Polysulfonylamine, CLXVII [1]. Wasserstoffbrücken in kristallinen Onium-dimesylamiden: Ein robustes Dreipunktmuster als Bestandteil eines 2D-, eines zweifach verwobenen 2D- und eines 3D-Wasserstoffbrücken-Netzwerks

Polysulfonylamines, CLXVII [1]. Hydrogen Bonding in Crystalline Onium Dimesylamides: A Robust Three-Point Pattern Integrated into a 2D, a Twofold Interwoven 2D, or a 3D Hydrogen-Bond Network

Karna Wijaya, Oliver Moers, Armand Blaschette und Peter G. Jones

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette oder Prof. Dr. P. G. Jones. Fax: +49(0)5313915387. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **59b,** 17 – 26 (2004); eingegangen am 25. November 2003

As an exercise in crystal engineering, preparations and low-temperature X-ray structures are reported for three ionic solids of general formula $BH^+(\underline{M}eSO_2)_2N^-$, where BH^+ is 2,4,6-triaminopyrimidinium (compound **1**, triclinic, space group $P1$, $Z = 2$), 2,6-diaminopyridinium (**2**, monoclinic, $C2/c$, $Z = 8$), or 2,4-diaminopyrimidin-6(1*H*)-on-3-ium (**3**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$). As a common feature, the onium cations in question exhibit a trifunctional hydrogen-bond donor sequence H-N-C-N(H)-C-N-H that is complementary to a W-shaped O-S-N-S-O fragment of the anion. Consequently, each structure displays a [DDD:AAA] three-point hydrogen-bond pattern formed by two lateral N-H···O bonds and a central N-H···N interaction. This grouping is integrated as a robust supramolecular synthon into two-dimensional (**1**, **2**) or three-dimensional (**3**) hydrogen-bond networks, in which all good donors and all good acceptors are involved (excepting one S=O group in **2**). In structure **1**, the approximately planar cation-anion layers are perfect mosaics composed of 6-membered pyrimidine heterocycles and seven crystallographically independent types of 8-, 10-, 12- or 24-membered rings based upon hydrogen bonding. In contrast, the corresponding layers in structure **2** are marred by large 40-membered voids; in order to achieve dense packing, the imperfect layers adopt a strongly corrugated shape and interpenetrate to form twofold interwoven and nearly planar double-layers. Each structure features close C-H···O contacts consistent with weak hydrogen bonding; in the layer structures **1** and **2**, some of these interactions serve as links between adjacent or interwoven layers.

Key words: Di(methanesulfonyl)amide, Nitrogen Heterocycles, Supramolecular Synthon, Three-Point Hydrogen-Bond Pattern, Twofold Interwoven 2D Network

Einleitung

Cyclische Muster von starken intermolekularen oder interionischen Wasserstoffbrücken haben oft eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit [2] und stellen deswegen eine bedeutende Klasse robuster supramolekularer Synthone [3] dar. Als Beitrag zu dieser Thematik wurde im hiesigen Laboratorium gefunden, dass das Dimesylamid-Ion, $(MeSO_2)_2N^-$, bei Kombination mit komplementären, vorzugsweise organischen Kationen zu Kristallstrukturen mit neuartigen cyclischen Synthonen führt. Bei dem in Rede stehenden Anion handelt es sich um eine redoxstabile und protolyseresistente Spezies von geringer Basizität ($pK_a = 0,9$ relativ zu Wasser [4]), die leicht zugänglich ist [5] und fünf potentielle Wasserstoffbrückenakzeptoren in verlässlicher geometrischer Anordnung [6, 7] bereithält. Weitgehend unabhängig von der Natur des Gegenions bewahrt die Festkörper-Konformation des Bausteins nichtkristallographische, seltener kristallographische C_2-Symmetrie mit zwei antiperiplanar (ap) und zwei synclinal (sc) orientierten Sauerstoffatomen und einem sp^2-hybridisierten Stickstoffatom (Winkel S-N-S *ca.* 120°). Die damit verbundene W-Geometrie der trifunktionellen Akzeptorsequenz O(ap)-S-N-S-O(ap) schafft ideale Vorausset-

0932–0776 / 04 / 0100–0017 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

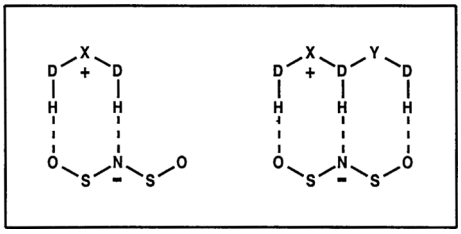


Abb. 1. Aufbau eines monocyclischen und eines bicyclischen $R_2^2(8)$-Wasserstoffbrückenmusters mit der W-förmigen Akzeptorsequenz des Dimesylamid-Ions.

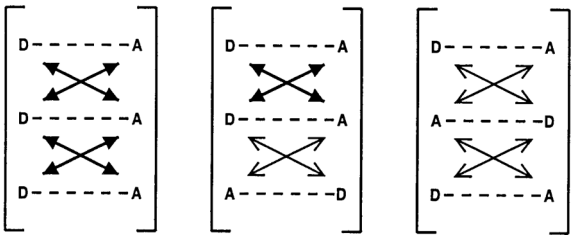


Abb. 2. Dimere aus linearen Anordnungen von drei Wasserstoffbrücken-Bindungszentren. Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien, anziehende Sekundärwechselwirkungen durch dicke Doppelpfeile, abstoßende Sekundärwechselwirkungen durch dünne Doppelpfeile gekennzeichnet.

zungen für den Aufbau monocyclischer oder bicyclischer $R_2^2(8)$-Muster [8] mit antidromer Anordnung der H-Brücken in den Ringen (Abb. 1). Zur Konstruktion des einfachen Achtrings (Zweipunktmuster) bzw. des doppelten Achtrings (Dreipunktmuster) benötigt man Kationen, die Donorsequenzen der Art H-D-X-D-H oder H-D-X-D(H)-Y-D-H mit geometrischer Komplementarität zum Anion aufweisen; die Komplementarität ist gegeben, wenn alle Fragmente H-D-(X/Y)-D *syn*-konfiguriert sind. Entsprechende Zweipunktmuster haben wir mit der Brückenkombination N-H···O/N-H···N in zwölf planmäßig synthetisierten Onium-dimesylamiden [9], mit der Kombination O-H···O/O-H···N in einer isotypen Reihe von sechs Tetraaquometall(II)-dimesylamiden [10], mit O-H···O/N-H···N in zwei Uronium-dimesylamiden [11] beobachtet.

Nachdem die hohe Bildungswahrscheinlichkeit des Zweipunktmusters unter Beweis gestellt war, lag es nahe, die Realisierbarkeit des analogen Dreipunktmusters zu prüfen, dies um so mehr, als Wasserstoffbrücken zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wegen ihrer herausragenden Stärke [12] zunehmendes Interesse bei Kristalldesignüberlegungen finden [13]. Günstig erschien außerdem, dass Dreipunktmuster auf drei verschiedene Weisen aus linearen Anordnungen von Donoren und Akzeptoren zusammengefügt werden können (Abb. 2), und dass das hier anvisierte Muster dem Typ [DDD:AAA] angehört, in welchem die diagonal gerichteten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen partiell positiv geladenen Donorzentren und partiell negativ geladenen Akzeptorzentren [14] ausschließlich attraktiver Natur sind und möglicherweise einen zusätzlichen Beitrag zur Stabilität und Bildungswahrscheinlichkeit des Musters liefern.

Zunächst haben wir an Hand von sechs Modellsubstanzen mit NH_2-substituierten Pyridinium-, Pyrimidinium- oder 1,3,5-Triazinium-Kationen die auf der Brückenkombination N-H···O/N-H···N/N-H···O beruhende Variante des Dreipunktmusters zu erzeugen versucht und dabei eine Trefferquote von 4:6 erzielt [15]. Um die Robustheit des Musters zu sondieren, wurden Kationen mit überschüssigem Wasserstoffbrückenpotential gewählt, so dass Brückensysteme höherer Dimensionalität zu erwarten waren, innerhalb derer sich das nulldimensionale Zielmuster durchzusetzen hatte. Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sind ein Pyridinium- und zwei Pyrimidinium-dimesylamide mit gut ausgeprägtem Doppelachtring-Muster als Bestandteil zwei- oder dreidimensionaler Wasserstoffbrücken-Netzwerke. Über drei 1,3,5-Triazinium-Salze – einen glatten Treffer, einen Beinahetreffer und eine überraschende Fehlkonstruktion – wird demnächst berichtet.

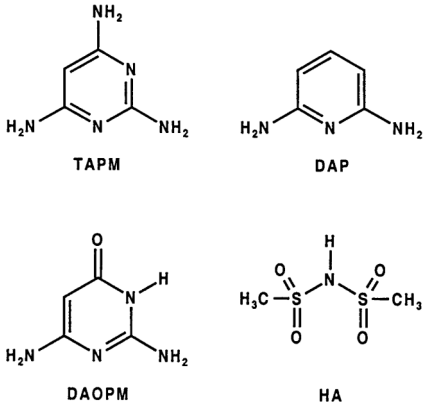
Ergebnisse und Diskussion

Erzeugung und Charakterisierung des Dreipunktmusters

Die zur Darstellung der Modellsubstanzen verwendeten Moleküle sind in Schema 1 aufgeführt. Durch Protontransferreaktionen der Basen 2,4,6-Triaminopyrimidin, 2,6-Diaminopyridin bzw. 2,4-Diaminopyrimidin-6(1*H*)-on mit äquimolaren Mengen der starken Stickstoffsäure Dimesylamin entstanden die ionischen Verbindungen $[TAPMH]^+A^-$ (**1**), $[DAPH]^+A^-$ (**2**) und $[DAOPMH]^+A^-$ (**3**). Nach Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen bei −130 °C kristallisiert **1** triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, **2** monoklin in $C2/c$, **3** monoklin in $P2_1/c$ (alle Strukturen zentrosymmetrisch). Die asymmetrischen Einheiten, erkennbar in den Abbn. 3, 6 und 9, enthalten jeweils ein

Tab. 1. Ausgewählte Strukturdaten der Anionen in **1 – 3** (Angaben in pm oder °).

Parameter	**1**	**2**	**3**
O(1)-S(1)	144,7(1)	144,2(2)	145,1(2)
O(3)-S(2)	144,5(1)	144,0(2)	144,8(2)
S(1)-N(1)	160,0(2)	160,0(2)	160,3(2)
S(2)-N(1)	160,3(2)	160,0(2)	160,2(2)
O(1)···N(1)	243,2(2)	241,8(3)	241,5(2)
O(3)···N(1)	242,2(2)	241,8(3)	241,7(2)
O(1)-S(1)-N(1)	105,8(1)	105,1(1)	104,4(1)
O(3)-S(2)-N(1)	105,2(1)	105,3(1)	104,7(1)
S(1)-N(1)-S(2)	119,6(1)	120,8(1)	121,3(1)
O(1)···N(1)···O(3)	170,6(1)	168,2(1)	168,0(1)
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	171,9(1)	156,9(2)	171,8(1)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	44,7(1)	28,5(2)	44,9(2)
C(1)-S(1)-N(1)-S(2)	−73,5(1)	−89,9(2)	−74,8(2)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	174,9(1)	171,7(1)	175,1(1)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	48,4(1)	44,8(2)	47,9(2)
C(2)-S(2)-N(1)-S(1)	−71,2(1)	−74,7(2)	−70,4(2)
$\Delta\tau_{SN}$	3,0	15,4	3,6
O(1)-S(1)···S(2)-O(3)	−18,1(1)	−41,7(2)	−17,5(1)
C(1)-S(1)···S(2)-C(2)	−131,2(1)	−149,8(2)	132,1(1)



Schema 1.

Kation-Anion-Paar, das von den drei Wasserstoffbrücken des erwarteten Doppelachtring-Musters zusammengehalten wird. Die Strukturdaten in den Tabn. 1 und 2 veranschaulichen die ausgezeichnete Komplementarität der Bausteine.

Die Konformationspersistenz des Anions, eine notwendige Bedingung für die Wiederholung des Musters in Strukturen mit unterschiedlichen Kationen, geht aus den Torsionswinkeln O-S-N-S und C-S-N-S in Tab. 1 hervor. Als Maß für die Abweichung von idealer C_2-Symmetrie – geringfügig bei **1** und **3**, etwas deutlicher bei **2** – ist die mittlere Differenz $\Delta\tau_{SN}$ zwischen absoluten Torsionsbeträgen um die S-N-Bindungen angegeben. Entsprechend der zweizähligen Symmetrie befinden sich die Methylgruppen jeweils auf unterschiedlichen Seiten des S-N-S-Dreiecks (Pseudotorsion C-S···S-C anti-

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten der Kationen in **1 – 3** (Angaben in pm oder °).

Parameter[a]	**1**	**2**	**3**
N(3)-C(3)	133,3(2)	134,1(3)	133,6(3)
N(4)-C(*n*)	133,1(2)	135,0(4)	130,7(3)
N(2)-C(3)	137,1(2)	135,5(3)	137,8(3)
N(2)-C(*n*)	137,8(2)	136,5(3)	134,6(3)
N(3)···N(2)	230,5(2)	229,9(3)	230,7(3)
N(4)···N(2)	231,7(2)	230,7(3)	230,1(2)
N(3)-C(3)-N(2)	117,0(2)	117,0(2)	116,4(2)
N(4)-C(*n*)-N(2)	117,5(2)	116,3(2)	120,3(2)
C(3)-N(2)-C(*n*)	120,3(1)	124,1(2)	122,1(2)
H(02)-N(3)-C(3)	121(2)	121(2)	118(2)
H(04)-N(4)-C(*n*)	120(2)	116(2)	120(2)
H(01)-N(2)-C(3)	119(1)	119(2)	119(2)
H(01)-N(2)-C(*n*)	120(1)	117(2)	119(2)
N(3)···N(2)···N(4)	178,0(1)	172,8(1)	175,3(1)
N(3)-C(3)-N(2)-C(*n*)	178,9(2)	179,6(2)	178,3(2)
N(4)-C(*n*)-N(2)-C(3)	179,3(2)	−178,6(2)	−173,8(2)
N(3)-C(3)···C(*n*)-N(4)	−3,1(4)	1,5(5)	7,9(5)

[a] **1** und **3**: $n = 6$; **2**: $n = 7$.

Tab. 3. Zur Geometrie des Doppelachtring-Musters in **1 – 3**: Abstände der D- und A-Atome von der mittleren [DDD:AAA]-Ebene [Angaben in pm, d = mittlerer Abstand (rms)].

Atom	**1**	**2**	**3**
N(3)	4,5(1)	66,3(2)	76,9(1)
N(2)	−0,4(1)	0,4(2)	−5,6(1)
N(4)	−4,7(1)	−73,7(2)	−72,0(1)
O(1)	−0,2(1)	−61,5(2)	−71,6(1)
N(1)	−7,9(1)	−4,5(2)	2,9(1)
O(3)	8,7(1)	73,0(2)	69,5(1)
d	5,5	56,2	59,3

Tab. 4. Akzeptordirektionalitäten im Doppelachtring-Muster von **1 – 3** (Angaben in °).

Winkel	**1**	**2**	**3**
H(02)···O(1)-S(1)	116(1)	108(1)	115(1)
H(04)···O(3)-S(2)	132(1)	134(1)	115(1)
H(01)···N(1)-S(1)	123(1)	133(1)	115(1)
H(01)···N(1)-S(2)	112(1)	106(1)	124(1)

clinal). Die zur Bildung eines Dreipunkt-Wasserstoffbrückenmusters erforderliche Linearität des [AAA]-Systems ist mit (O···N···O)-Winkeln von *ca.* 170° hinreichend erfüllt. Aus den Bindungslängen und -winkeln der W-förmigen Akzeptorsequenz resultieren für das [AAA]-System (O···N)-Abstände von *ca.* 140 pm. Um der Komplementarität zu genügen, müssen in den Kationen die Abstände D···D ähnliche Werte aufweisen wie die Abstände A···A des Anions. Für die betreffenden Sequenzen in **1 – 3** (Tab. 2) werden N-C-Bindungslängen von 130 – 138 pm beobachtet, entsprechend einem starken partiellen Doppelbindungscharakter, sp^2-hybridisierten N- und C-Atomen

Tab. 5. Starke Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1 – 3** (Angaben in pm oder °, Symmetrieoperatoren in Tab. 7).

Nr.	D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
1/1	N(2)-H(01)···N(1)	87(2)	220(2)	306,5(2)	169(2)
1/2	N(3)-H(02)···O(1)	85(1)	211(2)	293,0(2)	163(2)
1/3	N(4)-H(04)···O(3)	84(2)	198(2)	281,6(2)	178(2)
1/4	N(3)-H(03)···O(1^{i})	85(2)	232(2)	308,6(2)	150(2)
1/5	N(4)-H(05)···O(4^{ii})	85(2)	215(2)	297,7(3)	165(2)
1/6	N(5)-H(06)···N(6^{iii})	83(2)	219(2)	301,6(2)	172(2)
1/7	N(5)-H(07)···O(2^{iv})	83(2)	221(2)	298,3(2)	156(2)
2/1	N(2)-H(01)···N(1)	79(3)	221(3)	297,1(3)	163(2)
2/2	N(3)-H(02)···O(1)	84(2)	224(2)	304,8(3)	164(3)
2/3	N(4)-H(04)···O(3)	82(2)	210(2)	287,9(3)	158(3)
2/4	N(3)-H(03)···O(1^{i})	83(2)	206(2)	288,7(3)	169(3)
2/5	N(4)-H(05)···O(4^{ii})	81(2)	208(2)	287,5(3)	167(3)
3/1	N(2)-H(01)···N(1)	79(3)	206(3)	284,9(3)	173(3)
3/2	N(3)-H(02)···O(1)	83(2)	218(2)	296,8(3)	158(3)
3/3	N(4)-H(04)···O(3)	80(2)	212(2)	291,2(3)	170(3)
3/4	N(5)-H(06)···O(5^{i})	83(3)	191(3)	273,8(2)	174(3)
3/5a	N(3)-H(03)···O(2^{ii})[a]	84(2)	240(2)	313,5(2)	147(3)
3/5b	N(3)-H(03)···O(4^{iii})[a]	84(2)	251(3)	310,2(2)	128(2)
3/6	N(4)-H(05)···O(1^{iv})[b]	80(2)	217(3)	282,0(2)	139(3)

[a] Komponenten einer Dreizentrenbrücke, Winkelsumme an H(03): 359°; [b] stark gewinkelt, aber nicht Komponente einer Dreizentrenbrücke.

sowie Bindungswinkeln N-C-N und C-N-C von etwa 120°. Auf diese Weise kommt es zu Abständen D···D, die ungefähr 130 pm betragen und sich nur geringfügig von den Abständen A···A des Anions unterscheiden. Außerdem ist mit Winkeln D···D···D > 172° die annähernde Linearität der [DDD]-Systeme und mit Winkeln H-N-C von *ca.* 120° eine optimale Ausrichtung der H-Atome im Dreipunktmuster gewährleistet.

Die von Fall zu Fall variierenden Packungskräfte, insbesondere die spezifischen Ansprüche der mehr als nulldimensionalen Wasserstoffbrücken-Netzwerke, bewirken erhebliche Unterschiede in den Orientierungen der [DDD]- relativ zu den [AAA]-Systemen, so dass mehr oder weniger stark gewellte Dreipunktmuster entstehen. Offensichtlich sind aber die H-Brücken hinreichend flexibel, um diesen Störeffekt abzufangen und die Robustheit des Musters sicherzustellen. Wie die Angaben in Tab. 3 zeigen, sind im Ionenpaar von **1** die D- und A-Atome nahezu koplanar, während in **2** und **3** die [DDD]- gegenüber den [AAA]-Systemen eine erhebliche Verdrillung um die Achse N(2)···N(1) aufweisen.

Bei den Wasserstoffbrücken N-H···O und N-H···N in den Dreipunktmustern handelt es sich ausnahmslos um unsymmetrische und mäßig bis kaum gewinkelte Zweizentrenbrücken [16, 17]. Die bei freier Verfeinerung der H-Lagen ermittelten Abstände und Winkel streuen innerhalb normaler Bereiche (D-H 79 – 87 pm, H···A 198 – 224 pm, D···A 282 – 306 pm, D-H···A 158 – 178°; Einzelwerte in Tab. 5 unter den Nummern **1**/1-**1**/3, **2**/1-**2**/3 bzw. **3**/1-**3**/3), die Direktionalitäten H···A-S liegen in der Nähe von 120° (Tab. 4) und somit im Vorzugsbereich für sp^2-hybridisierte Akzeptoratome [18].

Tab. 6. Schwache Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1 – 3** (Angaben in pm oder °, C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert, Symmetrieoperatoren in Tab. 7).

Nr.	D-H···A	H···A	D···A	D-H···A
1/a	C(5)-H(5)···O(2^{iv})	267	340,1(3)	124
1/b	C(2)-H(2A)···O(2^{v})	278	371,8(3)	146
1/c	C(2)-H(2B)···O(4^{v})	264	338,8(3)	126
1/d	C(1)-H(1C)···O(3^{vi})	225	319,5(3)	145
1/e	C(2)-H(2C)···N(6^{vii})	248	343,1(3)	147
2/a	C(6)-H(6)···O(4^{ii})	265	341,5(4)	127
2/b	C(4)-H(4)···O(2^{iii})	242	371,7(4)	153
2/c	C(5)-H(5)···O(3^{iv})	259	322,1(3)	116
2/d	C(1)-H(1C)···O(2^{v})	272	373,1(3)	156
2/e	C(2)-H(2A)···O(1^{vi})	267	366,3(4)	152
3/a	C(4)-H(4)···O(2^{ii})	248	334,8(3)	136
3/b	C(1)-H(1C)···O(5^{v})	246	342,9(3)	149
3/c	C(2)-H(2A)···O(4^{vi})	256	357,5(3)	156
3/d	C(2)-H(2B)···O(4^{vii})	224	330,8(3)	171

Starke und schwache Wasserstoffbrücken: Überblick

Die in den Strukturen **1 – 3** identifizierten starken Wasserstoffbrücken [16, 17] sind in Tab. 5, die schwachen Wasserstoffbrücken [19] in Tab. 6, die zugehörigen Symmetrieoperatoren in Tab. 7 zusammengefasst. Als Donoren für schwache H-Brücken treten sowohl H-C(sp^2)-Ringglieder der Kationen als auch H-C(sp^3)-Fragmente aus den Methylgruppen des Anions in Erscheinung. Zwar gelten Methylgruppen, entsprechend der Abfolge H-C(sp^1) > H-C(sp^2) > H-C(sp^3) [20a], im allgemeinen als extrem schwache Donoren, jedoch sind im Dimesylamid-Ion die Methyl-

Tab. 7. Symmetrieoperatoren für **1**–**3**.

Nr.	**1**	**2**	**3**
(i)	$-x, -y+1, -z+1$	$-x+1, -y, -z+1$	$-x-1, -y+1, -z+1$
(ii)	$-x+2, -y, -z+1$	$x, -y+1, z+0,5$	$x, -y+1,5, z+0,5$
(iii)	$-x+1, -y+1, -z$	$x, -y, z+0,5$	$-x+1, y+0,5, -z+0,5$
(iv)	$x+1, y, z-1$	$-x+1,5, -y+0,5, -z+2$	$-x, y-0,5, -z+0,5$
(v)	$-x+1, -y, -z+2$	$-x+1, y, -z+0,5$	$x+1, -y+1,5, z-0,5$
(vi)	$x-1, y, z$	$x+0,5, -y+0,5, z+0,5$	$-x+1, -y+1, -z$
(vii)	$-x+1, -y+1, -z+1$		$x-1, y, z$

wasserstoffatome durch den –I-Effekt der $(SO_2)_2N^-$-Gruppe so stark positiviert („aktiviert“ [20a]), dass in Ionenpackungen mit diesem Baustein nahezu regelmäßig kurze bis sehr kurze interionische Kontakte des Typs CH_2-H···O=S auftreten [21]. Obwohl die vorliegenden Strukturen in erster Linie von starken H-Brücken geprägt sind, kommt in den Schichtstrukturen **1** und **2** einzelnen schwachen H-Brücken insofern eine erkennbar eigenständige Rolle zu, als sie zur Verknüpfung benachbarter oder miteinander verwobener Kation-Anion-Schichten dienen (s. unten).

Die Strukturen folgen der generellen Regel, dass in Kristallen alle guten Donoren und Akzeptoren Wasserstoffbrücken eingehen, soweit es das numerische Verhältnis D-H/A und die lokale Verteilung der Zentren erlauben [22]. Summarisch ergibt sich die folgende Bilanz: Alle NH-Donoren, seien sie Ringglieder der Kationen oder Bestandteile von NH_2-Substituenten, bilden Wasserstoffbrücken N-H···O/N. Mit Ausnahme des Atoms O(2) in **2** nehmen alle guten Akzeptoren an starken H-Brücken teil; das gilt sowohl für die N- und O-Atome des Anions wie für das nichtprotonierte N-Ringatom in **1** und das Carbonyl-Sauerstoffatom im Kation von **3**. Als Donoren schwacher H-Brücken agieren sämtliche H-C(sp^2)-Gruppen (je eine in **1** und **3**, drei in **2**) sowie aus den sechs unabhängigen Methylgruppen viermal ein, einmal zwei und einmal drei H-C(sp^3)-Fragmente. Da in jeder Struktur den potentiellen Akzeptoren ein Überangebot an NH- und CH-Donoren gegenübersteht, beteiligen sich manche Akzeptoren an zwei oder gar drei H-Brücken [20b]. Ebenfalls bemerkenswert ist, dass im gesamten Kollektiv starker und schwacher H-Brücken nur eine Mehrzentrenbrücke auftritt (Nr. **3**/5 in Tab. 5); abgesehen von dieser Ausnahme handelt es sich bei allen (N-H···O/N)-Wechselwirkungen um unsymmetrische Zweizentrenbrücken des sogenannten mittelstarken Typs [23].

*Kristallstruktur von [TAPMH]$^+$A$^-$ (**1**)*

Unter den drei Strukturen zeichnet sich **1** durch den höchsten Grad an chemischer und geometrischer Komplementarität zwischen Kation und Anion aus. Die sieben starken Wasserstoffbrücken (Tab. 5) erzeugen eine wohlorganisierte, von vier unabhängigen Symmetriezentren beherrschte Kation-Anion-Schicht. Im Gegensatz zu **2** (s. unten) sind die Schichten hier nur geringfügig gewellt, sie haben ein schmales Querschnittprofil und ergeben durch einfache Stapelung eine Packung mit guter Raumerfüllung. Von den schwachen Wasserstoffbrücken (Tab. 6) treten die drei erstgenannten innerhalb der Schichten auf, die zwei übrigen wirken als Verknüpfungen zwischen Nachbarschichten.

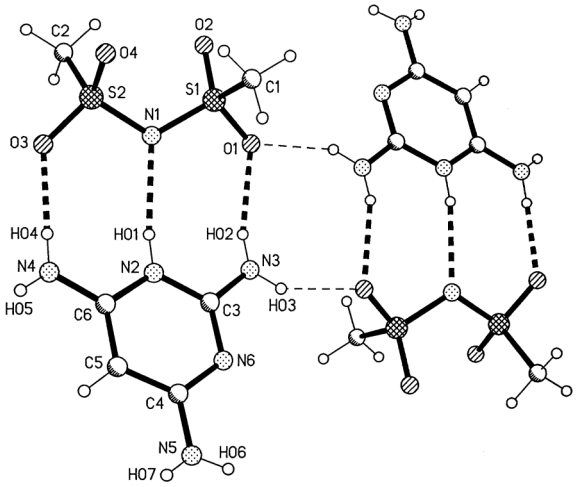


Abb. 3. Zentrosymmetrisches Cyclodimer in der Kristallstruktur von **1** mit Nummerierung der asymmetrischen Einheit und graphischer Hervorhebung des Doppelachtring-Musters (willkürliche Atomradien).

Als hervorstechenden Schichtbaustein, der sich in Struktur **2**, nicht aber in **3** wiederfindet, zeigt Abb. 3 ein zentrosymmetrisches Cyclodimer aus zwei asymmetrischen Einheiten; die Doppelachtring-Muster, mit den H-Brücken Nr. **1**/1-**1**/3, sind graphisch herausgehoben. Die zur Dimerisierung führende Wasserstoffbrücke Nr. **1**/4 enthält den zweiten, im Dreipunktmuster nicht genutzten NH-Donor der 2-ständigen Aminogruppe und als Akzeptor das antiperiplanare Sauerstoffatom O(1), das auch schon am Dreipunktmus-

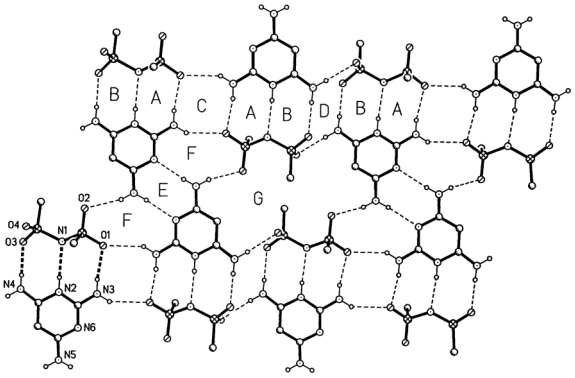


Abb. 4. Aufsichtdarstellung einer Kation-Anion-Schicht in der Schichtstruktur von **1** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome). Die sieben unterschiedlichen Arten von cyclischen Wasserstoffbrückenmustern sind mit Großbuchstaben gekennzeichnet.

ter beteiligt ist. Im Einklang mit dem Donor/Akzeptor-Verhältnis von 7:6 bildet außer O(1) kein anderer Akzeptor ein gegabeltes System starker H-Brücken.

Der vollständige Aufbau der Schicht, mit abgesättigtem Netzwerk starker Wasserbrücken, wird aus Abb. 4 ersichtlich. Zunächst erkennt man, in der Darstellung horizontal verlaufend, treppenförmige linearpolymere Bänder aus translatierten Cyclodimeren. Aufgrund der Translation stehen sich invertierte Ionenpaare gegenüber, so dass die Polymerisation der Cyclodimere unter zentrosymmetrischer Verdoppelung der Brücke Nr. **1**/5 erfolgt. Diese Wechselwirkung enthält als Donor das noch verfügbare zweite NH-Fragment der 6-ständigen Aminogruppe, als Akzeptor das synclinale Sauerstoffatom O(4), dessen Stereochemie offenbar die Treppengestalt des Bandes hervorruft. Die an den Bandrändern herausragenden 4-ständigen Aminogruppen vermitteln die Vernetzung paralleler Bänder zur endgültigen Schicht. Hierzu sind die Linearpolymere in der Weise gegeneinander verschoben, dass die V-förmigen H-N-H-Donorgruppen in geometrisch komplementäre Lagen zu den letzten verfügbaren Akzeptoren im Nachbarband gelangen. Eine der quervernetzenden H-Brücken (Nr. **1**/6) geht zum nichtprotonierten Ring-Stickstoffatom N(6), die andere (Nr. **1**/7) zum synclinalen Sauerstoffatom O(2). Außer dem kovalenten Sechsring des Kations umfasst das zweidimensionale mosaikartige Aggregat sieben durch H-Brücken erzeugte Arten von 8-, 10-, 12- oder 24-gliedrigen Ringen, davon vier mit Zentrosymmetrie (C, D, E, G) und drei ohne kristallographische Symmetrie (A und B im Dreipunktmuster sowie F im Zwischenbandbereich). In Graphensatz-Notation [8] ergeben sich, geordnet nach der Anzahl unabhängiger H-Brücken im Ring (= Niveau N_n), die folgenden Beschreibungen: $N_1 = R_2^2(8)$ für den homodromen Ring E; $N_2 = R_2^2(8)$ für die antidromen Ringe A und B im Dreipunktmuster; $N_2 = R_4^2(8)$ für C; $N_2 = R_4^4(12)$ für D; $N_2 = R_4^4(24)$ für G; $N_3 = R_3^3(10)$ für F. Von den aromatischen Donoren HC(5), die sich an der Peripherie des 24-gliedrigen Ringes G befinden, und von den Methylgruppen $H_3C(2)$, die ins Innere des gleichen Ringes hineinragen, werden die (geometrisch nicht besonders prominenten) schwachen Wasserstoffbrücken **1**/a – **1**/c als ringüberspannende Wechselwirkungen erzeugt.

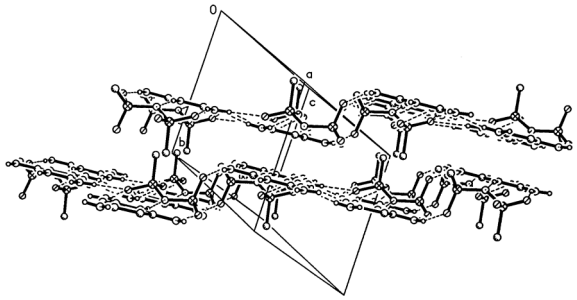


Abb. 5. Querschnitt durch zwei Kation-Anion-Schichten in der Kristallstruktur von **1** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

In der Kristallstruktur (Abb. 5) verlaufen die Kation-Anion-Schichten parallel zur Fläche (121). Die Methylgruppen $H_3C(1)$ sind annähernd senkrecht zur mittleren Schichtebene orientiert und verknüpfen benachbarte Schichten mit Hilfe der vergleichsweise kurzen Wasserstoffbrücken **1**/d und **1**/e.

*Kristallstruktur von [DAPH]$^+$A$^-$ (**2**)*

Wie vorstehend beschrieben, spielen in Struktur **1** die 4-ständige Aminogruppe und das nichtprotonierte Stickstoffatom des Pyrimidinringes die ausschlaggebende Rolle bei der Assoziation linearpolymerer Kation-Anion-Bänder zu zweidimensionalen Schichten. Obwohl beide Merkmale im 2,6-Diaminopyridinium-Kation fehlen und nur fünf starke Wasserstoffbrücken gegenüber sieben in **1** gebildet werden, gelangt **2** trotzdem zu einer Schichtstruktur. Allerdings weist die Einzelschicht große Lücken und damit ein erhebliches Defizit in der Packungsdichte auf. Um diesen Mangel zu beheben, finden sich jeweils

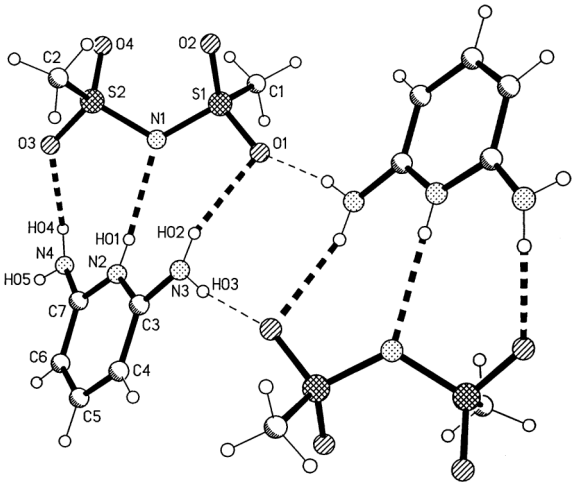


Abb. 6. Zentrosymmetrisches Cyclodimer in der Kristallstruktur von **2** mit Nummerierung der asymmetrischen Einheit und graphischer Hervorhebung des Doppelachtring-Musters (willkürliche Atomradien).

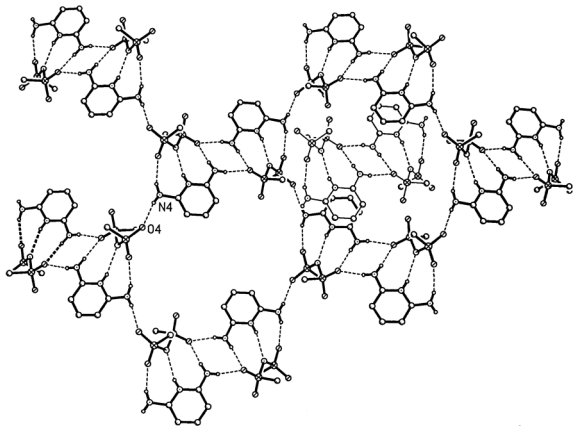


Abb. 7. Aufsichtdarstellung einer Kation-Anion-Schicht in der Schichtstruktur von **2** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome). Rechts ist die Verflechtung von zwei Schichten zur Doppelschicht angedeutet.

zwei Einzelschichten zu Doppelschichten verflochten, wobei die nicht zusammenhängenden Wasserstoffbrücken-Netzwerke sich gegenseitig durchdringen. Die Verflechtung erfordert eine starke Wellung der Einzelschichten; diese wird jedoch von den flexiblen Wasserstoffbrücken ohne weiteres toleriert und äußert sich sinnfällig in der Verdrillung des [DDD:AAA]-Systems (Tab. 3). Durch „Interferenz“ der gewellten Einzelschichten entstehen dicke, kompakte und annähernd planare Doppelschichten, deren Stapelung zu einer dichten Packung führt.

Als Schichtbaustein agiert das in Abb. 6 gezeigte zentrosymmetrische Cyclodimer aus zwei asymmetrischen Einheiten. Es enthält die Wasserstoffbrücken **2**/1 – **2**/3 des Dreipunktmusters sowie die dimerisierende Brücke **2**/4 und entspricht völlig dem analogen Dimer in **1** (Abb. 3). Bei einem Donor/Akzeptor-Verhältnis von 5:5 wird die Bildung des gegabelten Brückensystems an O(1) dadurch kompensiert, dass das synclinale Sauerstoffatom O(2) im Endergebnis der Packung keine starke H-Brücke akzeptiert, dafür aber als einziger Akzeptor mit zwei schwachen H-Brücken entschädigt wird (Tab. 6: Nr. **2**/b und **2**/d).

Naturgemäß verfügt das vorliegende Cyclodimer, ebenso wie das Analogon in **1**, über die Voraussetzungen für Linearpolymerisation über Brücken der Art N(4)-H(05)$\cdots$O(4’). Mit dieser hypothetischen Assoziation wäre allerdings der gesamte Vorrat an guten Donoren erschöpft, und die Kation-Anion-Verknüpfung müsste auf der Stufe des eindimensionalen Bandes stehenbleiben. In der realen Struktur hingegen wird Zweidimensionalität des Netzwerks erreicht, indem sich jedes Cyclodimer über Wasserstoffbrücken der genannten Art (Nr. **2**/5) mit vier statt nur zwei äquivalenten Bausteinen verknüpft. Das Ergebnis ist in Abb. 7 dargestellt. Bei den großen Lücken handelt es sich um zentrosymmetrische 40-gliedrige Ringe des ungewöhnlichen ternären Graphensatzes $N_3 = R_8^8(40)$. Im rechten Teil des Bildes ist die zweifache Verflechtung von Einzelschichten angedeutet. Die beiden Schichten sind in der Weise gegeneinander versetzt, dass die Symmetriezentren der Cyclodimere in der ersten Schicht mit den Symmetriezentren der makrocyclischen Lücken in der zweiten Schicht zusammenfallen und umgekehrt. Die Wasserstoffbrücken **2**/4 durchstoßen die Lücken, so dass sich die Hälften eines jeden Cyclodimers auf unterschiedlichen Seiten der Partnerschicht befinden. Dabei resultiert eine paarweise *Face-to-Face*-Anordnung der Heterocyclen, die möglicherweise mit schwacher ($\pi\cdots\pi$)-Wechselwirkung [24] verbunden ist (Interplanarwinkel 21°, Ringzentren-Abstand 376 pm, Vertikalabstand Ringzentrum/Ringebene 361 pm; Symmetrieoperator für den zweiten Ring: $-x+1, y, -z+1,5$).

In der Packung sind die Schichten parallel zur *yz*-Fläche orientiert. Die Querschnittdarstellung in Abb. 8 vermittelt einen Eindruck von der weit ausgreifenden Wellung der Einzelschichten (Amplitude etwa $a/2 \approx 1025$ pm) und von der Packungsdichte und annähernden Planarität der Doppelschicht. Von den

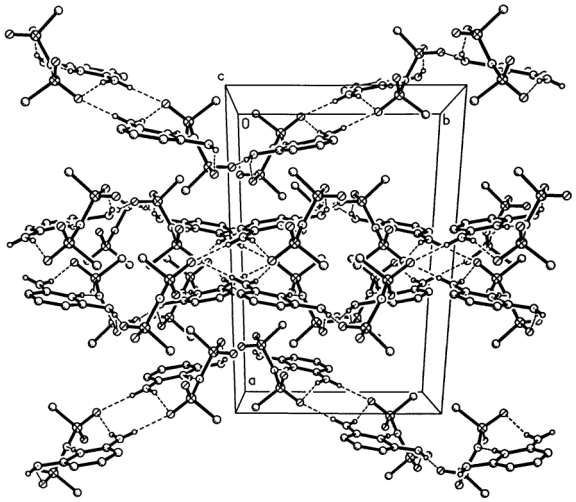


Abb. 8. Querschnitt durch zwei einzelne und zwei zur Doppelschicht verflochtene Kation-Anion-Schichten in der Kristallstruktur von **2** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

in Tab. 6 aufgeführten schwachen Wasserstoffbrücken befindet sich **2**/a innerhalb der Einzelschicht, **2**/b – **2**/d verknüpfen die miteinander verwobenen Einzelschichten, **2**/e wirkt zwischen benachbarten Doppelschichten. Wie aus Abb. 8 hervorgeht, sind die zu **2**/d führenden Methylgruppen $H_3C(1)$ infolge der [DDD:AAA]-Verdrillung in die Doppelschicht eingebettet, während die zu **2**/e führenden $H_3C(2)$-Gruppen aus dem gleichen Grund seitlich von der Doppelschicht abstehen.

*Kristallstruktur von [DAOPMH]$^+$A$^-$ (**3**)*

Im Gegensatz zu **1** und **2** weist **3** trotz planarer Kationen keine Schichtstruktur, sondern ein dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk auf. Diese Differenzierung lässt sich eindeutig auf die Existenz der Lactamgruppe H-N-C=O im Heterocyclus zurückführen. Statt des zentrosymmetrischen Cyclodimer-Grundbausteins von **1** und **2** (Abbn. 3 und 6) setzt sich in der vorliegenden Struktur das in Abb. 9 gezeigte zentrosymmetrische Kopf-Kopf-Lineardimer aus zwei asymmetrischen Einheiten durch. Es enthält neben den H-Brücken **3**/1 – **3**/3 des Dreipunktmusters die Brücke **3**/4, die zum sogenannten Lactamdimer-Muster führt, einem homodromen Ringmotiv des Graphensatzes $N_1 = R_2^2(8)$, das eine relativ hohe Bildungswahrscheinlichkeit besitzt und in Kristallstrukturen mit *syn*-konfigurierten Lactamgruppen weit verbreitet ist [2]. Diesbezüglich beachte man, dass im gesamten Vergleichsmaterial (Tab. 5) der H-Brücke **3**/4 die kürzesten Abstände H···A und D···A und einer der größten Winkel D-H···A zukommen.

Wegen geometrisch ungünstiger Anordnung der noch verfügbaren Donoren N(3)-H(03) und N(4)-H(05) relativ zu allen potentiellen Akzeptoren und des dadurch bedingten Mangels an Komplementäritat lässt sich mit den Kopf-Kopf-Dimeren keine Schicht zusammenfügen. Statt dessen ergibt sich die in Abb. 10 dargestellte dreidimensionale Verknüpfung der Bausteine, die ihrerseits auch nicht völlig frei von kompromissbedingten Mängeln ist. So bildet N(3)-H(03) eine Dreizentrenbrücke zu den synclinalen Sauerstoffatomen O(2) und O(4) aus verschiedenen Anionen (**3**/5a und **3**/5b), N(4)-H(05) eine ungewöhnlich stark gewinkelte Zweizentrenbrücke zum antiperiplanaren O(1)-Akzeptor im Dreipunktmuster (**3**/6); ferner liegt es nahe, die erhebliche Verdrillung des [DDD:AAA]-Systems (Tab. 3) auf die Erfordernisse des dreidimensionalen Netzwerks zurückzuführen. Die Symmetriebeziehungen zwischen dimeren Einheiten beruhen

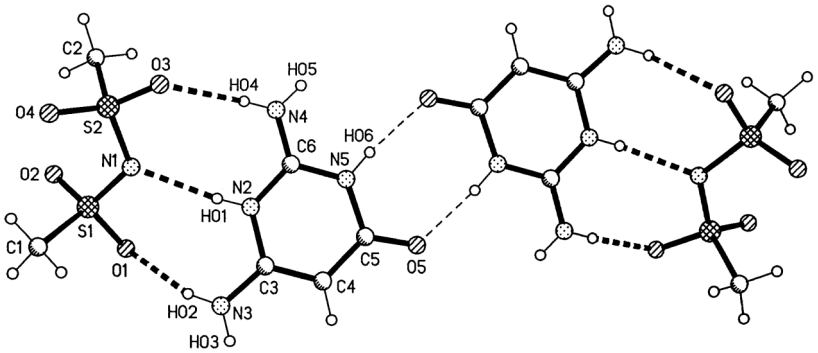


Abb. 9. Zentrosymmetrisches Kopf-Kopf-Dimer in der Kristallstruktur von **3** mit Nummerierung der asymmetrischen Einheit und graphischer Hervorhebung des Doppelachtring-Musters (willkürliche Atomradien).

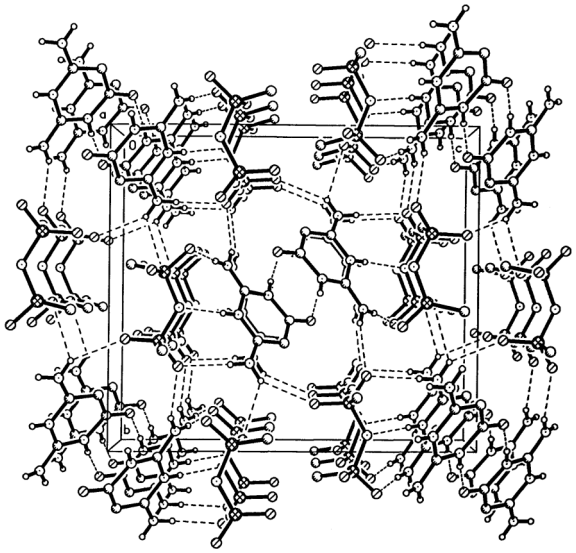


Abb. 10. Dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk in der Kristallstruktur von **3** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

auf Translation in *x*-Richtung, Transformation durch zweizählige Schraubenachsen in *y*-Richtung und Gleitspiegelung in *z*-Richtung. Mit der Stapelung parallel zur *x*-Achse ist keine ($\pi \cdots \pi$)-Wechselwirkung verbunden (Ringzentren-Abstand = Translationsperiode = $a = 546$ pm; Vertikalabstand der Ringebenen: 345 pm, jedoch Lateralverschiebung um 423 pm). Den schwachen H-Brücken **3**/a – **3**/d (Tab. 6), unter denen **3**/d als besonders kurz und großwinklig hervorsticht, ist im vorliegenden Fall keine spezielle strukturbildende Rolle zuzuordnen; allenfalls unterstützen sie das dreidimensionale Netzwerk starker Wasserstoffbrücken.

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

Die Substanzen wurden durch Neutralisation von *ca.* 5 mmol $HN(SO_2Me)_2$ mit äquimolaren Mengen der jeweiligen Stickstoffbase bei R.T. in geeigneten Solventien erhalten (**1** in Methanol, Produkt scheidet sich als schwerlöslicher Feststoff aus; **2** in Acetonitril; **3** in Wasser + Methanol 5:1; Solvensvolumen jeweils 15 – 20 ml). Die nicht optimierten Ausbeuten nach Kristallisation (s. unten) betrugen *ca.* 85 %.

Verbindung **1**: Schmp. 195 – 200 °C. – ^{1}H-NMR (200 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,73$ (s, 6 H, Me), 7,06 (s breit, 7 , NH), 7,19 (s, 1 H, 5-H). – $C_6H_{14}N_6O_4S_2$ (298,4): ber. C 24,15, H 4,73, N 28,16, S 21,49; gef. C 24,16, H 4,72, N 28,11, S 21,30.

Tab. 8. Kristallographische Daten für **1** – **3**.

Verbindung	**1**	**2**	**3**
Formel	$C_6H_{14}N_6O_4S_2$	$C_7H_{14}N_4O_4S_2$	$C_6H_{13}N_5O_5S_2$
M_r	298,35	282,34	299,33
Habitus	farblose Tafel	farblose Tafel	farbloser Block
Kristallgröße [mm]	$0,7\times0,4\times0,2$	$0,55\times0,35\times0,2$	$0,3\times0,3\times0,3$
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:			
a [pm]	758,3(3)	2053,9(5)	545,67(15)
b [pm]	917,3(4)	1077,8(4)	1363,2(3)
c [pm]	1017,0(4)	1481,3(4)	1561,9(3)
α [°]	80,83(3)	90	90
β [°]	73,22(3)	130,12(2)	92,42(3)
γ [°]	67,04(3)	90	90
V [nm^3]	0,6228(4)	2,5074(13)	1,1608(5)
Z	2	8	4
D_x [g cm^{-3}]	1,591	1,496	1,713
μ [mm^{-1}]	0,45	0,43	0,48
$F(000)$	312	1184	624
T [°C]	−130	−130	−130
$2\theta_{max}$	55	50	55
Zahl der Reflexe:			
gemessen	4331	3105	3733
unabhängig	2858	2209	2662
R_{int}	0,016	0,036	0,020
Parameter	193	176	194
Restraints	15	6	2
$wR(F^2$, alle Refl.)	0,087	0,094	0,090
$R(F, > 4\sigma(F))$	0,032	0,038	0,036
S	1,04	1,08	1,07
max. $\Delta\rho$ [e nm^{-3}]	396	267	510

Verbindung **2**: Schmp. 162 – 164 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3CN): $\delta = 2,99$ (s, 6 H, Me), 5,94 (d, 2 H, 3-H und 5-H), 6,50 (s breit, 5 H, NH), 7,48 (t, 1 H, 4-H). – $C_7H_{14}N_4O_4S_2$ (282,3): ber. C 29,78, H 5,00, N 19,85, S 22,72; gef. C 30,11, H 4,96, N 19,64, S 22,38.

Verbindung **3**: Schmp. 205 – 210 °C. – ^{1}H-NMR (200 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,76$ (s, 6 H, Me), 7,49 (s, 1 H, 5-H), NH-Signal nicht detektiert. – $C_6H_{13}N_5O_5S_2$ (299,3): ber. C 24,08, H 4,38, N 23,40, S 21,43; gef. C 24,11, H 4,40, N 23,13, S 21,43.

Röntgenstrukturbestimmungen

Geeignete *Einkristalle* entstanden durch Umkristallisation aus heißem Methanol (für **1**) oder durch langsames Einengen der Reaktionslösungen bei R.T. (für **2** und **3**). *Kristalldaten* und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind Tab. 8 zu entnehmen.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe STADI-4 mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gemessen. Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$-Winkeln von *ca.* 60 Reflexen bis $2\theta = 23°$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome der NH-Ringglieder wurden frei, die der Aminogruppen ebenfalls frei, jedoch mit N-H-Abstandsrestraints (SADI) verfeinert. An Kohlenstoff gebundene H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; Startpositionen für die Methylgruppen waren aus Fourier-Synthesen deutlich erkennbar.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-219681 (für **1**), −219682 (**2**) und −219683 (**3**) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +12 23-33 60 33; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Die Untersuchungen wurden vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Promotionsstipendium für K. W.) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] CLXVI. Mitt.: E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 2566 (2003).
[2] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, New J. Chem. **23**, 25 (1999).
[3] G. R. Desiraju, Angew. Chem. **107**, 2541 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. **34**, 2311 (1995).
[4] Z. Ali, R. Bauer, W. Schön, H. Wendt, J. Appl. Electrochem. **10**, 97 (1980).
[5] B. Helferich, H. Grünert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 1131 (1940).
[6] P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, Acta Crystallogr. **B52**, 720 (1996).
[7] a) D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Acta Crystallogr. C**53**, 1877 (1997); b) O. Moers, K. Wijaya, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1420 (1999); c) D. Henschel, O. Moers, K. Wijaya, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1431 (1999).
[8] Graphensatz-Notation für Wasserstoffbrückenmuster: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, Angew. Chem. **107**, 1689 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. **34**, 1555 (1995).
[9] a) K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1441 (1999); b) O. Moers, K. Wijaya, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **55b**,738 (2000); c) K. Wijaya, O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **55b**, 753 (2000).
[10] a) D. Henschel, K. Linoh, K.-H. Nagel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1065 (1996); b) K. Linoh, K.-H. Nagel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1175 (1997).
[11] D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 113 (2002).
[12] a) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. **22**, 397 (1993); b) D. Braga, F. Grepioni, New J. Chem. **22**, 1159 (1998).
[13] a) C. B. Aakeröy, in K. R. Seddon und M. Zaworotko (Herausg.): Crystal Engineering, S. 303, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999); b) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, Aust. J. Chem. **54**, 409 (2001).
[14] a) W. L. Jorgensen, J. Pranata, J. Am. Chem. Soc. **112**, 2008 (1990); b) J. Pranata, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc. **113**, 2810 (1991); c) J. Sartorius, H.-J. Schneider, Chem. Eur. J. **2**, 1446 (1996).
[15] K. Wijaya, Dissertation, TU Braunschweig (1999).
[16] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997).
[17] J. T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 51 (2002); Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
[18] Lit. 16, S. 76 – 78.
[19] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999).
[20] Lit. 19: a) S. 50; b) S. 66 – 68.
[21] D. Henschel, O. Moers, K. Wijaya, A. Wirth, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**,534 (2002).
[22] a) M. C. Etter, Acc. Chem. Res. **23**, 120 (1990); b) M. C. Etter, J. Phys. Chem. **95**, 4601 (1991); c) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, Acta Crystallogr. **B57**, 591 (2001).
[23] a) J. Emsley, Chem. Soc. Rev. **9**, 91 (1980); b) Lit. 16, S. 11 – 12.
[24] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. **115**, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1210 (2003).