Polysulfonylamine, CLXIX [1]. Intermolekulare Wechselwirkungen in kristallinen Di(organosulfonyl)aminen. Teil 1. Di(4-brombenzolsulfonyl)amin: Zwei Konformationspolymorphe und Strukturverwandtschaft eines Polymorphs mit dem entsprechenden 2,4-Dimethylpyridinium-Salz

Polysulfonylamines, CLXIX [1]. Intermolecular Interactions in Crystalline Di(organosulfonyl)-amines. Part 1. Di(4-bromobenzenesulfonyl)amine: Two Conformational Polymorphs and the Structural Relationship of one Polymorph to the Corresponding 2,4-Dimethylpyridinium Salt

Virginia Lozano, Oliver Moers, Peter G. Jones und Armand Blaschette

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

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

Z. Naturforsch. **59b,** 661 – 672 (2004); eingegangen am 11. Februar 2004

Two crystal structures (polymorphs) of di(4-bromobenzenesulfonyl)amine (**1**), as determined by low-temperature single-crystal X-ray diffraction, are reported: Form **A**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$; form **B**: monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 2$. In **A**, the molecule adopts an extended conformation approximating to C_2 symmetry, whereas the two independent molecules of form **B** display a folded hair-pin conformation with pseudo-mirror symmetry [torsion τ(C-S$\cdots$S'-C') and intercentroid distance d_{IC} of the aromatic rings in **A**: 173.2° and 750.8 pm, in **B**: $-5.4/-8.90°$ and 364.1/366.5 pm]. The packings of both polymorphs consist of layers, in which the molecules are connected by N-H$\cdots$O hydrogen bonds in one and by Br$\cdots$O interactions in the other dimension. The 1:1 onium salt (**2**; monoclinic, $P2_1/n$, $Z' = 1$) produced on N-deprotonation of **1** with 2,4-dimethylpyridine is structurally related to **B**. Its packing involves strands of formula units, whereby the anions retain the folded conformation ($\tau = 5.8°$, $d_{IC} = 372.5$ pm) and perfectly mimic the catemeric Br$\cdots$O pattern of **B**, while the cations are isotactically connected to the anion backbone *via* an N-H($\cdots$O)$_2$ three-centre bond. In all structures, a three-dimensional network of weak hydrogen bonds C-H$\cdots$A (A = O, in **2** also N^-) and C-H$\cdots$Br contacts supports the controlling N-H$\cdots$O and Br$\cdots$O interactions; moreover, an intermolecular ($\pi\cdots\pi$) stacking dimer of the type phenyl/phenyl and a ($\pi\cdots\pi$) stacking trimer of the type phenyl/pyridinium/phenyl have been identified in **A** and **2**, respectively. None of the structures exhibits very short bromine-bromine contacts suggestive of specific attractive forces.

Key words: Conformational Polymorphism, Hydrogen Bonding, Bromine-Oxygen Interactions, Sulfonamides, Nitrogen Heterocycles

Einleitung

Disulfonylamine der allgemeinen Konstitution $(RSO_2)_2NH$ sind starke Stickstoffsäuren mit pK_a-Werten < 2 [2] und sp^2-hybridisierten Stickstoffatomen. Das acide H-Atom kann in erheblicher Variationsbreite durch kovalent gebundene Gruppen, durch freie oder mit Fremdliganden teilkomplexierte Metallionen, durch Organometall-Kationen oder durch Onium-Kationen ersetzt werden; bei der Cokristallisation mit Molekülen, die sterisch zugängliche basische Zentren aufweisen, entstehen je nach Basenstärke entweder Protontransfer-Produkte (Onium-Salze) oder von Wasserstoffbrücken gestützte Addukte aus ungeladenen Molekülen. Mit dieser Vielfalt an Stoffklassen und Einzelverbindungen, denen ein polares $(X\text{-}SO_2)_2N$-Zentralgerüst als gemeinsames Merkmal zugrunde liegt, eröffnet sich ein weites Feld [3] für systematische röntgenkristallographische Studien an interionischen oder intermolekularen Wechselwirkungen wie Metall-Ligand-Bindungen, starken und schwachen Wasserstoffbrücken, engen Halogen-Halogen- und Halogen-Sauerstoff-Kontakten oder Wechselwirkungen mit aromatischen Ringen.

0932–0776 / 04 / 0600–0661 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Ein zusätzlicher Reiz der Kristallstrukturen liegt darin begründet, dass die genannten Zentralgerüste durch Rotation um die S-N-Bindungen ein Kontinuum von Konformationen auszubilden vermögen [4]. In Festkörpern treten, abgesehen von relativ seltenen Ausnahmen, vorzugsweise die Grenzformen des Kontinuums in Erscheinung (vgl. Abb. 1). Die eine hat ein gestrecktes Zentralgerüst mit zweizähliger Rotationssymmetrie (lokale Punktgruppe C_2, Drehachse entlang der Halbierenden des S-N-S-Winkels), die andere eine gefaltete Haarnadel-Gestalt mit Spiegelsymmetrie (lokale Punktgruppe C_S, Spiegelebene senkrecht zum S-N-S-Dreieck). Gerüstfaltung ist sehr häufig zu beobachten für Di(arensulfonyl)amine in Moleküladdukten und für die entsprechenden Anionen in Metallkomplexen, wohingegen das aliphatische Prototyp-Anion $(MeSO_2)_2N^-$ fast ausschließlich in der gestreckten Konformation verharrt.

Von reinen Disulfonylaminen $(RSO_2)_2NH$ waren uns bis vor kurzem nur Kristallstrukturen bekannt, in denen die Moleküle eindeutig gestreckt sind. Im einzelnen handelt es sich um die Verbindungen mit R = Fluor [5], Chlor [5a], Methyl (zwei Polymorphe) [6], Trifluormethyl [7], Ethyl [8], Phenyl [9], 4-Tolyl [10], 4-Fluorphenyl [11], 4-Chlorphenyl [12], 4-Bromphenyl [8b] und um den unsymmetrischen Vertreter $(MeSO_2)(PhSO_2)NH$ [8b]. Obwohl diese Reihe zwölf Strukturen umfasst und somit eine klare Konformationspräferenz kristalliner Disulfonylamine erkennen lässt, haben wir jetzt durch Zufall ein zweites Polymorph der 4-Bromphenyl-Verbindung entdeckt, das in extremer Weise von der scheinbaren Regelmäßigkeit abweicht und zusammen mit der früher charakterisierten Struktur der gleichen Verbindung [8b] ein neues Paradebeispiel für Konformationspolymorphie [13] darstellt. Hierüber wird im folgenden berichtet.

Substanzen und asymmetrische Einheiten

Di(4-brombenzolsulfonyl)amin (**1**), eine gut kristallisierende und reproduzierbar bei 231 – 233 °C schmelzende Substanz, wurde in unseren Laboratorien wiederholt nach Standardverfahren [14] erzeugt und zur Darstellung von Moleküladdukten und Metallkomplexen verwendet. Diese Angaben zur Vorgeschichte sind insofern von Belang, als gelegentlich, jedoch nicht im vorliegenden Fall, die Kontamination der Umgebung mit einem bestimmten Polymorph die Bildung weiterer Polymorphe infolge Keimwirkung bei der Kristallisation unterdrückt („verschwindende Polymorphe“ [15]). An Derivaten von **1** wurden ein Silberkomplex [16a] und das (1/1)-Moleküladdukt mit 1,3-Dimethylharnstoff [16b] strukturell charakterisiert; in beiden liegt das $(CSO_2)_2N$-Gerüst mit gefalteter Grenzkonformation vor.

Die erste, absichtliche Strukturbestimmung für **1** erfolgte im Jahr 1997. Hierzu wurde das Syntheseprodukt in heißem Methanol aufgenommen, die Lösung einige Tage bei −20 °C aufbewahrt und einer der entstandenen Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse verwendet. Das so identifizierte Polymorph, mit gestreckter Molekülgestalt, ist in einer Dissertation [8b] dokumentiert und wird im folgenden als Form **A** oder kurz als **1A** bezeichnet. Die Struktur der neuen Form **1B**, im Sommer 2003 als Zufallsergebnis ermittelt, enthält zwei unabhängige Moleküle mit nahezu perfekt gefalteten Konformationen. Die Isolierung von **1B** ereignete sich wiederholt bei Versuchen, Salze von **1** mit verschiedenen Brompyridinium- und Bromanilinium-Kationen darzustellen [17a]. In einheitlicher Verfahrensweise wurden äquimolare Mengen der Stickstoffsäure und der jeweiligen Base getrennt in Ethanol gelöst, die Lösungen vereinigt und die spontan oder nach Einengen entstandenen Festkörper bei Raumtemperatur aus geeignetem Medium umkristallisiert (in der Regel Dichlormethan mit Petrolether-Überschichtung). Während sich die Onium-Salze mit 3- und 4-Brompyridinium- sowie 3- und 4-Bromanilinium-Kationen ohne Umstände isolieren und charakterisieren ließen (alle Strukturen mit gefaltetem Anion [17b]), führten andere Ansätze, überwiegend mit Basen, die große, sterisch abschirmende Bromatome in Nachbarschaft zum Stickstoffatom aufweisen, zu Kristallen der freien Säure **1** anstatt der erwarteten ionischen oder, bei zu geringer Basenstärke, molekularen Cokristallisationsprodukte. Der zur Strukturaufklärung benutzte Einkristall der Form **B** wuchs in einer Probe, die 2-Brompyridin enthielt. Durch Bestimmung der Zelldaten wurde in Kristallisationsansätzen mit 2-Bromanilin, 2,5-Dibromanilin oder 2,6-Dibrompyridin die Form **A**, mit 2,4,6-Tribromanilin die Form **B** identifiziert. In Gegenwart von 3,5-Dibrompyridin bildeten sich zwei Kristallarten unterschiedlicher Morphologie, die als **1A** und **1B** erkannt wurden und damit einen (nicht ungewöhnlichen) Fall gleichzeitig auftretender Polymorphe [18] darstellen.

Im Gegensatz zu den erwähnten Basen, die Bromatome in der näheren Umgebung des Stickstoffatoms tragen, ließ sich 2,4-Dimethylpyridin mit **1** unter den oben angegebenen Bedingungen bereitwillig

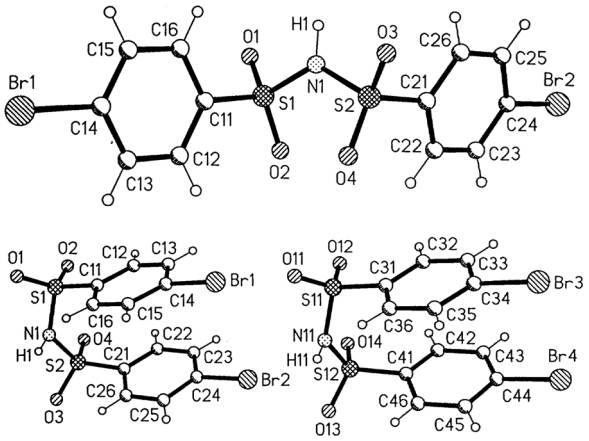

Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **1A** (oben) und **1B** mit willkürlichen Atomradien.

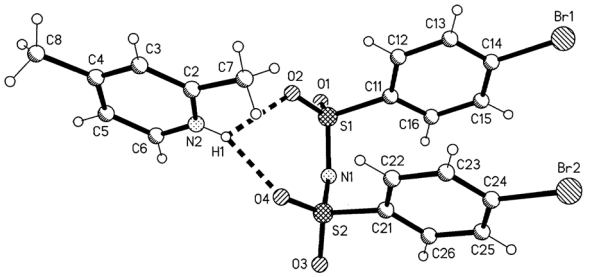

Abb. 2. Asymmetrische Einheit von **2** mit willkürlichen Atomradien.

protonieren, ein Umstand, der vermutlich auf den vergleichsweise geringeren Raumbedarf der Methylgruppe zurückzuführen ist (Abstufung des Gruppenvolumens [19]: Br > Me ≈ Cl). Diffraktionstaugliche Einkristalle des resultierenden, in Ethanol mäßig löslichen Onium-Salzes (**2**) wurden durch Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether gewonnen. Wie sich zeigen wird, kann die ionische Verbindung **2** hinsichtlich der Konformation des $(CSO_2)_2N$-Gerüsts und der interionischen Wechselwirkungen als strukturelles Derivat des Polymorphs **1B** aufgefasst werden.

Die Röntgenstrukturbestimmungen erfolgten bei tiefer Temperatur (**1A**: −130 °C, **1B** und **2**: −140 °C). Beide Polymorphe kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, das Onium-Salz ebenfalls monoklin in der äquivalenten Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält im Fall von **1A** ein gestrecktes Molekül (Abb. 1, oben), im Fall von **1B** zwei gefaltete Moleküle mit ähnlichen Bindungslängen, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln (Abb. 1, unten), in der Struktur **2** eine Formeleinheit als Wasserstoffbrücken-verknüpftes lonenpaar mit gefaltetem Anion (Abb. 2); eine *Least-Squares*-Anpassung der beiden Moleküle von **1B** ergab eine mittlere Abweichung von 7,7 pm (*r. m. s.*). Die mit Extremformen der Molekülkonformation verwirklichten Dimorphe **1A**/**1B** unterstreichen die Warnung [20], dass man sich davor hüten möge, Raumgruppen-Identität von Polymorphen von vornherein als Indiz weitgehender struktureller Ähnlichkeit zu werten.

Tab. 1. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für **1A**, **1B** und **2** (in pm oder °).

Parameter	**1A**	**1B**[a,b]		**2**
S(1)-N(1)	164,3(5)	164,3(4)	164,9(3)	157,1(2)
S(2)-N(1)	167,0(5)	169,3(4)	167,4(4)	161,3(2)
H(1)-N(1)	91(6)	91	95	
S(1)-N(1)-S(2)	127,0(3)	128,9(2)	129,1(2)	122,9(2)
H(1)-N(1)-S(1)	115(4)	112	110	
H(1)-N(1)-S(2)	118(4)	110	113	
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	-158,9(4)	169,5(2)	166,9(3)	-165,6(2)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	-30,3(5)	42,0(3)	39,1(3)	-36,6(2)
C(11)-S(1)-N(1)-S(2)	87,2(4)	-74,4(3)	-76,8(3)	80,6(2)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	-148,5(4)	-178,7(3)	-179,5(3)	173,2(2)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	-17,5(5)	-49,9(3)	-51,2(3)	44,4(2)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	98,9(4)	67,1(3)	65,8(3)	-73,6(2)
$\Delta\tau_{SN}$	11,6	8,1	11,9	7,5
C(11)-S(1)···S(2)-C(21)	173,2(3)	-5,4(2)	-8,9(2)	5,8(1)
C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	-5,1(6)	-0,9(4)	1,0(4)	-9,4(2)
C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	17,5(6)	6,7(4)	6,6(4)	-19,1(3)
ϕ(Aryl/Aryl)	13,8(3)	10,2(2)	9,6(2)	15,7(1)
[d]IC	750,8	364,1	366,5	372,5

[a] Rechte Spalte gilt sinngemäß für das höher numerierte Molekül; [b] zur Behandlung der NH-Wasserstoffatome s. unter „Experimentelles“.

Tab. 1 fasst für die vier unabhängigen Disulfonylamin/-amid-Spezies in **1A**, **1B** und **2** ausgewählte intramolekulare Strukturparameter zusammen, soweit sie im vorliegenden Zusammenhang von Bedeutung sind; die nicht aufgeführten Bindungslängen und -winkel, einschließlich der des heterocyclischen Kations, bewegen sich in normalen Bereichen [4, 21]. Wie üblich [4] bewirkt die N-Deprotonierung des Disulfonylamin-Moleküls eine Verkürzung der S-N-Bindungslängen von 166 auf 159 pm (Mittelwerte) bei gleichzeitiger Verkleinerung des S-N-S-Winkels von durchschnittlich 128 auf 123°. Die *ipso*-C-Atome der Arylgruppen befinden sich in der gestreckten Konformation auf verschiedenen Seiten der NS_2-Ebene (Torsionen C-S-N-S mit gleichem Vorzeichen, Pseudotorsion C-S···S-C antiperiplanar), in den Spezies mit gefalteter Konformation auf ein und derselben Seite dieser Ebene (C-S-N-S mit unterschiedlichen Vorzeichen, C-S···S-C synperiplanar). Die mittlere Differenz $\Delta\tau_{SN}$ zwischen absoluten Rotationsbeträgen um die S-N-Bindungen quantifiziert die – ersichtlich

geringe – Abweichung der $(CSO_2)_2N$-Gerüste von idealer C_2- oder C_S-Symmetrie. Unabhängig von der lokalen Symmetrie weisen alle Sulfonylgruppen eine antiperiplanare bis anticlinale und eine synclinale bis synperiplanare S=O-Bindung auf; die Torsionen O(ap/ac)-S-N-S und O(sc/sp)-S-N-S liegen in den Bereichen 180 – 149 bzw. 51 – 18°. Der generellen Regel [4] folgend orientieren sich die Ebenen der Arylringe ekliptisch zur benachbarten S=O(sc/sp)-Bindung und folglich, wegen der Symmetrie der Zentralgerüste, annähernd parallel zueinander (s. Torsionen C-C-S-O und Interplanarwinkel ϕ in Tab. 1). Die Interplanarwinkel ϕ und Intercentroidabstände d_{IC} der gefalteten Spezies sind von gleicher Größenordnung wie in Metall-di(arensulfonyl)amiden mit gefaltetem Anion (gefundene Bereiche [4b]: $\phi = 5-15°$, $d_{IC} = 350-397$ pm). Angesichts fehlender theoretischer Studien bleibt es fraglich, ob mit der Faltung eine $(\pi\cdots\pi)$-Anziehungswechselwirkung der aromatischen Ringe [22] verbunden ist. Aus kristallographischer Sicht spricht dagegen, dass eine Lateralverschiebung der Ringe wegen der Pseudospiegelsymmetrie verhindert ist, die Ringabstände an der oberen Grenze des Standardbereichs von 340 – 360 pm liegen und die Br-C- und S-C-Dipole jeweils parallel zueinander orientiert und daher die Maxima und Minima der π-Elektronendichte nicht komplementär sind.

Die zufällige Entdeckung von Polymorphen, wie wir sie hier geschildert haben, ist kein seltenes Ereignis und praktisch so lange bekannt wie das Phänomen der Polymorphie selbst [23]; der entgegengesetzte Fall einer äußerst langwierigen und letztendlich erfolgreichen systematischen Suche nach einem Polymorph wurde kürzlich beschrieben [24].

Die Kristallstrukturen im Überblick

Ungeachtet der gründlich differierenden Molekülkonformationen, die den Hauptunterschied zwischen den Polymorphen ausmachen, entfalten die strukturbestimmenden intermolekularen Wechselwirkungen eine deutliche Analogie. In beiden Kristallstrukturen führen starke Wasserstoffbrücken [25] und enge Brom-Sauerstoff-Kontakte [26] zu Molekülschichten, die, obwohl sie in den Symmetriebeziehungen zwischen gleichartig verknüpften Molekülen voneinander abweichen, nach supramolekularen Gesichtspunkten als gleichwertig anzusehen sind. Sowohl die Wasserstoffbrücken als auch die Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugen jeweils Molekülketten, wobei sich die (N-H···O)-basierten Ketten in **1A** durch Gleitspiegelung und in **1B** durch Transformation entlang zweizähliger Schraubenachsen, die (Br···O)-gestützten Catemere in **1A** durch Translation und in **1B** durch Gleitspiegelung fortpflanzen. Die zwei Arten von Catemeren verlaufen in beiden Strukturen transversal zueinander, so dass im Endeffekt ihrer Verflechtung (N-H···O/Br···O)-verknüpfte Molekülschichten entstehen. Das Onium-Salz **2** kann in doppelter Hinsicht als Strukturderivat von **1B** angesehen werden. Erstens bleibt, wie oben erörtert, im Anion von **2** die gefaltete Konformation des **1B**-Moleküls nahezu unverändert erhalten. Zweitens werden, als Folge des Protontransfers, die Molekülschichten der Struktur **1B** zu isolierten (Br···O)-verknüpften Anionketten abgebaut, die große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Molekülketten in **1B** aufweisen, im Gegensatz dazu aber nur Dimethylpyridinium-Kationen als (N-H···O)-verankerte Seitenarme tragen. Zum bequemeren Vergleich der drei Strukturen sind die starken Wasserstoffbrücken in Tab. 2, die Brom-Sauerstoff-Kontakte in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 2. Starke Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1A**, **1B** und **2** (Angaben in pm oder °).

Nr.	D-H···A[a]	H···A	D···A	D-H···A
1A	N(1)-H(1)···O(1^{i})	199(7)	285,4(7)	157(6)
1B	N(1)- H(1)···O(12^{i})[b]	190	280,9(4)	175
	N(11)-H(11)···O(2^{i})[b]	186	280,3(4)	175
2	N(2)- H(1)···O(4)[c]	203(3)	277,4(3)	150(3)
	N(2)-H(1)···O(2)[c]	230(3)	285,4(3)	125(3)

[a] Symmetrieoperator für **1A**: (i) x, $-y+1,5$, $z+0,5$; für **1B**: (i) $-x+1$, $y+0,5$, $-z+0,5$; [b] s. Fußnote b zu Tab. 1; [c] N(2)-H(1) 82(3) pm, Winkelsumme an H(1): 359°.

Tab. 3. Brom-Sauerstoff-Kontakte in den Strukturen von **1A**, **1B** und **2** (Angaben in pm oder °).

Nr.	C-Br···O-S[a]	Br···O	C-Br···O	S-O···Br
1A	C(14)-Br(1)···O(1^{ii})-S(1^{ii})	338,1(4)	170,9(2)	96,8(2)
	C(24)-Br(2)···O(4^{iii})-S(2^{iii})	324,8(4)	165,7(2)	108,9(2)
1B	C(14)-Br(1)···O(11)-S(11)	319,7(3)	171,1(1)	102,5(2)
	C(24)-Br(2)···O(13)-S(12)[b]	344,9(3)	160,0(2)	94,1(2)
	C(24)-Br(2)···O(14)-S(12)[b]	346,4(3)	157,0(2)	93,7(2)
	C(34)-Br(3)···O(1^{ii})-S(1^{ii})	332,5(3)	161,2(2)	96,5(2)
	C(44)-Br(4)···O(3^{ii})-S(2^{ii})	326,3(3)	170,2(2)	102,1(2)
2	C(14)-Br(1)···O(1^{i})-S(1^{i})	310,3(2)	173,5(1)	101,1(1)
	C(24)-Br(2)···O(3^{i})-S(2^{i})[c]	326,5(2)	157,0(1)	100,3(1)
	C(24)-Br(2)···O(4^{i})-S(2^{i})[c]	348,5(2)	149,1(1)	90,9(1)

[a] Symmetrieoperatoren für **1A**: (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y, z$; für **1B**: (ii) $x+1$, $-y+0,5$, $z+0,5$; für **2**: (i) $x, y, z+1$; [b] Winkelsumme an Br(2): 359°; [c] Winkelsumme an Br(2): 348°.

Neben den strukturbestimmenden Wechselwirkungen treten in jeder Packung strukturtragende Netzwerke von schwachen Wasserstoffbrücken der Art

C-H···O [27] und kurzen Kontakten des Typs C-H···Br [28] auf. Die letzteren stellen bestenfalls extrem schwache H-Brücken, möglicherweise auch nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen dar; zur Vereinfachung werden sie hier formal als H-Brücken behandelt. In **1A** und **2** finden sich außerdem ($\pi\cdots\pi$)-Stapelmotive zwischen aromatischen Ringen [22]. Enge intermolekulare Halogen-Halogen-Kontakte [29] existieren lediglich in **1B**, allerdings mit geometrischen Parametern, die eher auf Van-der-Waals-Kontakte hindeuten als auf spezifische Wechselwirkungen mit bindendem Charakter.

Strukturen der Polymorphe von Di(4-brombenzolsulfonyl)amin

Starke Wasserstoffbrücken und Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen

Die strukturbestimmenden, von (N-H···O)- und (Br···O)-Bindungen erzeugten Molekülketten sind in den Abbn. 3 und 4 dargestellt; Angaben zu Richtung und Symmetrie der Kettenfortpflanzung finden sich in den Legenden, Abstands- und Winkelparameter der intermolekularen Bindungen in den Tabn. 2 und 3. Man beachte, dass in Struktur **1B** die Catemere von den zwei unabhängigen Molekülen in alternierender Abfolge gebildet werden. Die Wasserstoffbrücken, bei denen es sich durchweg um asymmetrische Zweizentrenbrücken mit normaler Geometrie [25] handelt, sind in beiden Fällen gleichsinnig orientiert. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Polymorphe in der Orientierung der Brom-Sauerstoff-Bindungen innerhalb der entsprechenden Catemere, ein Effekt, der unmittelbar mit der Diskrepanz der Molekulkonformationen zusammenhängt. So führt die lineare Staffelung der gestreckten Moleküle zu zwei Sätzen entgegengesetzt gerichteter (Br···O)-Kontakte, die Reihung der gefalteten Moleküle hingegen zu einheitlich orientierten Kontakten. Es entstehen jeweils ringförmige Muster, die man als isomere Varianten eines supramolekularen Paracyclophans ansehen kann [30]. Außer Br(2) in **1B**, das in symmetrisch gegabelter Wechselwirkung mit zwei geminalen Sauerstoffatomen steht und eine trigonal-planare Umgebung aufweist (s. Fußnote b zu Tab. 3), bilden alle anderen Bromatome einfache Brücken, wobei die Winkel C-Br···O zu Linearität tendieren, die Winkel S-O···Br im Bereich 90 – 110° liegen und die Brom-Sauerstoff-Abstände den Kriterien d(Br···O)≤ ΣvdW für die einfachen Brücken bzw. d(Br···O)≤ ΣvdW + 20 pm für die gegabelte Brücke

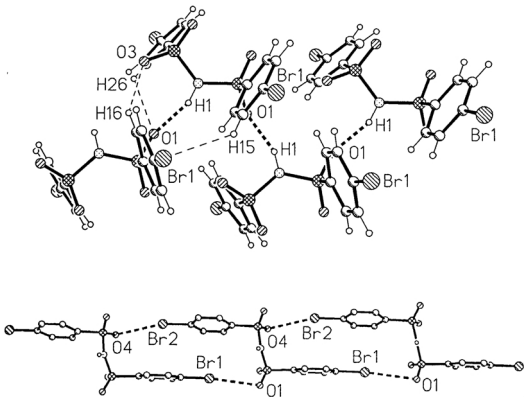

Abb. 3. Ausschnitte aus der Struktur von **1A**: Durch starke Wasserstoffbrücken oder Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugte Molekülketten (letztere ohne CH-Wasserstoffatome); Fortpflanzung oben in *z*-Richtung durch Gleitspiegelung, unten in *x*-Richtung durch Translation.

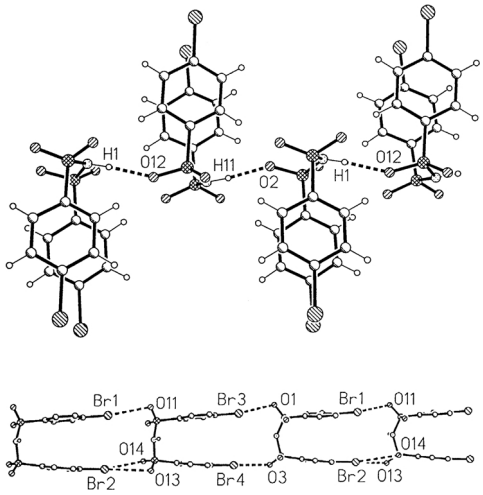

Abb. 4. Ausschnitte aus der Struktur von **1B**: Durch starke Wasserstoffbrücken oder Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugte Molekülketten (letztere ohne CH-Wasserstoffatome); Fortpflanzung oben in *y*-Richtung durch 2_1-Transformation, unten in [201]-Richtung durch Gleitspiegelung.

entsprechen (ΣvdW = Summe der konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien [31] mit den Werten 185 pm für Brom und 152 pm für Sauerstoff). Diese Befunde stehen in vollem Einklang mit den Geometrien von Wechselwirkungen der Art C-Br···O(Nitro), für die eine umfassende statistische Analyse anhand von Kristallstrukturen aus der CSD vorliegt [26b, 32]. Bemerkenswert ist noch, dass in **1A** das Atom O(1) gleichzeitig an einer starken Wasserstoffbrücke und an einer Brombrücke teilnimmt und dadurch zu ei-

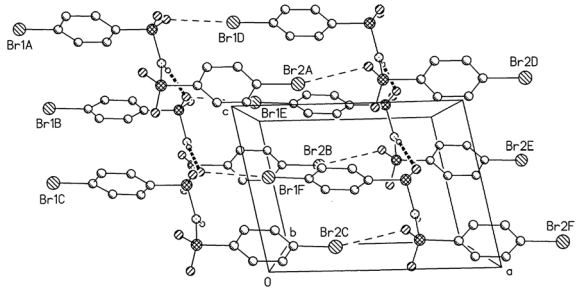

Abb. 5. Ausschnitt aus der Struktur von **1A**: Durch starke Wasserstoffbrücken und Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugte Molekülschicht (Ringe ohne H-Atome); zum gleichen Molekül gehörende Bromatome sind mit identischen Großbuchstaben gekennzeichnet.

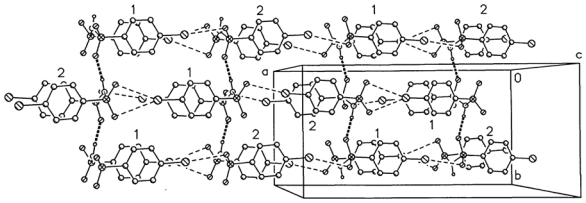

Abb. 6. Ausschnitt aus der Struktur von **1B**: Durch starke Wasserstoffbrücken und Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugte Molekülschicht (Ringe ohne H-Atome); die unabhängigen Moleküle sind mit 1 und 2 gekennzeichnet (1 niedriger numeriert; vgl. Abb. 1).

ner trigonal-planaren Konfiguration gelangt (Winkel: S-O···H 136,5, S-O···Br 96,8, H···O···Br 123,8°; Winkelsumme: 357,1°).

Durch zweidimensionale Transversalvernetzung der beschriebenen Ketten ergeben sich Schichten, in denen jedes Molekül mit zwei Nachbarn über starke Wasserstoffbrücken und mit zwei weiteren über Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen verknüpft ist (Abbn. 5 und 6). Die Stapelung dieser Schichten führt zu den endgültigen Packungen der Moleküle, wie sie in den Abbn. 7 und 8, jeweils mit Blick senkrecht zur Stapelrichtung, dargestellt sind.

Schwache Wasserstoffbrücken C-H···O und Wechselwirkungen C-H···Br

Intermolekulare Sequenzen der Art C-H···O und C-H···Br, die innerhalb plausibler Erfassungsgrenzen [27] in den Strukturen **1A** und **1B** ermittelt wurden, sind in Tab. 4 aufgeführt und mit Nummern gekennzeichnet. Über beide Packungen summiert ergibt sich, dass sämtliche Sauerstoffatome, fünf von sechs Bromatomen sowie 17 von 24 CH-Gruppen an diesen Wechselwirkungen beteiligt sind, die jeweils ein dreidimensionales Netzwerk erzeugen.

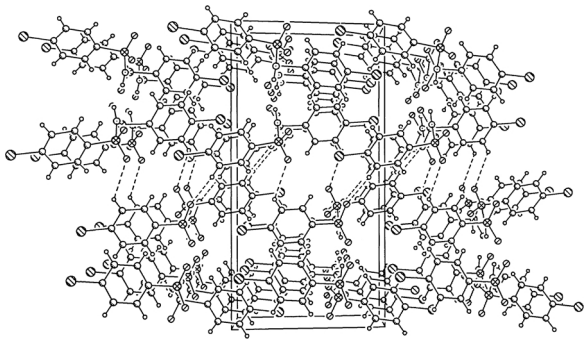

Abb. 7. Kristallstruktur von **1A**: Querschnitt durch zwei Molekülschichten gemäß Abb. 5 (Ursprung links unten hinten, *x*-Achse waagerecht, *y*-Achse senkrecht). An intermolekularen Wechselwirkungen sind nur die zwischen den Schichten wirkenden schwachen H-Brücken angedeutet.

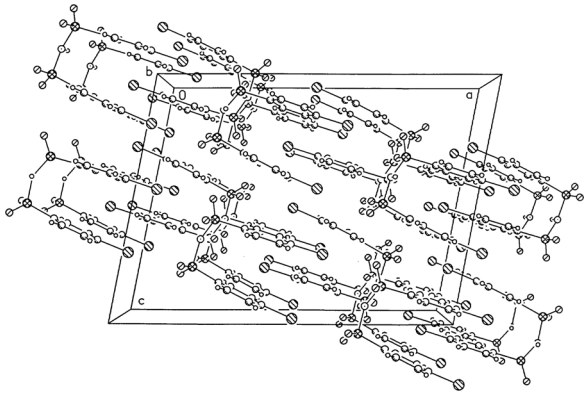

Abb. 8. Kristallstruktur von **1B**: Querschnitt durch zwei Molekülschichten gemäß Abb. 6. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sind nicht dargestellt.

Im Fall von **1A** unterstützen Nr. 1–3 den Zusammenhalt der (N-H···O)-vermittelten Molekülkette (in Abb. 3 oben links angedeutet), Nr. 4 überspannt die Maschen in den Molekülschichten (in Abb. 5 nicht eingezeichnet, jedoch leicht zu lokalisieren), Nr. 5 und 6 wirken – jeweils in Form zentrosymmetrischer Paare – als Verknüpfungen zwischen Nachbarschichten (in Abb. 7 durch gestrichelte Linien wiedergegeben).

Für die (C-H···O/Br)-Sequenzen in **1B** wird angesichts ihrer großen Zahl und des Auftretens von vier Dreizentrenbrücken (Nr. 1, 2, 5, 6) auf bildliche Darstellungen verzichtet. In den Dreizentrenbrücken ist das H-Atom annähernd koplanar mit den Nichtwasserstoffzentren angeordnet, wie es der elektrostatischen Natur derartiger Wechselwirkungen entspricht (s. Fußnote a zu Tab. 4). Die Brücken Nr. 5b, 6b und 11 dienen zur Verknüpfung benachbarter Mo-

Tab. 4. Schwache Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1A** und **1B** (Angaben in pm oder °; C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert; Erfassungsgrenzen: H···O/N ≤ 280 pm, H···Br ≤ 330 pm, D-H···A ≥ 120°).

Nr.	D-H···A	Symmetrie	H···A	D···A	D-H···A
1A/1	C(26)-H(26)···O(1)	$x, -y+1,5, z+0,5$	273	347,3(8)	126
2	C(15)-H(15)···Br(1)	wie Nr. 1	316	404,5(7)	140
3	C(16)-H(16)···O(3)	$x, -y+1,5, z-0,5$	244	339,1(8)	146
4	C(25)-H(25)···Br(1)	$x-1, y, z+1$	294	377,1(7)	134
5	C(23)-H(23)···O(2)	$-x, -y+2, -z+1$	217	322,3(8)	164
6	C(13)-H(13)···O(4)	$-x+1, -y+2, -z+1$	265	342,7(8)	129
1B/1a	C(16)-H(16)···O(14)[a]	$-x+1, y+0,5, -z+0,5$	233	331,3(5)	150
1b	C(16)-H(16)···O(12)[a]	wie Nr. 1a	261	345,9(5)	135
2a	C(36)-H(36)···O(4)[a]	wie Nr. 1a	235	330,4(5)	147
2b	C(36)-H(36)···O(2)[a]	wie Nr. 1a	248	334,9(5)	136
3	C(22)-H(22)···O(11)	$-x+1, y-0,5, -z+0,5$	260	362,5(5)	159
4	C(42)-H(42)···O(1)	wie Nr. 3	247	350,9(5)	160
5a	C(26)-H(26)···O(12)[a]	wie Nr. 1a	278	358,0(5)	131
5b	C(26)-H(26)···O(13)[a]	$-x+1, -y+1, -z+1$	242	310,3(5)	120
6a	C(46)-H(46)···O(2)[a]	wie Nr. 1a	290[b]	369,4(5)	130
6b	C(46)-H(46)···O(3)[a]	wie Nr. 5b	248	321,0(5)	124
7	C(15)-H(15)···Br(2)	wie Nr. 1a	321	408,5(4)	139
8	C(23)-H(23)···Br(1)	wie Nr. 3	322	393,9(4)	125
9	C(33)-H(33)···Br(4)	$-x+2, -y, -z+1$	327	391,8(5)	120
10	C(43)-H(43)···Br(3)	wie Nr. 9	325	402,6(5)	130
11	C(45)-H(45)···Br(4)	$-x+2, y+0,5, -z+1,5$	322	420,2(5)	151

[a] Winkelsumme an H(16): 358°, an H(36): 359°, an H(26): 359°; an H(46): 359°; [b] s. Text.

lekülschichten, alle anderen befinden sich innerhalb der Schichten. Für Strukturen, deren asymmetrische Einheit wie bei **1B** aus mehreren chemisch identischen Molekülen besteht, empfiehlt es sich der Frage nachzugehen, ob die nichtäquivalenten Bausteine übereinstimmende oder unterschiedliche Wasserstoffbrückenmuster ausbilden. Übereinstimmung der Muster ist nicht immer gegeben; beispielsweise kennt man sogenannte Selbstclathrate mit $Z' = 2$, bei denen Moleküle der Art 1 eine Wirtsstruktur aufbauen, in deren Hohlräume die Moleküle 2 als Gastspezies eingelagert sind, mit dem Ergebnis, dass 1 und 2 grundverschiedene Wasserstoffbrückenmuster aufweisen [33]. Im vorliegenden Fall stimmen die Muster der unabhängigen Moleküle qualitativ überein, allerdings mit der Einschränkung, dass einige Sequenzen C-H···A innerhalb der Erfassungsgrenzen für die (H···A)-Abstände nicht in Erscheinung treten. Zur Veranschaulichung ist in Tab. 4 die Sequenz Nr. 6a angeführt, deren (H···O)-Abstand die Grenzschwelle von 280 pm um 10 pm übertrifft. Einschließlich dieser Komponente verteilen sich die zehn (C-H···O)-Sequenzen im Verhältnis 1:1 auf die unabhängigen Moleküle und bilden Paare von chemisch äquivalenten Wechselwirkungen. Um die (nicht tabellierten) Äquivalente der (C-H···Br)-Brücken Nr. 7 – 11 zu erfassen, muss die (H···Br)-Grenzschwelle von 330 auf 360 pm angehoben werden, wobei der an sich schon fragliche Wasserstoffbrückencharakter für die längeren Sequenzen mit Sicherheit auszuschließen ist.

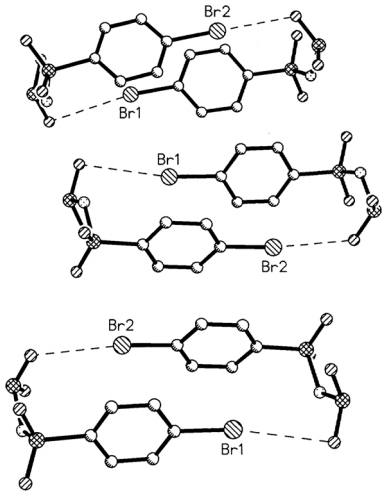

Abb. 9. Ringstapelung in der Struktur von **1A** (ohne H-Atome). Für jedes Molekül ist nur eine 4-Bromphenyl-Gruppe dargestellt.

Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen

Vorbemerkung: Zur Charakterisierung der Ringstapelmotive werden Abkürzungen und Symbole der folgenden Art verwendet: Ring 1 = Phenylring mit dem Substituenten Br(1), 1/2 = Stapelmotiv aus Ring 1 und Ring 2, ϕ = Interplanarwinkel, d_{IC} = Ringzentrenabstand (Intercentroidabstand), $d_V(1/2)$ = Vertikalabstand zwischen Zentrum des Ringes 1 und mittlerer Ebene des Ringes 2, d_L = Lateralverschiebung (*Offset*) der Ringe, OP = Symmetrieoperator für den zweiten Ring mit Bezug auf die asymmetrische Einheit.

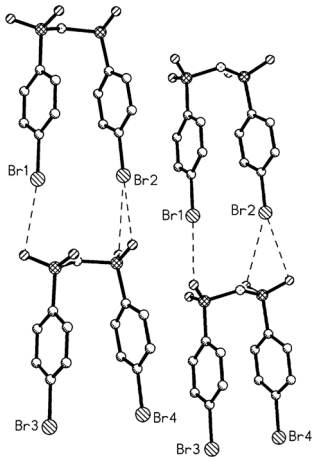

Abb. 10. Ringstapelung und enge Brom-Brom-Kontakte in der Struktur von **1B** (ohne H-Atome).

Abb. 9 zeigt die Ringstapelung im Polymorph **1A**. Von den drei Fragmenten, die jeweils Bestandteil einer (Br···O)-basierten Molekülkette sind (vgl. Abb. 3), gehören das obere und das mittlere zu ein und derselben Molekülschicht, das untere zur Nachbarschicht. Bei dem zentrosymmetrisehen Zwischenschichtmotiv 2/2 (OP: $-x$, $-y+2$, $-z+2$) handelt es sich mit $\phi = 0°$, $d_{IC} = 386$, $d_V = 354$, $d_L = 154$ pm sowie entgegengesetzt orientierten Br-C- und S-C-Dipolen eindeutig um ein gut ausgebildetes ($\pi\cdots\pi$)-Stapeldimer des *Face-to-Face*-Typs [22]. Anders verhält es sich mit 1/2 in der (Br···O)-verknüpften Molekülkette (OP: $x+1$, y, z). Zwar sind hier die Vertikalabstände der nahezu parallelen Ringebenen nicht viel größer als im vorstehenden Motiv, die Ringe finden sich jedoch so weit gegeneinander verschoben, dass ($\pi\cdots\pi$)-Wechselwirkung auszuschließen ist [$\phi = 13{,}8°$, $d_V(1/2) = 368$, $d_V(2/1) = 359$, $d_{IC} = 484$, d_L *ca.* 240 pm]. Bei 1/1 innerhalb der Molekülschicht (OP: x, $-y+1{,}5$, $z-0{,}5$) sind die Ringebenen schräg zueinander gerichtet ($\phi = 49{,}1°$, $d_{IC} = 498$ pm). Mit dieser Anordnung zwischen *Face-to-Face*- und *Edge-to-Face*-Geometrie scheint weder ($\pi\cdots\pi$)- noch (C-H···π)-Wechselwirkung verbunden zu sein; die für letzteres in Frage kommenden Wasserstoffatome sind am Partnerring vorbei gerichtet und bilden die in Tab. 4 aufgeführten Wasserstoffbrücken Nr. 2 und 3 zu einem Brom- bzw. einem Sauerstoffatom.

In der Ringstapelung des Polymorphs **1B** (Abb. 10) treten keine mit Sicherheit zu erkennenden ($\pi\cdots\pi$)-Motive auf. Die intramolekularen Stapeldimere 1/2 und 3/4 der gefalteten Moleküle wurden bereits erwähnt. Im Fall der intermolekularen Stapeldimere 1/2 und 3/4, deren Komponenten zu benachbarten Molekülschichten gehören, bleibt der Anziehungscharakter angesichts folgender Parameter und parallel orientierter Br-C- und S-C-Dipole ebenfalls in Frage gestellt: a) Dimer 1/2 (OP: x, $-y+0{,}5$, $z-0{,}5$): $\phi = 11{,}6°$, $d_{IC} = 411$, $d_V(1/2) = 357$, $d_V(2/1) = 380$ pm; b) Dimer 3/4 (OP wie vorstehend): $\phi = 9{,}8°$, $d_{IC} = 409$, $d_V(3/4) = 382$, $d_V(4/3) = 357$ pm.

Tab. 5. Kurze Brom-Brom-Abstände in der Struktur von **1B** (Angaben in pm oder °).

C-Br···Br'-C'[a,b]	Br···Br'	C-Br···Br'	C'- Br' ···Br
C(14)-Br(1)···Br(2)-C(24)	402,6(1)	81,8(1)	92,0(1)
C(34)-Br(3)···Br(4)-C(44)	406,9(1)	82,2(1)	91,7(1)
C(14)-Br(1)···Br(2^{iii})-C(24^{iii})	375,9(1)	67,8(1)	118,3(1)
C(34)-Br(3)···Br(4^{iii})-C(44^{iii})	375,7(1)	68,1(1)	117,1(1)

[a] Symmetrieoperator: (iii) x, $-y+0{,}5$, $z-0{,}5$; [b] Winkel Br···Br···Br an Br(1): 149,6(1)°, an Br(2): 149,7(1)°, an Br(3): 149,9(1)°, an Br(4): 148,2(1)°.

Brom-Brom-Kontakte

In der Struktur von **1A** existieren keine Brom-Brom-Kontakte mit Abständen in der Nähe oder unterhalb der konventionellen Van-der-Waals-Schwelle von 370 pm [31]; der kürzeste, in Abb. 5 erkennbar, ist d[Br(1)···Br(1)] = 466,0(1) pm mit dem zweiten Atom bei x, $-y+1{,}5$, $z+0{,}5$. Im Gegensatz dazu finden sich in **1B** Bromatom-Reihen mit intramolekularen Abständen von rund 400 pm, vergleichsweise kürzeren intermolekularen Abständen von 376 pm sowie einheitlichen Winkeln Br···Br···Br von *ca.* 150° (Abb. 10 und Tab. 5). Bei den engeren Kontakten, die zwischen benachbarten Molekülschichten auftreten, handelt es sich nach aller Evidenz nicht um Wechselwirkungen mit bindendem Charakter, sondern um Symmetrieeffekte und/oder um Konsequenzen des Strebens nach dichter Packung. Einerseits liegen die Abstände ziemlich genau an der Van-der-Waals-Schwelle, unabhängig davon, ob man die konventionellen isotropen Atomradien (ΣvdW = 370 pm [31]) oder, dem Modell der „polaren Abflachung“ [29a, e] folgend, die anisotropen äquatorialen Großradien (ΣvdW = 368 pm [29a]) zugrunde legt. Andererseits entsprechen die (C-Br···Br)-Winkelpaare mit *ca.* 120 und 70° nicht im entferntesten den Werten 180 und 90°, die für bindende Halogen-Halogen-Wechselwirkungen (Kontakte des Typs II [29c, d]) auf der Grundlage des Elektrophil-Nukleophil- oder HOMO-LUMO-Modells [29b, c] zu erwarten sind.

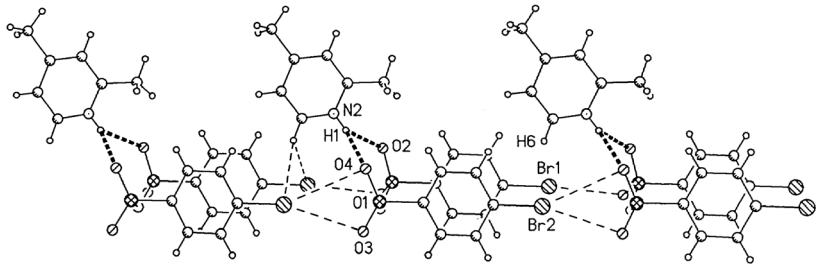

Abb. 11. Ausschnitt aus der Struktur von **2**: Durch starke Wasserstoffbrücken und Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugter Kation-Anion-Strang; Fortpflanzung in *z*-Richtung durch Translation.

Kristallstruktur von 2,4-Dimethylpyridinium-di(4-brombenzolsulfonyl)amid

Wie erwähnt, führt in der Struktur des Onium-Salzes **2** die Kombination starker Wasserstoffbrücken mit Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen nicht zu schichtförmigen Aggregaten, sondern zu isolierten eindimensionalen Kation-Anion-Strängen (Abb. 11; Tabn. 2 und 3). In diesen durch Translation erzeugten Kopf-Schwanz-Polymeren bilden die gefalteten und (Br···O)-verknüpften Anionen das Rückgrat, während sich die Kationen mit ihren Ringebenen ungefähr in der Spiegelebene der Anionen befinden und über eine asymmetrische Dreizentrenbrücke N-H(···O)$_2$ in Schräglage und isotaktischer Abfolge an das anionische Polymer gebunden sind. Der Zusammenhalt des Stranges wird unterstützt durch eine schwache C-H(···Br)$_2$-Wechselwirkung, die den nächstliegenden aromatischen CH-Donor des Kations symmetrisch mit den Bromatomen der benachbarten Repetiereinheit verknüpft (in Abb. 11 einmal eingezeichnet, geometrische Parameter in Tab. 6 unter Nr. 1a/1b). Im ganzen gesehen liefert die Struktur des Stranges ein schönes Beispiel für das Zusammenwirken dreier verschiedener Arten von nichtkovalenten Bindungen.

Die enge, bis zu stereochemischen Feinheiten reichende Verwandtschaft der Strukturen **2** und **1B** wird deutlich, wenn man Abb. 11 mit Abb. 4 vergleicht. In **1B** ($Z' = 2$) enthält die (Br···O)-basierte Kette die unabhängigen Moleküle 1 und 2 in der Reihenfolge (1, 2)(1A, 2A)..., wobei die Moleküle innerhalb der asymmetrischen Einheiten (1, 2), (1A, 2A) usw. durch nichtkristallographische Translation, benachbarte asymmetrische Einheiten durch Gleitspiegelung miteinander in Beziehung stehen. Beim Wechsel zu **2** ($Z' = 1$) idealisiert sich die Pseudotranslation zu echter Translation, die Gleitspiegeloperation verschwindet, und an die Stelle des Kettensegments (1, 2) tritt das Segment (1, 1A) unter *vollem Erhalt* des ursprünglichen (Br···O)-Musters aus einer einfachen

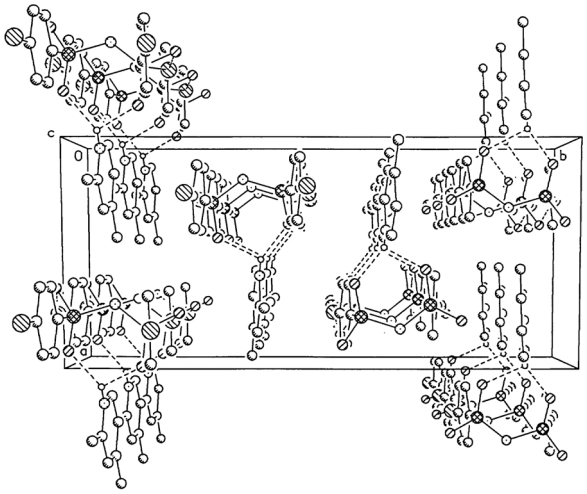

Abb. 12. Kristallstruktur von **2** (CH- und CH$_3$-Gruppen ohne H-Atome): Querschnitt durch sechs Kation-Anion-Stränge gemäß Abb. 11.

Bindung Br···O(ap) und einer gegabelten Wechselwirkung O(ap)···Br···O(sc) mit geminalen Sauerstoffatomen (Tab. 3 sowie Tab. 1); ein geringfügiger Unterschied besteht darin, dass in **1B** das gegabelte System annähernd symmetrisch mit planar konfiguriertem Bromatom vorliegt, in **2** hingegen deutlich asymmetrisch mit pyramidalisiertem Bromatom. Schließlich umfasst die Analogie auch noch die Stereochemie der Wasserstoffbrückenakzeptoren, bei denen es sich jeweils um synclinale Sauerstoffatome handelt (Tab. 2 sowie Tab. 1).

In der endgültigen Struktur sind die Ionenstränge parallel zur *z*-Achse angeordnet und über die in $P2_1/n$ wirksamen Symmetrieoperationen in der Weise gestaffelt, dass sich jedes heterocyclische Kation sandwichartig zwischen zwei 4-Bromphenyl-Ringen aus benachbarten Strängen eingelagert findet; Abb. 12 zeigt das allgemeine Packungsmuster, Abb. 13 einen repräsentativen Ausschnitt aus der *y*-orientierten Stapelfolge der Ringe. Während für das intraanionische

Tab. 6. Schwache Wasserstoffbrücken in der Struktur von **2** (Angaben in pm oder °, weitere Erläuterungen s. Tab. 4).

Nr.	D-H···A	Symmetrie	H···A	D···A	D-H···A
1a	C(6)-H(6)···Br(2)[a]	$x, y, z-1$	309	387,8(3)	131
1b	C(6)-H(6)···Br(1)[a]	wie Nr. 1a	303	375,7(3)	125
2	C(3)-H(3)···N(1)[a]	$x+1, y, z$	266	367,5(4)	156
3	C(7)-H(7A)···O(4)	$-x+1, -y+1, -z+1$	275	382,4(4)	175
4	C(23)-H(23)···Br(2)	$-x+1, -y+1, -z+2$	313	403,5(3)	142
5	C(13)-H(13)···O(1)	$x+0,5, -y+0,5, z+0,5$	244	324,9(3)	131
6	C(15)-H(15)···O(2)	$x-0,5, -y+0,5, z+0,5$	259	337,4(3)	129

[a] Winkelsumme an H(6): 351°, an N(1): 357°.

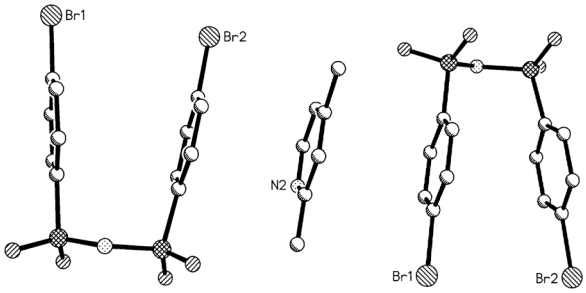

Abb. 13. Ringstapelung in der Struktur von **2** (ohne H-Atome).

Stapelmotiv das früher Gesagte gilt, sind die beiden unabhängigen Kation/Anion-Motive in Anbetracht der folgenden Stapelgeometrien und der Polarisierung des π-Systems im Heteroaromaten mit hoher Wahrscheinlichkeit als ($\pi\cdots\pi$)-Stapeltrimere zu werten (P = Pyridinring, weitere Erläuterungen s. oben): a) Motiv P/1 (OP: $x+0,5, -y+0,5, z-0,5$): $\phi = 4,1°$, $d_{IC} = 368$, d_V(P/1) = 362, d_V(1/P) = 356, d_L *ca.* 80 pm; b) Motiv P/2 (OP: $-x+1, -y+1, -z+1$): $\phi = 1,3°$, $d_{IC} = 364$, d_V(P/2) = 354, d_V(2/P) = 355, d_L *ca.* 80 pm.

Die Struktur ist von einem dreidimensionalen Netzwerk schwacher Wechselwirkungen der Art C-H···A mit A = O, N oder Br durchzogen (Tab. 6). Nr. 1a/1b befindet sich im Ionenstrang und wurde bereits erwähnt, alle anderen wirken zwischen unterschiedliehen Strängen. Nr. 2 enthält als Akzeptor das deprotonierte Amid-Stickstoffatom und verbindet *x*-translatierte Stränge (am linken und rechten Rand von Abb. 12 zu lokalisieren), Nr. 3 und 4 sind um Symmetriezentren angeordnet (z. B. am Mittelpunkt von Abb. 12), Nr. 5 und 6 finden sich zwischen Strängen, die durch *n*-Gleitspiegelung miteinander in Beziehung stehen (in Abb. 12 z. B. zwischen den Strängen bei $y \approx 1/8$ und denen bei $y \approx 3/8$).

Enge Brom-Brom-Kontakte treten in dieser Struktur nicht auf. Der kürzeste, d[Br(2)···Br(2)] = 493,7(1) pm mit dem zweiten Atom bei $-x, -y+1, -z+2$, ist deutlich größer als der intraionische Abstand Br(1)···Br(2) von 451,1(1) pm.

Experimentelles (Röntgenstrukturbestimmungen)

Die Bildungsbedingungen der *Einkristalle* sind oben beschrieben, die *Kristalldaten* und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen in Tab. 7 zusammengefasst.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1A**: Stoe STADI-4; **1B** und **2**: Bruker SMART 1000 CCD). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten für **1A** auf der Grundlage von Ψ-Scans, für **1B** und **2** mit dem Programm SADABS (Multi-Scans).

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop an F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome der NH-Gruppen in **1A** und **2** wurden frei verfeinert. Bei **1B** deutete Restelektronendichte auf eine geringfügige Unordnung der Sulfonylgruppen hin; aus diesem Grund mussten die NH-Wasserstoffatome als Differenz-Peak mit Riding-Modell verfeinert werden. An Kohlenstoff gebundene H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; Startpositionen für die Methyl-H-Atome am Atom C(7) von **2** waren aus einer Fourier-Synthese deutlich erkennbar, am Atom C(8) jedoch weniger deutlich, was wahrscheinlich auf Unordnung durch freie Drehbarkeit hindeutet. Bei der Erfassung schwacher H-Brücken (Tab. 6) wurde die letztere Methylgruppe nicht berücksichtigt.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-227373 (für **1A**), -227374 (**1B**) und -227375 (**2**) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert; V. L. erhielt finanzielle Unterstützung nach dem Erasmus-Programm.

Tab. 7. Kristallographische Daten.

Verbindung	**1A**	**1B**	**2**
Formel	$C_{12}H_9Br_2NO_4S_2$	$C_{12}H_9Br_2NO_4S_2$	$C_{19}H_{18}Br_2N_2O_4S_2$
M_r	455,14	455,14	562,29
Habitus	farbloser Block	farblose Tafel	farblose Tafel
Kristallgröße [mm]	$0,23 \times 0,23 \times 0,23$	$0,23 \times 0,15 \times 0,10$	$0,19 \times 0,13 \times 0,08$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten:			
a [pm]	1015,78(15)	2026,21(8)	988,34(8)
b [pm]	1986,0(5)	976,79(4)	2174,4(2)
c [pm]	745,97(15)	1502,43(6)	997,28(8)
β [°]	101,27(2)	101,076(2)	98,557(4)
V [nm^3]	1,4758	2,9182	2,1193
Z	4	8	4
D_x [g cm^{-3}]	2,048	2,072	1,762
μ [mm^{-1}]	5,8	5,9	4,1
Durchlässigkeiten	0,72 – 0,94	0,35 – 0,59	0,46 – 0,80
$F(000)$	888	1776	1120
T [°C]	−130	−140	−140
$2\theta_{max}$	50	60	60
Zahl der Reflexe:			
gemessen	4080	65492	42460
unabhängig	2609	8525	6192
R_{int}	0,050	0,046	0,061
Parameter	195	379	268
$wR(F^2$, alle Refl.)	0,080	0,163	0,090
$R(F, > 4\sigma(F))$	0,050	0,054	0,037
S	1,08	1,06	0,97
max. $\Delta\rho$ [e nm^{-3}]	686	3683	940

[1] CLXVIII. Mitt.: E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht.

[2] a) G. Dauphin, A. Kergomard, Bull. Soc. Chim. Fr. **1961**, 486; b) Z. Ali, R. Bauer, W. Schön, H. Wendt, J. Appl. Electrochem. **10**, 97 (1980); c) J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, Inorg. Chem. **23**, 3720 (1984).

[3] A. Blaschette, P. G. Jones und Mitarbeiter, zahlreiche Veröffentlichungen in der Reihe „Polysulfonylamine“; außerdem einzelne verstreute Beiträge anderer Autoren.

[4] a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, Acta Crystallogr. **B52**, 720 (1996); b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2388 (2000).

[5] Unabhängige Strukturbestimmungen: a) B. Krumm, A. Vij, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **37**, 6295 (1998); b) Z. Žák, A. Růžička, Z. Kristallogr. **213**, 217 (1998).

[6] A. Blaschette, P. G. Jones, K. Linoh, I. Lange, M. Näveke, D. Henschel, A. Chrapkowski, D. Schomburg, Z. Naturforsch. **49b**, 999 (1994).

[7] Unabhängige Strukturbestimmungen: a) A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, Inorg. Chem. **35**, 1918 (1996); b) Lit. 5b.

[8] Strukturbestimmungen bei 25 °C und −100 °C: a) A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg, M. Adelhelm, Z. Anorg. Allg. Chem. **533**, 7 (1986); b) O. Moers, Dissertation, TU Braunschweig (1999), ISBN 3-89720-330-8.

[9] a) Strukturbestimmung bei 25 °C: F. A. Cotton, P. F. Stokely, J. Am. Chem. Soc. **92**, 294 (1970); b) Wiederholung bei −140 °C: P. G. Jones, TU Braunschweig (2002), Veröffentlichung in Vorbereitung.

[10] Unabhängige Strukturbestimmungen: a) T. Hamann, Dissertation, TU Braunschweig (1992); b) H. Bock, E. Heigel, Z. Naturforsch. **55b**, 1053 (2000).

[11] D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **50b**, 229 (1995).

[12] D. Henschel, P. G. Jones, TU Braunschweig (1995), Veröffentlichung in Vorbereitung.

[13] J. Bernstein, Polymorphism in Molecular Crystals, hier: S. 151 – 187, Clarendon Press, Oxford (2002).

[14] a) N. N. Dykhanov, Zh. Obshch. Khim. **29**, 3602 (1959); J. Gen. Chem. USSR **29**, 3563 (1959); b) F. Runge, H.-J. Engelbrecht, G. Preusser, Chem. Ber. **86**, 1571 (1953); c) F. Runge, H.-J. Engelbrecht, H. Franke, Pharmazie **12**, 8 (1957); d) A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg,

H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 912 (1993).
[15] a) J. D. Dunitz, J. Bernstein, Acc. Chem. Res. **28**, 193 (1995); b) Lit. 13, S. 89 – 92.
[16] a) O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2399 (2000); b) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1051 (2002).
[17] a) Bearbeiterin: V. Lozano; b) Veröffentlichung in Vorbereitung.
[18] a) J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, Angew. Chem. **111**, 3646 (1999); Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 3440 (1999); b) Lit. 13, S. 75 – 89.
[19] H. Förster, F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. **16**, 429 (1977).
[20] Lit. 13, S. 52 – 53.
[21] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2**, 1 (1987).
[22] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. **115**, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1210 (2003).
[23] Lit. 13, verstreut (s. „*serendipity*“ im Sachregister).
[24] R. K. R. Jetti, R. Boese, J. A. R. P. Sarma, L. S. Reddy, P. Vishweshwar, G. R. Desiraju, Angew. Chem. **115**, 2008 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1963 (2003).
[25] a) G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997); b) T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 51 (2002); Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
[26] a) J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3108 (1996); b) F. H. Allen, J. P. M. Lommerse, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, Acta Crystallogr. **B53**, 1006 (1997); c) P. Metrangolo, G. Resnati, Chem. Eur. J. **7**, 2511 (2001).
[27] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999).
[28] a) O. Navon, J. Bernstein, V. Khodorkovsky, Angew. Chem. **109**, 640 (1997); Angew. Chem. Int. Ed. **36**, 601 (1997); b) H. F. Lieberman, R. J. Davey, D. M. T. Newsham, Chem. Mater. **12**, 490 (2000).
[29] a) S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Crystallogr. **B41**, 274 (1985); b) N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4308 (1986); c) G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, J. Am. Chem. Soc. **111**, 8725 (1989); d) V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, 2353 (1994); e) S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, J. Am. Chem. Soc. **116**, 4910 (1994).
[30] Vgl. supramolekulare 4,4’-Biphenylophane aus gefalteten Di(4-carboxybenzolsulfonyl)amin/-amid-Bausteinen: a) K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **52b**, 997 (1997); b) O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 95 (2001) und **627**, 1611 (2001).
[31] A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).
[32] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, Acta Crystallogr. **B58**, 380 (2002).
[33] S. Aitipamula, G. R. Desiraju, M. Jaskólski, A. Nangia, R. Thaimattam, Cryst. Eng. Commun. **5**, 447 (2003); über ein ionisches Selbstclathrat s. D. Henschel, O. Moers, K. Wijaya, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1431 (1999).