x, -y + 1, -z + 1$
<b>2</b>	$F(3) \cdots O(4)$	307,3(2)	$-x + 1, y + 1/2, -z$
	$F(1) \cdots F(2)$	284,7(2)	$-x, y + 1/2, -z$
<b>3</b>	$F(1) \cdots F(4)$	314,2(2)	$-x + 1, y - 1/2, -z + 1$
	$F(41) \cdots O(31)$	308,2(4)	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1$
	$F(51) \cdots O(21)$	303,9(4)	$-x + 1, y - 1, -z + 1$
	$F(61) \cdots O(11)$	305,7(4)	$-x + 3/2, y - 3/2, -z + 1$
	$F(12) \cdots F(51)$	361,1(5)	$-x + 1, y + 1, -z + 1$
	$F(22) \cdots F(41)$	343,3(4)	$-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1$
	$F(32) \cdots F(32)$	331,2(6)	$-x + 1, y, -z + 1$

<sup>a</sup> Summen der konventionellen van der Waals-Radien [14]:  $R_F + R_O = 299$  pm,  $R_{Br} + R_O = 294$  pm.

die Verbindungen mit  $X = Cl, Br, I$  eine isomorphe Reihe von (1/1)-Addukten  $XAH \cdot TMU$ , die Fluorverbindung hingegen das (2/1)-Addukt  $(FAH)_2 \cdot TMU$ . Die Strukturen der Ersteren sind von Halogenbrücken  $C-X \cdots O=S$  geprägt, während die Packung des Letzteren völlig frei von kurzen Kontaktan  $F \cdots O$  ist. Die vier Cokristalle haben ( $Z' = 1$ )-Strukturen. Da bei der Kristallisation der ionischen Verbindung **3** ein Abweichen von (1/1)-Zusammensetzung ausgeschlossen ist, wählt das System den weniger eleganten Ausweg einer ( $Z' > 1$ )-Struktur.

## Experimenteller Teil

### Bildung der Kristalle

#### Cokristall 1

Eine Suspension von 0,17 g (0,5 mmol) FAH [16] in 5 mL Dichlormethan wurde mit 0,05 g (0,5 mmol) TrMU 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 Solvenzien überschichtet. Die verschlossenen Röhrchen wurden einige Tage bei 4 °C aufbewahrt und dann nach diffraktionstauglichen Einkristallen abgesucht. Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall entstand mit Petrolether als Überschichtungsmittel.

#### Salz-Cokristall 2

Ein diffraktionstauglicher Kristall fand sich als Nebenbestandteil bei der Kristallisation von **1** aus Dichlormethan mit Petrolether als Überschichtungsmittel.

### Salz 3

Darstellung durch Metathese von Ag[FA] [16] mit  $[Me_2NH_2]Cl$  und Kristallisation aus Acetonitril mit Diethylether als Überschichtungsmittel (Einzelheiten in Lit. [8]).

### 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 monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung auf einem Diffraktometer des Typs Bruker SMART 1000 CCD. Für **1** wurde eine Absorptionskorrektur nach der Multiscan-Methode (SADABS) durchgeführt. Die Strukturen wurden anisotrop gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-97 [17]). Die NH-Wasserstoffatome wurden bei **1** frei verfeinert, bei **2** ebenfalls frei ausgenommen H(1) mit Abstandsrestraint (DFIX), bei **3** geometrisch fixiert [ $d(N-H) = 92$  pm] mit Riding-Modell. An Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen. Viele Methyl-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen eindeutig identifiziert. Ausnahmen, die bei der Suche nach kurzen intermolekularen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt wurden, waren die H-Atome an C(4) von **2** sowie alle Methyl-Wasserstoffatome von **3**; im letz-

teren Fall wurden sämtliche Methylgruppen als ideal gestaffelt mit Riding-Modell verfeinert. Für die explizit erwähnten Kontakte mit CH-Gruppen wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normiert [18].

### Besondere Aspekte

**2** und **3** kristallisieren zufällig in Sohncke-Raumgruppen [19]. Der Kristall von **3** wurde als pseudomoeroedrischer Zwilling interpretiert (Zwillingsmatrix –1 0 0 / 0 –1 0 / 1 0 1). In einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe gibt es dann theoretisch vier Zwillingskomponenten: (I) Hauptkomponente, (II) Nebenkomponente um die Zwillingsmatrix gedreht, (III) invertierte Form von (I) und (IV) invertierte Form von (II). Die Besetzungen von (II) bis (IV) verfeinerten auf 0,00(2), 0,01(2) sowie 0,46(2). Darüber hinaus war das Kation mit Stickstoffatom N(1) über zwei Lagen mit relativen Besetzungen von 0,53(2) bzw. 0,47(2) ungeordnet; beide Komponenten wurden isotrop mit Ähnlichkeitsrestraints (SAME) verfeinert.

CCDC 841687 (für **1**), 841688 (**2**) und 841689 (**3**) 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

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

- 
- [1] CXCI. Mitt.: C. Wölper, N. Anwar, N. Gulzar, P. G. Jones, A. Blaschette, *Acta Crystallogr.* **2011**, C67, o249 – o254.
  - [2] P. G. Jones, A. Blaschette, et al., zahlreiche Veröffentlichungen in der Reihe „Polysulfonylamine“.
  - [3] C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, K. Chulvi Iborra, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 1363 – 1371; dort Verweise auf frühere Berichte zur Cokristallisation von Di(organosulfonyl)aminen mit N-Methylharnstoffen.
  - [4] Zu Halogenbrücken s. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6206 – 6220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114 – 6127, und dort zit. Literatur.
  - [5] a) T. Hamann, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1152 – 1164; b) E.-M. Zerbe, S. Roca Piñol, T. Hamann, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2008**, 63b, 1276 – 1290.
  - [6] Beispiele für Salz-Cokristalle: a) R. Thaimattam, M. Szafran, Z. Dega-Szafran, M. Jaskolski, *Acta Crystallogr.* **2008**, B64, 483 – 490; b) H. Małuszyńska, P. Czarnecki, Z. Fojud, J. Wąsicki, *Acta Crystallogr.* **2008**, B64, 567 – 572.
  - [7] Auswahl neuerer Veröffentlichungen zum ( $Z' > 1$ )-Phänomen: a) J. W. Steed, *Cryst. Eng. Commun.* **2003**, 5, 169 – 179; b) D. Das, R. Banerjee, R. Mondal, J. A. K. Howard, R. Boese, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2006**, 555 – 557; c) K. M. Anderson, K. Afarin-kia, H. -W. Yu, A. E. Goeta, J. W. Steed, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2109 – 2113; d) K. M. Anderson, A. E. Goeta, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **2006**, 2138 – 2140 (Nachtrag: 2722); e) G. R. Desiraju, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, 9, 91 – 92; f) K. M. Anderson, J. W. Steed, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, 9, 328 – 330; g) N. J. Babu, A. Nangia, *Cryst. Eng. Commun.* **2007**, 9, 980 – 983; h) A. Gavezzotti, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, 10, 389 – 398; i) Y. V. Nelyubina, I. L. Dalinger, K. A. Lyssenko, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2944 – 2946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2892 – 2894.
  - [8] C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 1258 – 1266.
  - [9] Bildung von FAH·H<sub>2</sub>O im Verlauf der FAH-Synthese sowie Kristallstruktur dieses Hydrats: C. Wölper, M. Kandula, T. Graumann, S. Hartwig, E. Blume, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**,

- 634, 519–528. Zur Kristallstruktur von reinem FAH s. Lit. [13c].
- [10] Cambridge Structural Database (CSD): Vgl. F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388. Gesucht wurde in der CSD-Version 5.32 von 2011.
- [11] a) R. H. Blessing, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2776–2783; b) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [12] Einzelheiten zur Konfiguration und zur konformativen Flexibilität von  $(\text{CSO}_2)_2\text{N}$ -Gerüsten in Kristallstrukturen: a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720–727; b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2388–2398; c) 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] Zur Kontroverse um die Existenz stabilisierender Wasserstoffbrücken des Typs C–H···F–C siehe folgende Veröffentlichungen und die dort angeführten Literaturverweise: a) E. D’Oria, J. J. Novoa, *Cryst. Eng. Commun.* **2008**, *10*, 423–436; b) G. Asensio, M. Medio-Simon, P. Alemán, C. Ramírez de Arellano, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2769–2778; c) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 645–658; d) E.-M. Zerbe, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 125–138; e) G. Haufe, T. C. Rosen, O. G. J. Meyer, R. Fröhlich, K. Rissanen, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 189–198.
- [14] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [15] O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2399–2408.
- [16] Darstellung: A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Nägeke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 912–922, und dort zit. Literatur.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [18] F. H. Allen, I. J. Bruno, *Acta Crystallogr.* **2010**, *B66*, 380–386.
- [19] H. D. Flack, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 905–921.