Polysulfonylamine, CLXXIII [1]. Intermolekulare Wechselwirkungen in kristallinen Di(organosulfonyl)aminen. – Teil 2 [2]. Strukturvergleich für Di(4-X-benzolsulfonyl)amine mit X = Fluor, Chlor, Brom oder Methyl

Polysulfonylamines, CLXXIII [1]. Intermolecular Interactions in Crystalline Di(organosulfonyl)amines. Part 2 [2]. Comparing the Stuctures of Di(4-X-benzenesulfonyl)amines, where X is Fluorine, Chlorine, Bromine, or Methyl

Dagmar Henschel, Thomas Hamann, 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. **60b,** 645 – 658 (2005); eingegangen am 8. Februar 2005

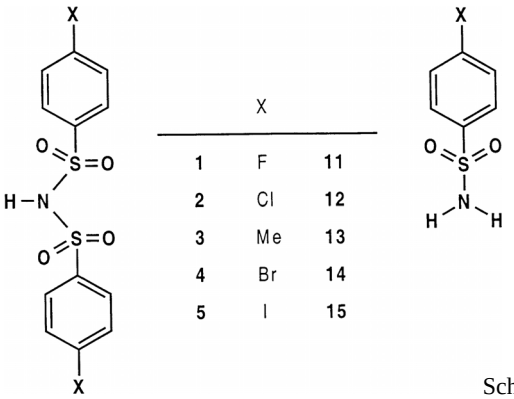
Low-temperature X-ray structures of the following di(4-X-benzenesulfonyl)amines, $HN(SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}X)_2$, are compared in order to study the effects of the 4-substituents on the molecular packings: X = F (**1**, monoclinic, $C2/c$, $Z' = 1$), X = Cl (**2**, monoclinic, $C2/c$, $Z' = 1/2$, N-H bonds lying on twofold rotation axes), X = Me (**3**, orthorhombic, $Pbca$, $Z' = 1$), X = Br (**4A**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$), X = Br (**4B**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 2$). As a common feature, the molecules of the halogen compounds, including two polymorphs of **4**, are associated into catemers by strong hydrogen bonds of the type N-H···O in **1**, **4A** and **4B** or N-H(···O)$_2$ in **2**. These molecular chains are assembled in the crystal structures *via* different packing modes, which underline the well-known correlation between the atomic number of halogen atoms and their propensity to form halogen bonds. Thus, the structure of **1** is devoid of short C-F···O/N contacts, but close F···F contacts are tolerated, whereas in **2** each catemer is connected to four parallel congeners by long and bifurcated C-Cl(···O)$_2$ bonds, and both polymorphs of **4** display layers in which the molecules are connected by N-H···O bonds in one and by relatively short and approximately linear C-Br···O interactions in the other dimension. Despite the alleged steric equivalence of methyl and chloro substituents ("chloro-methyl exchange rule"), the packing architecture of the methyl compound **3** is not related to any of the preceding structures. In this case, the N-H···O bonding leads to centrosymmetric cyclodimers, which pack in such a way that each methyl group is located between two oxygen atoms and above the face of an aromatic ring in a topology consistent with C-H···O and C-H···C(π) bonding. All the structures are pervaded by weak C_{ar}-H···O hydrogen bonds; moreover, **1** displays a short C-H···F hydrogen bond and a C-F···C(π) interaction, and π-stacking of aromatic rings is observed in **1**, **3** and **4B**.

Key words: Hydrogen Bonding, Halogen Bonding, $\pi\cdots\pi$ Stacking, C-H/C-F···C(π) Interactions, Sulfonamides

Hintergrund

An Kohlenstoff gebundene Halogenatome X sind potentielle Bindungszentren für so genannte supramolekulare Synthone [3], in erster Linie Halogenbrücken C-X···O/N/S [4] und Halogen-Halogen-Wechselwirkungen C-X···X-C [5], ferner schwache Wasserstoffbrücken des Typs O-H/N-H/C-H···X-C [6a] und (X···π)-Wechselwirkungen [7]. Instruktive Erkenntnisse zu diesem Themenkreis können aus Kristallstruktur-Vergleichen in elementhomologen Reihen organischer Halogenverbindungen gewonnen werden [8], weil in derartigen Reihen die Halogenatome jeweils in gleicher Kovalenzumgebung vorliegen, aber mit wechselnder Ordnungszahl abgestufte Elektronegativitäten und Polarisierbarkeiten und dementsprechend unterschiedliche Potentiale für intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen. Enthalten die halogenhomologen Moleküle obendrein ein mehr oder weniger großes Reservoir an klassischen Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren, kann den Packungsarchitekturen entnommen werden, ob und inwieweit halogenbasierte Synthone mit den thermodynamisch stabileren Wasserstoffbrücken O-H/N-H···O/N [9] koexis-

0932–0776 / 05 / 0600–0645 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



	X	
1	F	11
2	Cl	12
3	Me	13
4	Br	14
5	I	15

Schema 1.

tieren oder in strukturprägender Weise konkurrieren können.

Unter diesen Gesichtspunkten haben wir kürzlich die Kristallstrukturen der in Schema 1 aufgeführten 4-Halogenbenzolsulfonamide **11**, **12**, **14** und **15** sowie der analogen 4-Methylverbindung **13** verglichen [8e]. Die fünf Molekülpackungen gehorchen insofern einem einheitlichen Bauprinzip, als zweidimensionale Netzwerke von starken Wasserstoffbrücken der Art N-H···O=S die strukturbestimmende Rolle spielen. Es resultieren lamellare Molekülschichten, in denen die innere polare Lamelle aus H_2NSO_2-Gruppen besteht, die umhüllenden Schichtregionen von den Arylringen gebildet werden und die 4-Substituenten an den Schichtoberflächen lokalisiert sind. Hinsichtlich der Schichtstapelung im Kristallverband unterscheidet sich die Fluorverbindung **11** grundlegend von den höheren Homologen **12**, **14** und **15**. Während bei den Letzteren die annähernd planaren Schichten unter Bildung von Zwischenschicht-Halogenbrücken C-Cl···O=S, C-Br···O=S bzw. C-I···N-S miteinander verzahnt sind, werden derartige Wechselwirkungen im Kristall der Fluorverbindung streng vermieden, indem sich die extrem elektronegativen und wenig polarisierbaren Fluoratome in den Grenzbereichen zwischen den stark gewellten und nicht verzahnten Schichten segregieren und große Abstände zu den polaren Lamellen der Nachbarschichten wahren. Da das Methyl-Analogon **13** der Chlor-Methyl-Austauschregel [10] folgt und isomorph zu **12** und **14** kristallisiert, üben die (allenfalls packungsstabilisierenden) Halogenbrücken in den von starken Wasserstoffbrücken dominierten Sulfonamid-Strukturen **12**, **14** und **15** sicherlich keine strukturbestimmende Funktion aus.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass die auf Wasserstoffbrücken basierten Schichtstrukturen der fünf Sulfonamide unmittelbar auf das optimale Donor-Akzeptor-Verhältnis von 2:2 in der H_2NSO_2-Gruppe zurückzuführen sind, wenden wir uns jetzt den korrespondierenden Disulfonylaminen **1**–**5** (Schema 1) zu. In den Molekülen dieser Reihe entfällt auf vier Sulfonyl-Sauerstoffatome nur eine einzige (stark acide [11]) NH-Funktion. Dementsprechend können lediglich Wasserstoffbrücken-Assoziate geringerer Dimensionalität, also Catemere oder Cyclooligomere, und konsequenterweise – bei den höheren Homologen – Halogenbrücken mit eindeutig strukturbestimmender Wirkung erwartet werden. In den Molekülpackungen von **1**, **2** und **4**, die wir im Folgenden betrachten, finden sich die Prognosen bestätigt. Leider konnten wir vom Iodhomolog **5** trotz breiter Variation der Züchtungsbedingungen niemals gut gewachsene Einkristalle erzeugen. Das Methyl-Analogen **3** indes wird mit berücksichtigt, um auch bei der vorliegenden Strukturreihe einen Nichthalogen-Substituenten ähnlicher Größe in den Vergleich einzubeziehen (Abstufung des Gruppenvolumens [10, 12]: F $<$ Cl $\approx$ Me $<$ Br).

Ergebnisse und Diskussion

Quellen der Strukturdaten

Alle Strukturbestimmungen beruhen auf Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur. Die Fluorverbindung **1** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Diese Struktur wurde vor längerer Zeit in unserem Laboratorium ermittelt und ohne nähere Beschreibung der Molekülpackung veröffentlicht [13]; der Packungsanalyse in der vorliegenden Arbeit liegen die Originaldaten zugrunde. Das Chlorhomolog **2**, dessen Struktur hier erstmalig vorgestellt wird, kristallisiert wie **1** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, jedoch mit dem Unterschied, dass die asymmetrische Einheit nur ein halbes Molekül enthält; das ausgewählte Stamm-Molekül liegt mit der N-H-Bindung auf der zweizähligen Drehachse $1/2, y, 3/4$. Die Kristallstruktur des Di(4-tosyl)amins **3** wurde ursprünglich von uns ermittelt, ohne Hinterlegung bei der CSD [14] in einer Dissertation [15] dokumentiert und später unabhängig davon durch Bock und Heigel [16] verifiziert. Nach den Ergebnissen beider Bestimmungen kristallisiert **3** orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* und enthält ein Molekül in der asymmetrischen Einheit. Aus dem eingangs genannten Grund wird **3** anhand

Parameter[a]	**1**	**2**	**3**	**4A**	**4B**[b]
O(1)-S(1)-N(1)-S(*m*)	−162,3(2)	−166,0(1)	167,2(1)	−158,9(4)	169,5(2)
O(2)-S(1)-N(1)-S(*m*)	−33,7(2)	−37,0(1)	39,5(1)	−30,3(5)	42,0(3)
C(11)-S(1)-N(1)-S(*m*)	83,8(2)	79,1(1)	−78,0(1)	87,2(4)	−74,4(3)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	−162,0(2)		160,8(1)	−148,5(4)	−178,7(3)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	−33,7(2)		31,5(1)	−17,5(5)	−49,9(3)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	82,7(2)		−85,0(1)	98,9(4)	67,1(3)
$\Delta\tau_{SN}$	0,5	0	7,1	11,6	8,1
C(11)-S(1)···S(*m*)-C(*n*)	153,5(1)	146,1(1)	−150,0(1)	173,2(3)	−5,4(2)
C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	28,7(3)	−12,8(2)	−19,9(2)	−5,1(6)	−0,9(4)
C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	−11,3(3)		−14,6(2)	17,5(6)	6,7(4)
φ(Aryl/Aryl)	16,7(1)	24,8(1)	29,6(1)	13,8(3)	10,2(2)

Tab. 1. Konformationsmerkmale der Moleküle von **1**–**3**, **4A** und **4B** (Angaben in °).

[a] Für **1**, **3**, **4A** und **4B**: $m = 2$, $n = 21$; für **2**: $m = 1^{A}$, $n = 11^{A}$ ($A \hat{=} -x+1, y, -z+3/2$); [b] Angaben für das eine von zwei unabhängigen, annähernd isometrischen Molekülen (s. Lit. [2]).

unserer eigenen Daten und erstmalig mit ausführlicher Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen in den Strukturvergleich einbezogen. Für das Bromhomolog **4** haben wir kürzlich zwei Konformationspolymorphe **4A** und **4B** beschrieben [2]; beide kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$, ersteres mit einem, letzteres mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (CSD-Refcode für **4A**: YABKUI01, für **4B**: YABKUI).

Asymmetrische Einheiten

Die asymmetrischen Einheiten von **1**, **2** und **3** sind in den Abbn. 1, 5 bzw. 10, die der Dimorphe **4A** und **4B** in der Originalveröffentlichung [2] dargestellt. Bindungslängen und -winkel liegen in den für $HN(SO_2C)_2$-Fragmente oder substituierte Phenylringe geltenden Normalbereichen [17, 18]. Von größerem Interesse sind die Molekülkonformationen (Tab. 1). In **1**, **3** und **4A** haben diese jeweils eine gestreckte Form mit C_2-Pseudosymmetrie des $N(SO_2C)_2$-Gerüsts, in **2** ebenfalls die gestreckte Form mit kristallographischer C_2-Symmetrie, in **4B** eine gefaltete Form mit C_S-Pseudosymmetrie des zentralen Gerüsts. Bei der gestreckten Form befinden sich die *ipso*-C-Atome der Arylgruppen auf verschiedenen Seiten, bei der gefalteten auf der gleichen Seite der NS_2-Ebene (C_2-Form: zweizählige Drehachse entlang der Halbierenden des S-N-S-Winkels, Torsionen C-S-N-S mit gleichem Vorzeichen, Pseudotorsion C-S···S-C antiperiplanar; C_S-Form: Spiegelebene senkrecht zum NS_2-Dreieck, Torsionen 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 belegt, dass die pseudosymmetrischen Moleküle nur geringfügig von idealer C_2- bzw. C_S-Symmetrie abweichen. Unabhängig von der lokalen Symmetrie weisen sämtliche Sulfonylgruppen eine antiperiplanare und eine synclinale S=O-Bindung auf (s. Torsionen O-S-N-S), wobei die *ap*-Sauerstoffatome

Tab. 2. Konformationssymmetrie von **1**, **2** und **4** in strukturell untersuchten Molekülverbindungen.

(**1**)$_2$·Me_2SO [20a]	C_2
(**1**)$_2$·$(Me_2N)_2CO$ [20b]	C_2
[(**2**)$_2$·Me_2SO]·$MeNO_2$ [20b]	C_2
1·Pyridin-N-oxid [20c]	C_S
2·$HC(O)NMe_2$ [20c]	C_S
4·$(MeNH)_2CO$ [20c]	C_S
(**1**)$_2$·$(H_2O)_2$·(18-Krone-6) [13]	C_S
(**1**)$_2$·$(Me_2SO)_2$·(18-Krone-6) [20d]	C_S
(**2**)$_2$·$(MeOH)_2$·(18-Krone-6) [20e]	C_S

die Endglieder einer W-förmigen, annähernd planaren Sequenz O-S-N-S-O darstellen. Der generellen Regel [17] folgend orientieren sich die Ebenen der Arylringe ungefähr ekliptisch zur benachbarten S=O(*sc*)-Bindung, so dass relativ kleine Ring-Interplanarwinkel φ resultieren (s. Torsionen C-C-S-O und φ-Beträge in Tab. 1).

Mit Ausnahme von **4B** nehmen die Moleküle in allen uns bekannten Strukturen reiner kristalliner Disulfonylamine [19] die gestreckte C_2-Konformation an. Als stichhaltiges Indiz für relativ niedrige Rotationsbarrieren um die S-N-Bindungen ist indes zu werten, dass in Molekülverbindungen von **1**, **2** und **4** mit ungeladenen Sauerstoffbasen die Disulfonylamin-Komponente je nach Erfordernis der supramolekularen Architektur entweder mit gestreckter C_2- oder mit gefalteter C_S-Konformation in Erscheinung tritt (Tab. 2).

Die Kristallstrukturen im Überblick

Abgesehen davon, dass in den Strukturen von **1**, **2** und **4** (zwei Polymorphe) die Moleküle jeweils über starke Wasserstoffbrücken N-H···O zu infiniten Catemeren verknüpft sind, unterscheiden sich die drei halogenhomologen Verbindungen sehr deutlich im Packungsverhalten der Halogenatome. In der Abstufung spiegelt sich das allgemeine Prinzip wider, dem zufolge die Stärke und strukturprägende Wirkung von Halogenbrücken mit der Ordnungszahl des Halogens

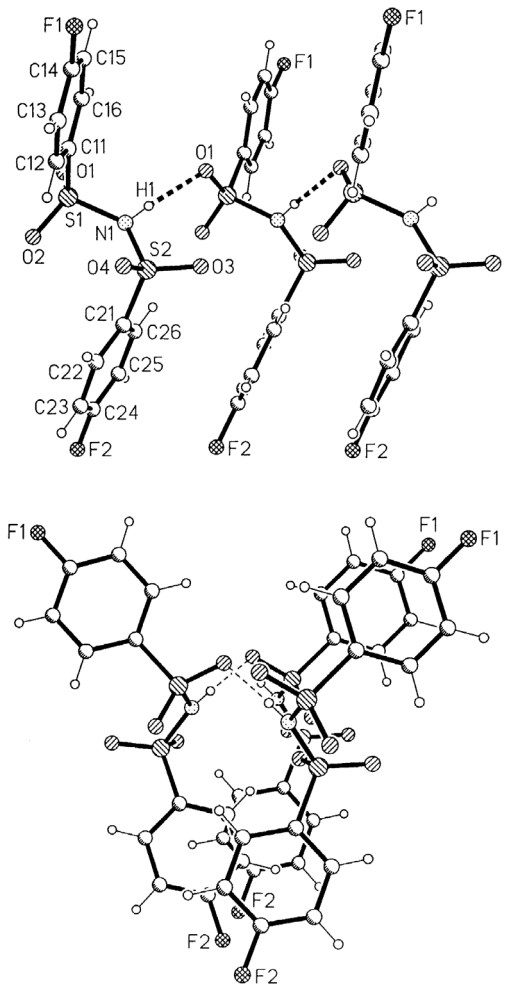


Abb. 1. Durch starke Wasserstoffbrücken erzeugte Molekülkette in der Kristallstruktur von **1**. Blickrichtung: oben senkrecht, unten parallel zur Kettenachse; oben links asymmetrische Einheit mit Atomnummerierung.

zunimmt. Im Gegensatz zur Methylverbindung **13** in der Sulfonamid-Reihe folgt Di(4-tosyl)amin **3** nicht der Chlor-Methyl-Austauschregel. Außerdem weicht **3** auch insofern von den Halogenverbindungen ab, als nicht Catemere, sondern (N-H···O)-basierte finite Cyclodimere die supramolekularen Grundbausteine der Molekülpackung bilden; auf mögliche Gründe für diesen Umbruch des Wasserstoffbrückenmusters wird bei der Einzelbeschreibung von **3** eingegangen.

In den Strukturen der niederen Homologen **1** und **2** existieren zweidimensionale Domänen, in denen parallele Catemere mit Hilfe schwacher Wasserstoffbrücken C-H···O schichtartige Verbände (Pseudoschichten) bilden, die eine bemerkenswerte topologische

Tab. 3. Wasserstoffbrücken N-H···O und C-H···O in der Struktur von **1** (Angaben in pm oder °).

Nr.	D-H···A	H···A	D···A	D-H···A
1	N(1)-H(1)···O(1^{i})^{a}	205(2)	289,6(3)	176(3)
2	C(16)-H(16)···O(1^{ii})	250	344,3(4)	146
3	C(15)-H(15)···O(3^{iii})	261	365,9(4)	163
4	C(23)-H(23)···O(2^{iv})	238	335,4(4)	150
5	C(25)-H(25)···O(4^{v})	247	351,7(4)	163

Symmetrieoperatoren: ^{i} $x,\ -y+1,\ z+1/2$; ^{ii} $-x,\ -y+1,\ -z$; ^{iii} $-x,\ y,\ -z+1/2$; ^{iv} $-x+1/2,\ -y+1/2,\ -z$; ^{v} $-x+1/2,\ y+1/2,\ -z+1/2$; ^{a} N(1)-H(1): 85(2) pm.

Ähnlichkeit mit den echten lamellaren Schichten der entsprechenden Sulfonamide **12** und **13** aufweisen. In ihrem Erscheinungsbild – extrem gewellt bei **1** gegenüber annähernd planar bei **2** – sind die Pseudoschichten daraufhin ausgelegt, bei der Stapelung im Kristallverband Fluor-Sauerstoff-Kontakte zu vermeiden bzw. Chlor-Sauerstoff-Kontakte herbeizuführen, ähnlich wie es bei **11** und **12** der Fall ist. In Struktur **1** sind benachbarte Pseudoschichten über π-Wechselwirkungen aromatischer Ringe miteinander verknüpft, die Fluoratome segregieren sich in unendlichen Kanälen (bei **11**: in zweidimensionalen Bereichen) und gehen enge (F···F)-, jedoch keine vergleichbaren (F···O)-Kontakte ein. In **2** verzahnen sich benachbarte Pseudoschichten mit dem Ergebnis, dass die Cl-C-Gruppen trotz sterischer Hinderung lange Zwischenschicht-Halogenbrücken des gegabelten Typs C-Cl(···O)$_2$ bilden, wobei jedes Catemer mit vier anderen über derartige Wechselwirkungen verknüpft ist und ein dreidimensionales Netzwerk aus starken Wasserstoffbrücken und schwachen Chlorbrücken resultiert. Beim Übergang zu den Polymorphen **4A** und **4B** des Bromhomologs wandelt sich das Bild erneut. Hier erlangen die relativ kurzen Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen, die überdies doppelt so häufig sind wie die zu Catemeren führenden H-Brücken, supramolekulare Gleichberechtigung mit den starken Wasserstoffbrücken. Beide Packungen bestehen aus einzelnen Schichten, in denen die Moleküle in einer Dimension über die Wasserstoffbrücken N-H···O und transversal dazu über die Halogenbrücken C-Br···O miteinander verknüpft sind.

Vorbemerkungen zu den Strukturbeschreibungen

Zur Bewertung kurzer intermolekularer Atomabstände werden die konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien [21] und, dem Modell der polaren Abflachung [22] folgend, für die schwereren Halogenatome die fallweise adäquateren polaren Kleinradien herangezogen (isotrope Radien: C 170, N 155,

O 152, F 147, Cl 175, Br 185 pm, H 120 pm [21a] bzw. 110 pm [21b]; polare Kleinradien: Cl 158, Br 154 pm). Der graphentheoretischen Charakterisierung von Wasserstoffbrückenmustern liegen die Richtlinien von Bernstein *et al.* [23] zugrunde. Für alle Kontakte mit CH-Gruppen (Tabn. 3 bis 8) wurden die C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert [6b].

Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin

Im Kristall der Fluorverbindung **1** sind die gestreckten Moleküle über äquivalente Zweizentren-Wasserstoffbrücken N-H···O zu Catemeren des unitären Graphensatzes C(4) assoziiert; als Wasserstoffbrückenakzeptor dient ein antiperiplanares Sauerstoffatom (Abb. 1 und H-Brücke Nr. 1 in Tab. 3). Die Ketten verlaufen parallel zur *z*-Achse, pflanzen sich durch *c*-Gleitspiegelung fort und haben ein A-förmiges Querschnittprofil, wobei die Scheitellinie des Catemers von den Fluoratomen F(2), die beiden Fußlinien von den Fluoratomen F(1) und die Querverstrebung zwischen den Kettenwänden von den Wasserstoffbrückensystemen gebildet werden. Beachtlicherweise lässt sich durch Cokristallisation von **1** mit schwachen Basen geringen Volumens das Catemer unter Wahrung der Topologie zu dimeren Repetiereinheiten abbauen; auf diesem Weg entstanden die in Tab. 2 angeführten nulldimensionalen Molekülverbindungen $(\mathbf{1})_2{\cdot}Me_2SO$ und $(\mathbf{1})_2{\cdot}(Me_2N)_2CO$, in denen die Base jeweils zwischen zwei V-förmig angeordneten Molekülen **1** eingeschlossen und über zwei heteromolekulare Wasserstoffbrücken N-H···O(Base) mit denselben verknüpft ist (durch stärkere Basen werden Disulfonylamine unter Bildung von Onium-Salzen deprotoniert [17b, 24]).

Dem Augenschein zuwider existieren innerhalb des isolierten Catemers keine π-Wechselwirkungen aromatischer Ringe. Im gemeinsamen Stapel der höher nummerierten Arylgruppen ist der Stammring von seinen Nachbarn bei x, $-y+1$, $z \pm 1/2$ durch Zentrenabstände von 436 pm und Vertikalabstände von 357 bzw. 316 pm getrennt; die Interplanarwinkel betragen 10,7°. Dieser Geometrie entspricht eine Lateralverschiebung von 250 – 300 pm, die mit wirksamer π-Wechselwirkung nicht vereinbar ist. In den beiden auf Translation beruhenden Stapeln aus niedriger nummerierten Ringen ist π-Wechselwirkung angesichts der großen Periode $c = 752$ pm von vornherein ausgeschlossen.

Der letztere Umstand ist mit mangelhafter Raumerfüllung verbunden und wird in der Kristallstruktur

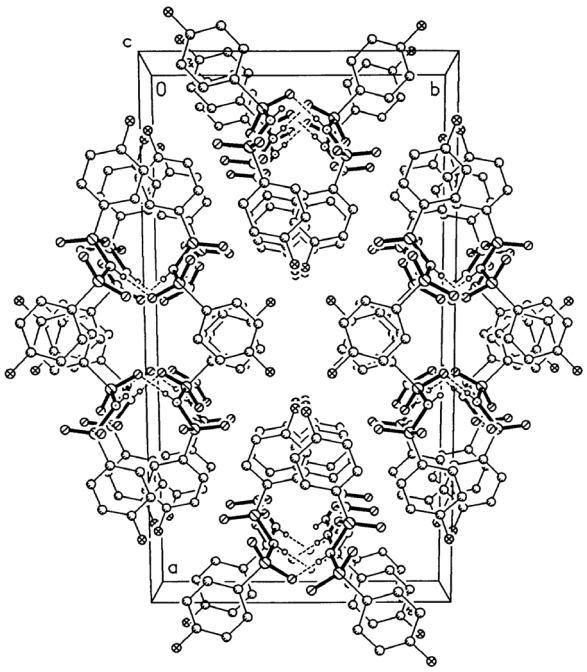


Abb. 2. Kristallstruktur von **1**: Querschnitt durch sechs Molekülketten (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt, CH-Gruppen ohne H-Atome).

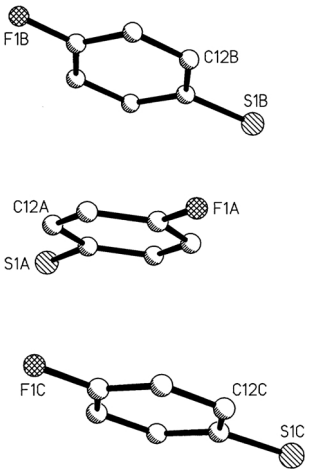


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** (vgl. Abb. 2): π-Stapelung der niedriger nummerierten 4-Fluorphenyl-Ringe (CH-Gruppen ohne H-Atome).

(Abb. 2) dadurch behoben, dass jeweils zwei Catemere, die sowohl über eine zweizählige Drehachse parallel zu y als auch über ein Symmetriezentrum in Beziehung stehen, Doppelketten rautenförmigen Querschnitts bilden, indem sich die Translationssequenzen niedrig nummerierter Ringe in typischer π-Stapelgeometrie [25] miteinander verzahnen. Die kollektive Anordnung dieser Doppelketten geschieht nach Art eines Rhombenparketts, so dass im Endeffekt

dichte Molekülpackung in drei Dimensionen erreicht wird. Ein Ausschnitt aus dem unendlichen π-Stapel ist in Abb. 3 dargestellt (Ring A ist der Stammring; Symmetrieoperator für Ring B: $-x, y, -z-1/2$, für Ring C: $-x, y, -z+1/2$). Es gilt die folgende Geometrie: Interplanarwinkel φ(A/B) = φ(A/C) = 9,0°, Ringzentrenabstände $d(Z_A \cdots Z_B) = 378,9$ und $d(Z_A \cdots Z_C)$ = 379,4 pm, Vertikalabstände $d_V(Z_B \cdots \text{Ring A})$ = 376,1 und $d_V(Z_C \cdots \text{Ring A})$ = 356,0 pm, Lateralverschiebungen d_L(A/B) $\approx$ 50 und d_L(A/C) $\approx$ 130 pm, Torsionen $T(F_A \cdots Z_A \cdots Z_B \cdots F_B) = 91,8$ und $T(F_A \cdots Z_A \cdots Z_C \cdots F_C) = 87,3°$. Ein ähnlicher, ebenfalls unendlicher π-Stapel, jedoch mit T $\approx$ 120°, findet sich in der Struktur des Sulfonamids **11** (s. unten).

Wie in Abb. 2 zu erkennen ist, sind die antiperiplanaren Sauerstoffatome O(1) und O(3) ins Innere der Doppelkette, die synclinalen Atome O(2) und O(4) nach außen gerichtet. Tab. 3 zufolge akzeptiert jedes dieser Zentren eine geometrisch einwandfreie schwache H-Brücke des Typs C(sp^2)-H$\cdots$O [6c], in deren individuellen Packungsfunktionen sich die Orientierung der jeweiligen Akzeptorgruppe widerspiegelt. Während die Brücken Nr. 2 und 3 die zur Doppelkette vereinigten Catemere miteinander verknüpfen und die π-Stapel-Wechselwirkung unterstützen, wirken die auffallend kurzen, um Symmetriezentren gruppierten Brücken Nr. 4 und 5 reißverschlussartig zwischen unterschiedlichen Doppelketten, die in Richtung der *xy*-Flächendiagonalen gegeneinander versetzt sind.

Die Verwandtschaft der Strukturen **1** und **11** wird deutlich, wenn man bei der Packungsanalyse für **1** den schwachen H-Brücken Nr. 4 und 5 Priorität vor der π-Stapel-Wechselwirkung einräumt. Aus dieser Sicht verknüpfen die schwachen H-Brücken einzelne Catemere zu Pseudoschichten, die ähnlich stark gewellt sind wie die auf zweidimensionalen (N-H$\cdots$O)-Netzwerken beruhenden lamellaren Schichten von **11**; durch jede Elementarzelle verlaufen zwei derartige Pseudoschichten bei $x \approx 1/4$ und $3/4$ (Abb. 2). Ein bedeutsamer Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist darauf zurückzuführen, dass die innere Schichtlamelle bei **11** ausschließlich aus H_2NSO_2-Gruppen, bei **1** hingegen aus alternierenden Bändern von $HN(SO_2)_2$-Gruppen und aromatischen CH-Donoren besteht. Demzufolge sind in der kompakteren Schicht von **11** alle Arylgruppen schichtintern zu π-Stapeln gereiht, während dieser Effekt in der Pseudoschicht von **1** nicht möglich ist und erst als Verknüpfungselement zwischen benachbarten Pseudoschichten in Erscheinung tritt, wobei nur die Hälfte der (doppelt so häufigen) Arylgruppen an der π-Stapelung teilnimmt. In der Sulfonamid-Struktur konzentrieren sich die Fluoratome mit zweidimensionaler Verteilung in den Zwischenschichtbereichen, im Fall des Disulfonylamins in isolierten, *z*-orientierten Kanälen, die in *y*-Richtung durch jeweils zwei π-Stapel separiert sind (Abb. 2).

Tab. 4. Kurze intermolekulare Kontakte der Fluoratome in **1** (Angaben in pm oder °)[a].

F(1)$\cdots$H(13^{vi})	248	F(1)$\cdots$F(2^{vii})	288,6(3)
F(1)$\cdots$C(13^{vi})	352,5(4)	F(1)$\cdots$F(2^{viii})	281,4(3)
C(14)-F(1)$\cdots$H(13^{vi})	111	C(14)-F(1)$\cdots$F(2^{vii})	119,6(2)
F(1)$\cdots$H(13^{vi})-C(13^{vi})	162	C(14)-F(1)$\cdots$F(2^{viii})	156,9(2)
F(1)$\cdots$C(24^{vii})	324,7(4)	F(1)$\cdots$F(2^{vii})-C(24^{vii})	92,8(2)
F(1)$\cdots$M^{vii}	328,0	F(1)$\cdots$F(2^{viii})-C(24^{viii})	154,9(2)
C(14)-F(1)$\cdots$C(24^{vii})	129,1(2)	F(2^{vii})$\cdots$F(1)$\cdots$F(2^{viii})	83,4(1)
C(14)-F(1)$\cdots$M^{vii}	120,6	F(1)$\cdots$F(2^{viii})$\cdots$F(1^{ix})	110,7(1)
ε[F(1)$\cdots$C(24^{vii})]	55,5		
ε[F(1)$\cdots$M^{vii}]	54,6		

Symmetrieoperatoren: ^{vi} $-x, -y, -z$; ^{vii} $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^{viii} $x-1/2, y-1/2, z$; ^{ix} $x, -y, z+1/2$; [a] M = Mittelpunkt der Bindung C(23)-C(24), ε[F(1)$\cdots$Y] = Elevation des Vektors F(1)$\cdots$Y relativ zur Ringebene.

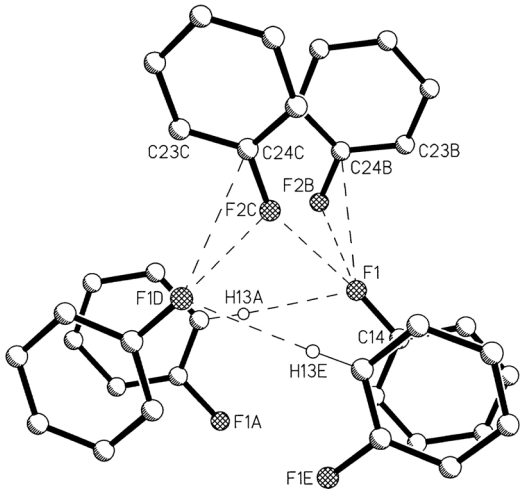


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1** (vgl. Abb. 2): Kurze intermolekulare Kontakte der Fluoratome (CH-Gruppen teilweise ohne H-Atome; Symmetrieoperatoren A bis D in Tab. 4, Operator E: $-x, y, -z+1/2$).

Wie aus Abb. 4 und Tab. 4 hervorgeht, führt die eindimensionale Segregation der Fluoratome in **1** zu einer schwachen Wasserstoffbrücke des seltenen Typs C-H$\cdots$F-C, einer geometrisch gut ausgebildeten (C-F$\cdots\pi$)-Wechselwirkung und zu zwei unabhängigen kurzen Fluor-Fluor-Abständen, während Fluor-Sauerstoff-Kontakte vermieden werden. Der kürzeste Abstand der letzteren Art, d[F(1)$\cdots$O(4)] =

385 pm mit O(4) bei $-x$, y, $-z+1/2$, befindet sich im π-Stapel und überschreitet die Van-der-Waals-Schwelle um rund 85 pm. Die Wasserstoffbrücke C(13^{A})-H(13^{A})$\cdots$F(1) zeichnet sich durch einen großen Winkel am H-Atom und einen (H$\cdots$F)-Abstand deutlich unterhalb der Van-der-Waals-Schwellen (267 oder 257 pm) aus und verdankt ihre Existenz offenbar dem günstigen Umstand, dass der fragliche C-H-Donor in seiner Umgebung keinen besseren Akzeptor vorfindet als eine F-C-Gruppe nahezu optimaler Komplementarität [26–29]. Ferner ist F(1) mit einer Elevation von 55° über der Ringebene annähernd äquidistant zu C(24^{B}) und zum Mittelpunkt der Bindung C(23^{B})-C(24^{B}) angeordnet, wobei die betreffenden Abstände signifikant unterhalb der Schwellen von 333 bzw. 349 pm liegen, die als Ausschlussgrenzen für (C-F$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen im Gebrauch sind [7]. Der energetische Charakter der Fluor-Fluor-Kontakte ist fraglich. Im Allgemeinen werden Halogen-Halogen-Anziehungswechselwirkungen nur mit den leichter polarisierbaren schwereren Halogenatomen in Verbindung gebracht [5], doch wurden gelegentlich auch kurze Fluor-Fluor-Kontakte im Bereich 275-285 pm als strukturstabilisierende Faktoren eingeschätzt [8b, 30]. Im Fall von **1** ordnen sich F(1) und F(2) alternierend zu stark gewinkelten, in *z*-Richtung verlaufenden Ketten, in denen die Atomabstände von 281 und 289 pm die konventionelle Van-der-Waals-Schwelle um 13 bzw. 5 pm unterschreiten. Zum Vergleich sei auf den wesentlich größeren Abstand d[F(2^{B})$\cdots$F(2^{C})] = 379 pm im Stapel der höher nummerierten Arylringe (Abb. 4) hingewiesen.

Di(4-chlorbenzolsulfonyl)amin

In der Struktur der Chlorverbindung **2** ist jedes der ideal C_2-symmetrisehen Moleküle über eine Dreizentren-Wasserstoffbrücke N-H($\cdots$O)$_2$ und zwei schwache H-Brücken C-H$\cdots$O an zwei andere Moleküle gebunden; als Akzeptoren dienen die antiperiplanaren Sauerstoffatome. Diese Verknüpfung wiederholt sich reißverschlussartig, so dass unendliche Catemere entstehen (Abb. 5; Tab. 5: H-Brücken Nr. 1a, 1b und 2). Die N-H-Bindungen liegen mit alternierender Orientierung auf zweizähligen Drehachsen parallel zu *y*, die Ketten selbst verlaufen in *z*-Richtung und pflanzen sich simultan durch *c*-Gleitspiegelung und über Symmetriezentren fort. Im Gegensatz zum A-Profil der Molekülketten in **1** (Abb. 1) haben die Catemere von **2** einen H-förmigen Querschnitt. In den

Tab. 5. Wasserstoffbrücken N-H$\cdots$O und C-H$\cdots$O in der Struktur von **2** (Angaben in pm oder °).

Nr.	D-H$\cdots$A	H$\cdots$A	D$\cdots$A	D-H$\cdots$A
1a	N(1)-H(1)$\cdots$O(1^{i})^{a}	240(1)	309,5(2)	139(1)
1b	N(1)-H(1)$\cdots$O(1^{ii})^{a}	240(1)	309,5(2)	139(1)
2	C(16)-H(16)$\cdots$O(1^{i})	242	343,6(2)	156
3	C(12)-H(12)$\cdots$O(2^{iii})	257	325,5(2)	121
4	C(13)-H(13)$\cdots$O(2^{iii})	261	327,2(2)	119

Symmetrieoperatoren: ^{i} $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$; ^{ii} x, $-y+1$, $z+1/2$; ^{iii} $-x+1$, $-y$, $-z+1$; ^{a} N(1)-H(1): 86(2) pm.

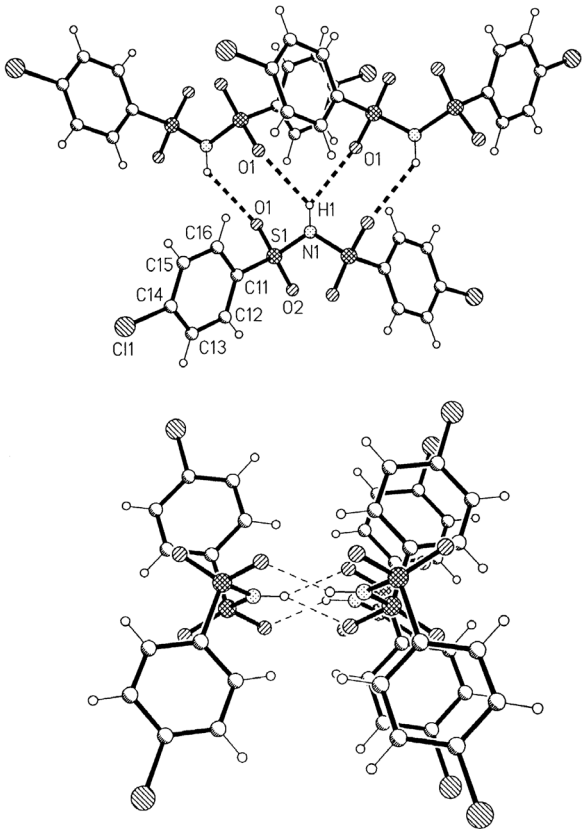


Abb. 5. Durch starke und schwache Wasserstoffbrücken erzeugte Molekülkette in der Kristallstruktur von **2**. Blickrichtung: oben senkrecht, unten parallel zur Kettenachse; oben links asymmetrische Einheit mit Atomnummerierung. Der Übersichtlichkeit halber sind die schwachen H-Brücken C(16)-H(16)$\cdots$O(1) nicht explizit dargestellt.

vier Stapeln von Chlorphenyl-Gruppen, die paarweise einen muldenförmigen unendlichen Hohlraum begrenzen, finden sich die Ringe jeweils durch Translation mit der Periode $c = 724$ pm und ohne π-Wechselwirkung aufgereiht (Vertikalabstand zwischen Nachbarringen: 657 pm). Auf die graphentheoretische Analyse des (N-H$\cdots$O)-Musters wird weiter unten eingegangen.

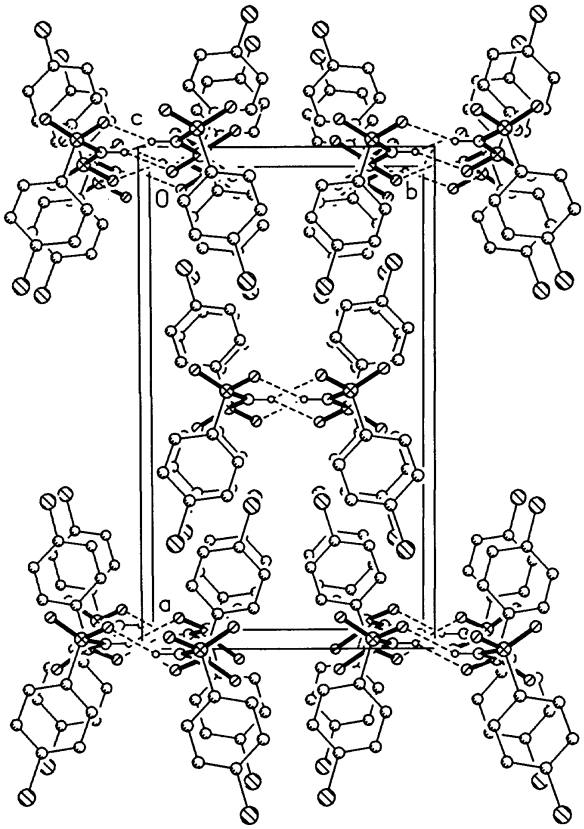


Abb. 6. Kristallstruktur von **2**: Querschnitt durch fünf Molekülketten (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt, CH-Gruppen ohne H-Atome).

In der Kristallstruktur (Abb. 6) sind die Molekülketten parallel zur *yz*-Fläche in lamellaren Pseudoschichten angeordnet. Zwischen benachbarten, durch *y*-Translation in Beziehung stehenden Catemeren existieren die in Tab. 5 unter Nr. 3 und 4 angeführten Kontakte, die sich um Symmetriezentren verteilen und gegabelte schwache H-Brücken des Typs $(C\text{-}H\cdots)_2O$ darstellen; als Akzeptoren wirken die seitlich aus den Catemeren herausragenden synclinalen Sauerstoffatome. Um eine möglichst dichte Stapelung in *x*-Richtung zu erreichen, sind benachbarte Pseudoschichten um $b/2$ gegeneinander versetzt. Dadurch können die C-Cl-Gruppen merklich in die Mulden der Nachbarschichten eindringen, wobei jede Mulde zwei Chloratom-Reihen aufnimmt und im Endeffekt jedes Catemer über lange gegabelte Halogenbrücken $C\text{-}Cl(\cdots O)_2$ mit vier anderen Catemeren verknüpft ist (Einzelheiten s. unten).

Wie im Strukturpaar **1**/**11** besteht zwischen den Molekülpackungen des Disulfonylamins **2** und des korrespondierenden Sulfonamids **12** eine beachtliche supramolekulare Verwandtschaft. In **2** beruht der Zusammenhalt der lamellaren Schichten auf alternierenden eindimensionalen Systemen starker plus schwacher bzw. nur schwacher Wasserstoffbrücken, in **12** auf einem zweidimensionalen Netzwerk starker H-Brücken. Die Verteilung der von Arylgruppen gebildeten Translationsstapel auf die beiden Schichtseiten ist bei **2** durch die Konstitution und die Konformation der bicyclischen Moleküle vorgegeben, bei **12** durch kristallographische Gleitspiegelung der monocyclischen Moleküle hervorgerufen. Für die gegenseitige Verzahnung der im Kristallverband gestapelten Schichten ist ausschlaggebend, dass in der Sulfonamid-Struktur auf jede der zwischen Ringstapeln ausgesparten Mul-

Tab. 6. Kurze intermolekulare Kontakte des Chloratoms in **2** (Angaben in pm oder °)[a].

Cl(1)···H(15^{iv})	287	Cl(1)···O(1^{v})	342,0(1)
Cl(1)···H(16^{iv})	293	Cl(1)···O(2^{v})	355,5(1)
C(14)-Cl(1)···H(15^{iv})	98	C(14)-Cl(1)···O(1^{v})	166,4(1)
C(14)-Cl(1)···H(16^{iv})	149	C(14)-Cl(1)···O(2^{v})	124,8(1)
H(15^{iv})···Cl(1)···H(16^{iv})	51	O(1^{iv})···Cl(1)···O(2^{v})	41,6(1)
Cl(1)···H(15^{iv})-C(15^{iv})	125	Cl(l)···O(1^{v})-S(1^{v})	94,6(1)
Cl(1)···H(16^{iv})-C(16^{iv})	122	Cl(1)···O(2^{v})-S(1^{v})	89,2(1)
Cl(1)···C(15^{iv})	359,9(2)	Cl(l)···Cl(1^{vi})	370,6(1)
Cl(l)···C(16^{iv})	362,6(2)	C(14)-Cl(1)···Cl(1^{vi})	79,8(1)
Cl(1)···M^{iv}	354,6		
C(14)-Cl(1)···C(15^{iv})	112,2(1)		
C(14)-Cl(1)···C(16^{iv})	134,2(1)		
ε[Cl(1)···M^{iv}]	7,3		

Symmetrieoperatoren: ^{iv} $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{v} $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^{vi} $-x+1/2, -y+1/2, -z$; [a] M = Mittelpunkt der Bindung C(15)-C(16); ε = Elevation (vgl. Tab. 4).

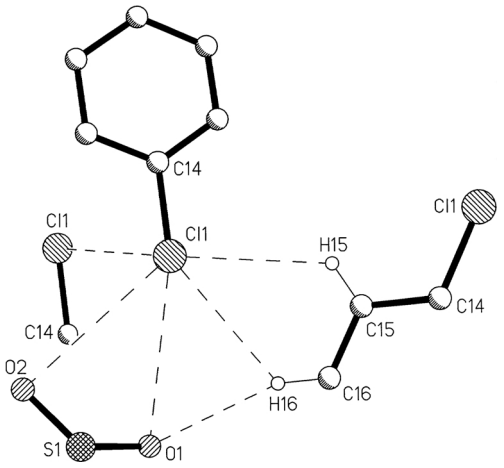


Abb. 7. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (vgl. Abb. 6): Kurze intermolekulare Kontakte des Chloratoms (CH-Gruppen teilweise ohne H-Atome). Die gezeigten Fragmente gehören zu vier verschiedenen Molekülen (Symmetrieoperatoren in Tab. 6).

den nur eine Chloratom-Reihe entfällt. Dadurch ist den Cl-C-Gruppen in **12** die Möglichkeit gegeben, äquidistant zu den Ringstapeln und wesentlich tiefer in die Hohlräume einzudringen und relativ kurze, nicht gegabelte Halogenbrücken C-Cl···O zu den Nachbarschichten zu bilden.

Die intermolekularen Kontakte des Chloratoms in **2** (Abb. 7, Tab. 6), von denen keiner die konventionelle Van-der-Waals-Schwelle nennenswert unterschreitet, bestehen aus einer nahezu isometrischen „Chelat"-Wechselwirkung mit zwei vicinalen C-H-Gruppen, einer deutlich unsymmetrischen „Chelat"-Wechselwirkung mit zwei geminalen Sauerstoffatomen und einem Chlor-Chlor-Kontakt untergeordneter Bedeutung. Der letztere Abstand übertrifft den isotropen Durchmesser des Chloratoms (350 pm) um rund 20 pm und gehört, da über ein Symmetriezentrum erzeugt, dem Halogen-Halogen-Kontakttyp I an, der auch bei kürzeren Abständen als nichtbindend eingeschätzt wird [5]. Hingegen liegen die Chlor-Wasserstoff-Abstände um einige Pikometer unter- bzw. oberhalb der mit isotropen Radien definierten Van-der-Waals-Schwellen (295 oder 285 pm), während die zugehörigen Chlor-Kohlenstoff-Abstände in etwa der für (C-Cl···π)-Wechselwirkungen gebräuchlichen Ausschlussgrenze von 362 pm [7a] entsprechen bzw. die alternativ vorgeschlagene Grenze von 380 pm [7b] deutlich unterschreiten. Angesichts der sehr geringen Elevation des Chloratoms über der Ringebene ist allerdings mit effizienter π-Wechselwirkung kaum zu rechnen. Für kurze Kontakte der Art C-H···Cl-C wird der Wasserstoffbrücken-Charakter von verschiedenen Autoren in Zweifel gezogen oder marginalisiert [31]. Es mag sein, dass die entsprechenden Sequenzen in **2** tatsächlich nur ungerichtete Van-der-Waals-Wechselwirkungen darstellen, dagegen spricht jedoch, dass H(16) neben dem Kontakt zum Chloratom auch eine schwache H-Brücke des etablierten Typs C-H···O eingeht (Nr. 2 in Tab. 5; s. Abbn. 5 und 7) und, wie es für echte Dreizentrenbrücken erforderlich ist [6d], annähernd in der Ebene der Atome C(16), O(1), Cl(1) liegt [Winkelsumme an H(16): 357°, Abstand zur genannten Ebene: 30 pm]. In der chelatartigen Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkung entspricht zumindest die Hauptkomponente den geometrischen Kriterien einer langen Halogenbrücke. Der Winkel C-Cl···O tendiert zur Linearität, der Abstand Cl···O übertrifft zwar die Summe der isotropen Atomradien ($\sum_1 = 327$ pm) um 15 pm und die Summe aus isotropem Radius für Sauerstoff und polarem Kleinradius für Chlor ($\sum_2 = 310$ pm) um 32 pm, liegt aber unterhalb der empfohlenen Ausschlussgrenze ($\sum_1 + 20$ pm = 347 pm [32]) für gegabelte Brücken der Art C-Cl(···O)$_2$.

Die graphentheoretische Behandlung des in **2** auftretenden (N-H···O)-Wasserstoffbrückenmusters (Abb. 5) ist nicht völlig trivial. Da die Komponenten der Dreizentrenbrücken kristallographisch äquivalent sind und eine Kette aus Ringen bilden, muss das Muster bereits auf erstem Niveau mit Hilfe einer erweiterten Notation der Art C[R] vollständig beschreibbar sein. Für die homodromen und zentrosymmetrischen Achtringe gilt der weit verbreitete Graphensatz $R_2^2(8)$. Folgt man jetzt der Konvention und bezieht den Grad des Kettenmusters auf die kürzeste Repetiereinheit ···OSNH···, so ergibt sich der elementare Satz C(4) oder explizit $C_1^1(4)$, aus dem allerdings ein Hauptaspekt des Musters, nämlich der Dreizentren-Charakter der Brücken, nicht hervorgeht. Daher ist es sinnvoller, den komplexen Satz der nächstlängeren Repetiereinheit H···OSNSO··· zu verwenden und dem ungewöhnlichen Kettenmuster die erweiterte Notation $C_1^2(6)[R_2^2(8)]$ zuzuschreiben.

Di(4-brombenzolsulfonyl)amin (zwei Polymorphe)

In den zuvor ausführlich beschriebenen [2] Strukturen der Dimorphe **4A** und **4B** sind die Moleküle über Zweizentren-Wasserstoffbrücken N-H···O zu unendlichen Ketten assoziiert. Das Catemer besteht bei **4A** aus konformativ gestreckten äquivalenten Molekülen [elementarer unitärer Graphensatz: C(4)], bei **4B** aus zwei unabhängigen gefalteten Molekülen in alternierender Abfolge [unitärer Graphensatz: DD, elemen-

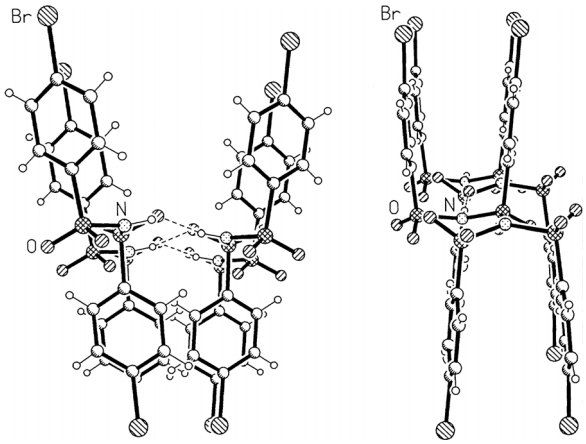


Abb. 8. Durch starke Wasserstoffbrücken erzeugte Molekülketten in den Kristallstrukturen von **4A** (links) und **4B**. Blickrichtung: jeweils parallel zur Kettenachse.

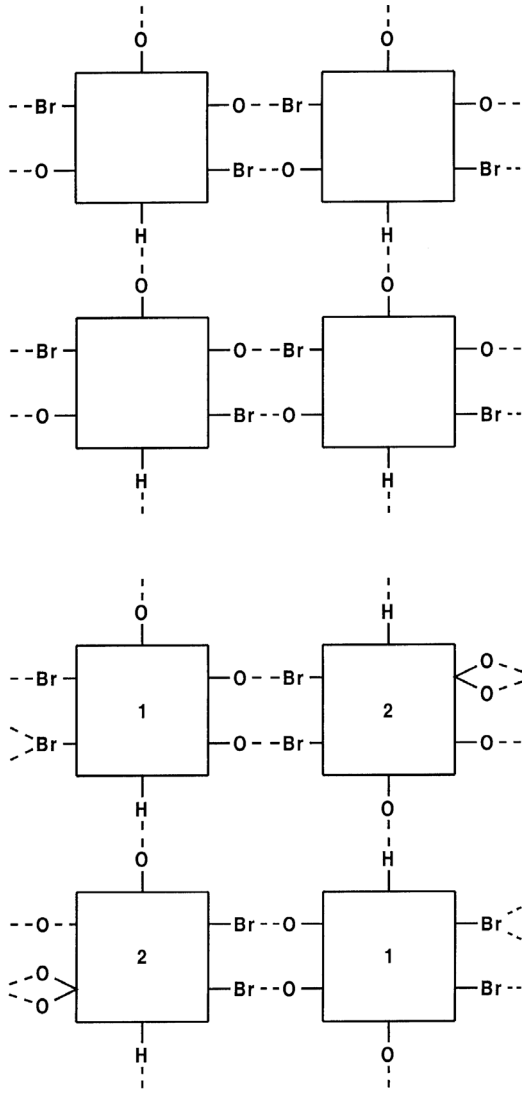


Abb. 9. Schematische Darstellung der von starken Wasserstoffbrücken N-H···O und Halogenbrücken C-Br···O erzeugten Molekülschichten in **4A** (oben) und **4B**. Die unabhängigen Moleküle von **4B** sind mit 1 und 2 gekennzeichnet.

tarer binärer Graphensatz: $C_2^2(8)$]; als Wasserstoffbrückenakzeptoren wirken in **4A** ein antiperiplanares, in **4B** zwei unabhängige synclinale Sauerstoffatome. Zum Vergleich mit **1** (Abb. 1) und **2** (Abb. 5) zeigt Abb. 8 die beiden Catemere im Querschnitt; die entsprechenden Seitenansichten finden sich in der Originalveröffentlichung.

Ungeachtet der extrem differierenden Molekülkonformationen sind die jeweiligen Catemere in der Weise miteinander verzahnt, dass jedes Bromatom eine Halogenbrücke zu einem Sauerstoffatom aus einem Nachbarcatemer eingehen kann. Es resultieren zweidimensionale Molekülschichten, deren Bauprinzipien schematisch in Abb. 9 dargestellt sind; die Originalveröffentlichung enthält konventionelle Aufsicht- und Querschnitt-Packungsbilder der Schichten. Im Einklang mit dem Verhältnis N-H/C-Br = 1 : 2 ist jedes Molekül über einzelne Wasserstoffbrücken mit zwei Nachbarmolekülen und über Paare von Halogenbrücken mit zwei weiteren Nachbarn verknüpft. Infolge der unterschiedlichen Molekülkonformationen weisen die zu Paaren gruppierten Halogenbrücken in **4A** entgegengesetzte, in **4B** gleichsinnige Orientierungen auf. Abgesehen von einer einzelnen gegabelten Sequenz des Typs C-Br(···O)$_2$ in **4B** handelt es sich bei den übrigen fünf unabhängigen Halogenbrücken um Zweizentren-Wechselwirkungen mit Brom-Sauerstoff-Abständen im Bereich 320–338 pm (Mittelwert: 328 pm) und Winkeln C-Br···O im Bereich 161–171° (Mittelwert: 168°). Obwohl die (Br···O)-Abstände nicht übermäßig kurz sind und in keinem der Fälle an die Summe (306 pm) aus isotropem Radius des Sauerstoff- und polarem Kleinradius des Bromatoms heranreichen, steht die gleichrangige Kooperation der Halogenbrücken mit den starken Wasserstoffbrücken außer Frage [33], dies umso mehr, als zwischen den Molekülschichten keine anderen gerichteten Wechselwirkungen auftreten als schwache H-Brücken des Typs C-H···O in **4A** und **4B** und ein π-Stapeldimer aromatischer Ringe in **4B**.

Di(4-methylbenzolsulfonyl)amin

Im Gegensatz zu den kettenförmigen Assoziaten in den Halogenverbindungen **1**, **2** und **4** sind in der Struktur von Di(4-tosyl)amin **3** die gestreckten Moleküle über zwei äquivalente Zweizentren-Wasserstoffbrücken des Typs N-H···O zu zentrosymmetrischen $R_2^2(8)$-Cyclodimeren verknüpft; als Akzeptor fungiert ein antiperiplanares Sauerstoffatom (Abb. 10 und H-Brücke Nr. 1 in Tab. 7). Die Nichtbefolgung der – rein sterisch begründeten – Chlor-Methyl-Austauschregel und der Umbruch des Wasserstoffbrückenmusters können logischerweise nur von spezifischen, d. h. nicht chloranalogen Packungsanforderungen der Methylgruppen hervorgerufen sein, eine Folgerung, die dadurch noch gefestigt wird, dass beim Übergang von **3** zur Struktur des unsubstituierten Di(benzolsulfonyl)amins [34] die Moleküle wieder zur Bildung von (N-H···O)-gestützten Catemeren

Tab. 7. Starke Wasserstoffbrücke N-H···O und kurze Kontakte C_{ar}-H···O/N in der Struktur von **3** (Angaben in pm oder °).

Nr.	D-H···A	H···A	D···A	D-H···A
1	N(1)-H(1)···O(1^{i})^{a}	203(2)	285,3(2)	165(2)
2	C(13)-H(13)···O(2^{ii})	261	352,5(2)	143
3	C(22)-H(22)···O(3^{iii})	268	347,7(3)	130
4	C(26)-H(26)···O(4^{iv})	241	325,0(2)	134
5	C(16)-H(16)···N(1^{i})	273	376,3(3)	161

Symmetrieoperatoren: ^{i} $-x+1, -y, -z+1$; ^{ii} $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{iii} $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; ^{iv} $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; ^{a} N(1)-H(1): 84(2) pm.

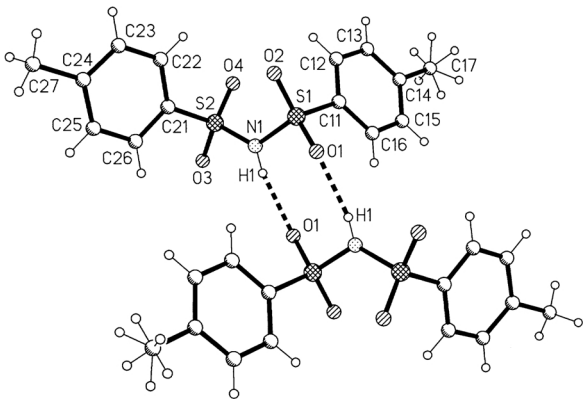


Abb. 10. Durch starke Wasserstoffbrücken erzeugtes inversionssymmetrisches Moleküldimer in der Kristallstruktur von **3** (oben asymmetrische Einheit mit Atomnummerierung; die niedriger nummerierte Methylgruppe wurde auf zwei Lagen verfeinert).

zurückkehren. Das Hauptziel der folgenden Erörterung besteht also darin, die Umgebungen der Methylgruppen eingehend zu inspizieren.

In der Kristallstruktur von **3** (Abb. 11) fallen dünne und mäßig gewellte Molekülschichten auf, die parallel zur *xz*-Fläche verlaufen und hinsichtlich der Raumerfüllung deutlich voneinander separiert sind. Die Arylringe orientieren sich ungefähr senkrecht, die Methylgruppen synclinal bzw. parallel zur mittleren Schichtebene; die Elevation über der *xz*-Fläche beträgt 29° für den Vektor C(14)-C(17) bzw. 1° für C(24)-C(27). Da in jeder Elementarzelle zwei Schichtausschnitte bei $y \approx 1/4$ und $y \approx 3/4$ enthalten sind, stehen Nachbarschichten über Symmetriezentren, zweizählige Schraubenachsen parallel zur *y*- und parallel zur *z*-Achse sowie Gleitspiegelebenen senkrecht zur *x*-Achse (*b*-Gleitspiegelung) miteinander in Beziehung. Den Zusammenhalt benachbarter Schichten gewährleisten, durch Symmetriezentren verdoppelt, die starken Wasserstoffbrücken N-H···O sowie die in Tab. 7 unter Nr. 2 – 5 aufgeführten

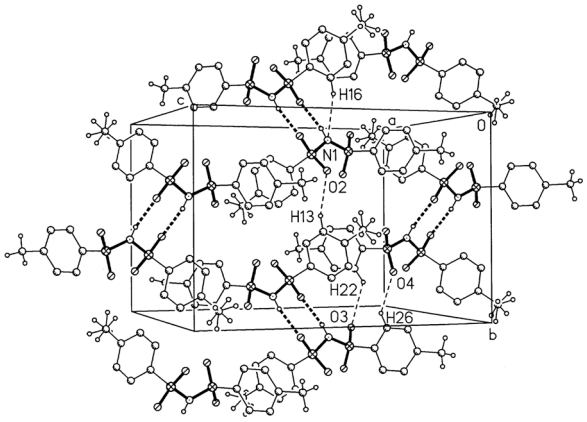


Abb. 11. Kristallstruktur von **3** (starke H-Brücken dick, ausgewählte schwache H-Brücken dünn gestrichelt; CH-Gruppen überwiegend ohne H-Atome).

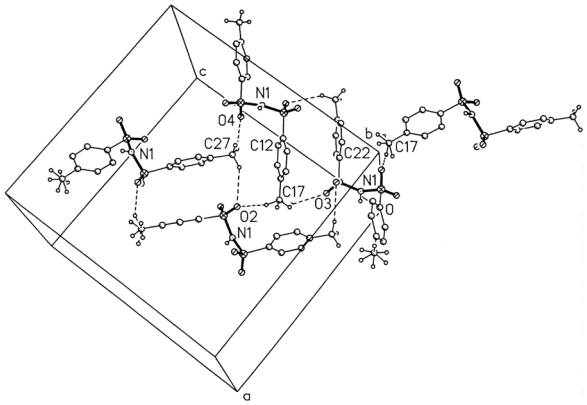


Abb. 12. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3** (vgl. Abb. 11): Umgebung der Methylgruppen (aromatische CH-Gruppen ohne H-Atome).

schwächeren Brücken des Typs C-H···O/N. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind die Letzteren, die ausschließlich von den zur Schichtoberfläche gerichteten aromatischen Donoren ausgehen, in Abb. 11 jeweils nur einmal explizit dargestellt; der Kontakt Nr. 5 tritt innerhalb des Cyclodimers auf und ist auch in Abb. 10 zu erkennen.

Die vordringlich interessierende Umgebung der Methylgruppen wird sichtbar, wenn man einen repräsentativen Schichtausschnitt mit Blick senkrecht zur Schichtebene betrachtet. Die innerhalb der Schicht wirkenden Symmetrieelemente – Gleitspiegelebenen senkrecht zur *y*-Achse (*c*-Gleitspiegelung) und senkrecht zur *z*-Achse (*a*-Gleitspiegelung) sowie zweizählige Schraubenachsen parallel zur *x*-Achse – erzeugen die in Abb. 12 gezeigte Schichtarchitektur. Als Ers-

Tab. 8. Kurze intermolekulare Kontakte der Methylgruppen in **3** (Angaben in pm oder °).

Nr.	C^2-C^1-H··A	H··A	C^1··A	C^1-H··A	C^2-C^1··A
1	C(24)-C(27)-H(27A)··O(2^{v})	256	351,9(3)	147	86,4(1)
2	C(24)-C(27)-H(27B)··O(4^{vi})	256	349,4(3)	144	104,7(1)
3	C(14)-C(17)-H(17B)··O(2^{vii})	274	367,6(3)	145	92,5(1)
4	C(14)-C(17)-H(17E)··O(3^{viii})	254	326,7(3)	124	77,2(1)
5	C(24)-C(27)-H(27A)··C(15^{vi})[a]	307	371,8(3)	119	152,6(2)
6	C(24)-C(27)-H(27A)··C(14^{vi})	330	393,8(3)	119	137,0(2)
7	C(24)-C(27)-H(27B)··C(12^{vi})[a]	312	395,3(3)	135	140,6(2)
8	C(24)-C(27)-H(27B)··C(11^{vi})	314	373,6(3)	116	158,4(2)

Symmetrieoperatoren: [v] $x, -y+1/2, z-1/2$; [vi] $x-1/2, y, -z+1/2$; [vii] $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; [viii] $x, -y+1/2, z+1/2$; [a] Abstand zum Ringzentrum für H(27A): 328 pm, für H(27B): 311 pm.

tes führt die *c*-Gleitspiegelung zu Molekülketten, in denen die antiparallelen nichtäquivalenten Arylringe in Form von intermolekularen Stapeldimeren angeordnet sind. Die Geometrie dieser Stapel lässt auf mäßige ($\pi\cdots\pi$)-Wechselwirkung [25] der aromatischen Systeme schließen (Interplanarwinkel: 8,1°, Ringzentren-Abstand: 414,4 pm, Vertikalabstände: 385,6 und 390,4 pm, Lateralverschiebung: *ca.* 150 pm; Symmetrieoperator: $x, -y+1/2, z+1/2$). Benachbarte Ketten dieser Art stehen über die beiden anderen Symmetrieoperationen miteinander in Beziehung. Dadurch gelangt jede Methylgruppe mit Winkeln C_{ar}-$C_{me}\cdots O$ von *ca.* 90° (Tab. 8, rechte Spalte unter Nr. 1 – 4) zwischen ein Sauerstoffatom aus der eigenen Kette und ein entsprechendes Atom aus einer Nachbarkette und ist außerdem *Tripod*-artig über der Außenseite eines Stapeldimers aus der gleichen Nachbarkette angeordnet. Auf diese Weise ist den H-Atomen der Methylgruppen die Möglichkeit gegeben, gerichtete Wechselwirkungen der Art C-H$\cdots$O [6c] und C-H$\cdots$C(π) [6e, 25, 35] einzugehen.

Wie aus der Detailanalyse hervorgeht, ist die geometrische Komplementarität gegenüber den potentiellen Akzeptoren im Fall der höher nummerierten Methylgruppe Me(27) wesentlich besser ausgeprägt als für Me(17). Offenbar resultiert hieraus die Rotationsunordnung der letzteren Gruppe, deren H-Atome auf zwei um 60° gegeneinander verdrehten Lagen verfeinert wurden. Die eindeutige Rotationsposition und die nähere Umgebung der geordneten Methylgruppe sind in Abb. 13 dargestellt. Hier ist die Bindung C_{ar}-C_{me} um den relativ kleinen Kippwinkel von 17,9° gegen die Ringebene geneigt und das Atom C_{me} mit Abständen von 358, 352 und 349 pm ungefähr gleich weit vom Ringzentrum und von den beiden nächstliegenden Sauerstoffatomen entfernt, wohingegen für Me(17) diese Parameter 43,8° sowie

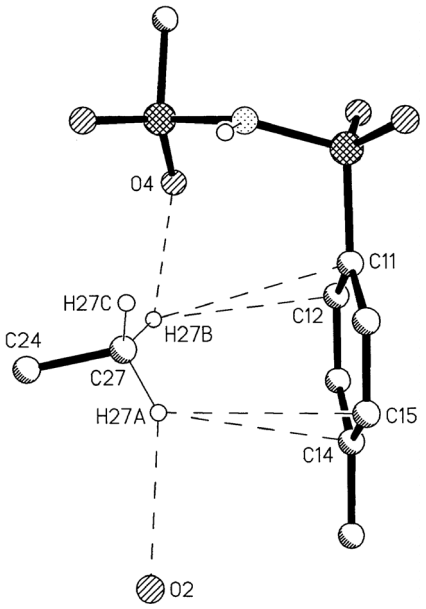


Abb. 13. Detailausschnitt aus Abb. 12: Umgebung der geordneten Methylgruppe in der Struktur von **3**.

365, 368 und 327 pm betragen. Von Me(27) gehen zwei annähernd isometrische Kontakte C-H$\cdots$O aus, die angesichts ihrer Abstands- und Winkelbeträge ohne Abstriche als schwache H-Brücken anzusehen sind (Tab. 8: Nr. 1 und 2; vgl. Van-der-Waals-Schwelle für H$\cdots$O: 272 pm [21a] oder 262 pm [21b]). Gleichzeitig bilden die betreffenden Wasserstoffatome, nach Abständen und Winkeln eintaxiert, die besten Kontakte zu Ring-Kohlenstoffatomen, und zwar in Form von Dreizentrensystemen zu den symmetrisch angeordneten Ringsegmenten C(14)-C(15) und C(11)-C(12) (Tab. 8: Nr. 5 – 8). Zugegebenermaßen liegen die Abstände H$\cdots$C(π) mit 307 – 330 pm (Mittelwert: 316 pm) um ein Geringes oberhalb der etablierten Grenze (305 pm [35a]) für derartige Wechselwirkungen, dabei ist jedoch zu bedenken, dass die energetische Optimierung der weniger schwachen (C-H$\cdots$O)-Brücken möglicherweise eine weitere Annäherung der Methyl- an die Phenylgruppe verhindert. Die formal besten (C-H$\cdots$O)-Kontakte der ungeordneten Gruppe Me(17) werden von je einem H-Atom aus jedem Lagensatz eingegangen (Tab. 8: Nr. 3 und 4; in Abb. 12 angedeutet); wegen der anhaftenden Unsicherheit wird in diesem Fall auf konkrete Angaben zur Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring verzichtet.

Zusammenfassend ergibt sich der starke Eindruck, dass die topologisch optimierte Ansiedlung der Methylgruppen im Kraftfeld zweier elektronegativer Sau-

Tab. 9. Kristallographische Daten für **2** und **3**[a].

Verbindung	**2**	**3**
Formel	$C_{12}H_9Cl_2NO_4S_2$	$C_{14}H_5NO_4S_2$
M_r	366,22	325,39
Habitus	farblose Tafel	farblose Tafel
Kristallgröße [mm]	$0,7 \times 0,7 \times 0,5$	$0,8 \times 0,8 \times 0,4$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$Pbca$
Gitterkonstanten:		
a [pm]	1824,54(19)	1571,8(4)
b [pm]	1069,24(16)	1140,8(3)
c [pm]	724,40(10)	1650,9(4)
β [°]	94,083(8)	90
V [nm^3]	1,4096(3)	2,9602(13)
Z	4	8
D_x [g cm^{-3}]	1,726	1,460
μ [mm^{-1}]	0,77	0,37
$F(000)$	744	1360
T [°C]	-100	-95
$2\theta_{max}$	55	50
Zahl der Reflexe:		
gemessen	3245	2590
unabhängig	1618	2590
R_{int}	0,013	
Parameter	99	196
Restraints	1	1
$wR(F^2$, alle Refl.)	0,087	0,087
$R(F, > 4\sigma(F))$	0,033	0,031
S	1,17	1,05
max. $\Delta\rho$ [e nm^{-3}]	483	397

[a] Kristalldaten für **1**: Lit. 13, für **4A** und **4B**: Lit. 2; unabhängiger Satz von Kristalldaten für **3**: Lit. 16.

erstoffatome und eines aromatischen π-Systems energetische Vorteile gegenüber einer hypothetisehen, mit **2** isomorphen Struktur (vgl. Abb. 6) zeitigt und dass das kooperative Motiv aus π-Stapelung und Wechselwirkungen der Art C-H$\cdots$O und C-H$\cdots$C(π) letztendlich den entscheidenden Ausschlag bei der Packungsgestaltung von **3** gibt. Obwohl H-C(sp^3)-Gruppen als notorisch schwache Wasserstoffbrückendonoren gelten, kennt man zahlreiche Strukturen von Molekülkristallen und -cokristallen, in denen schwache, zumeist kooperativ operierende Wechselwirkungen zwischen Methylgruppen und O-, N- und/oder C(π)-Akzeptoren das determinierende Moment der Packungsarchitektur darstellen [6e, 6f, 35b].

Experimenteller Teil

Die Disulfonylamine **1** – **5** (Schema 1) wurden nach Standardverfahren [36] dargestellt. Diffraktionstaugliche *Einkristalle* entstanden für **1** [13] durch Überschichten einer Dichlormethan-Lösung der Substanz mit Petrolether und mehrtägiges Aufbewahren bei -5 °C, für **2** durch Umkristallisation aus Diethylether, für **3** [15] durch Dampfdiffusion von Petrolether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz, für **4A** [2] durch Kristallisation aus Methanol bei -20 °C; die zufällige Bildung von Einkristallen des Polymorphs **4B** ist in Lit. 2 beschrieben. *Kristalldaten* und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen von **2** und **3** sind in Tab. 9 zusammengefasst.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**2**: Siemens P4, **3**: Nicolet P3, jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung gemessen. Gitterkonstanten wurden aus *ca.* 50 Reflexen bis $2\theta = 23°$ verfeinert.

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). NH-Wasserstoffatome wurden frei mit einem Abstandsrestraint verfeinert. An Kohlenstoff gebundene H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; für H$_3$C(27) von **3** war die Startposition aus der Fourier-Synthese deutlich erkennbar, H$_3$C(17) ist ungeordnet und wurde als Sechseck von halben H-Atomen verfeinert. Struktur **1** wurde auf der Basis der ursprünglichen, mit SHELXL-93 verfeinerten Daten mit einem N-H-Abstandsrestraint neu verfeinert.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-261207 (für **1**), -261208 (**2**) und -261209 (**3**) 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).

[1] CLXXII. Mitt.: S. Friedrichs, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **59b**, 1429 (2004).

[2] Teil 1: V. Lozano, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. **59b**, 661 (2004).

[3] G. R. Desiraju, Angew. Chem. **107**, 2541 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 2311 (1995).

[4] a) J. P. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3108 (1996); b) P. Metrangolo, G. Resnati, Chem. Eur. J. **7**, 2511 (2001); c) R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, Acta Crystallogr. **B60**, 559 (2004).

[5] 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).

[6] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999): a) S. 202 – 224; b) S. 7 – 8; c) S. 29 – 121; d) S. 66 – 68; e) S. 152 – 158; f) S. 305 – 307.

[7] a) M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **3**, 135 (2000); b) I. Saraogi, V. G. Vijay, S. Das, K. Sekar, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **6**, 69 (2003).
[8] Ausgewählte Beispiele: a) I. Csöregh, T. Brehmer, P. Bombicz, E. Weber, Cryst. Eng. **4**, 343 (2001); b) A. R. Choudhury, K. Nagarajan, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **6**, 43 (2003); c) D. Britton, J. Chem. Crystallogr. **24**, 553 (1994) und D. Britton, V. G. Young, Acta Crystallogr. **C53**, 1359 (1997); d) D. Britton, W. W. Brennessel, Acta Crystallogr. **C60**, o552 (2004); e) E.-M. Zerbe, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. **60b**, 125 (2005).
[9] 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).
[10] a) G. R. Desiraju, J. A. R. P. Sarma, Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.) **96**, 599 (1986); b) G. R. Desiraju, Crystal Engineering, Elsevier, Amsterdam (1989).
[11] a) G. Dauphin, A. Kergomard, Bull. Soc. Chim. Fr. 486 (1961); 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).
[12] H. Förster, F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 429 (1977).
[13] D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **50b**, 229 (1995); CSD-Refcode [14] für **1**: YIZCOZ.
[14] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, Acta Crystallogr. **B58**, 380 (2002).
[15] T. Hamann, Dissertation, TU Braunschweig (1992).
[16] H. Bock, E. Heigel, Z. Naturforsch. **55b**, 1053 (2000); CSD-Refcode für **3**: XAZNIV.
[17] 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).
[18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, S1 (1987).
[19] Übersicht in Lit. 2.
[20] a) A. Blaschette, T. Hamann, D. Henschel, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1945 (1993); b) T. Hamann, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1152 (2002); c) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1051 (2002); d) K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Acta Crystallogr. **C54**, 1707 (1998); e) D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **50b**, 128 (1995).
[21] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964); b) R. S. Rowland, R. Taylor, J. Phys. Chem. **100**, 7384 (1996).
[22] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Crystallogr. **B41**, 274 (1985).
[23] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, Angew. Chem. **107**, 1689 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 1555 (1995).
[24] O. Moers, K. Wijaya, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1420 (1999).
[25] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. **115**, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1210 (2003).
[26] F-C-Gruppen sind nur sehr schwache Wasserstoffbrückenakzeptoren: a) Lit. 6a; b) J. A. K. Howard, V. J. Hoy, D. O'Hagan, G. T. Smith, Tetrahedron **52**, 12613 (1996); c) J. D. Dunitz, R. Taylor, Chem. Eur. J. **3**, 89 (1997).
[27] In kristallinen Fluorbenzolen treten schwache Wasserstoffbrücken des Typs C-H···F-C als packungsstabilisierende Wechselwirkungen auf: V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. **120**, 8702 (1998).
[28] Weitere Strukturen mit markanten H-Brücken des Typs C-H···F-C: a) A. R. Choudhury, K. Nagarajan, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **6**, 145 (2003) und Acta Crystallogr. **C60**, o644 (2004); b) A. R. Choudhury, T. N. Guru Row, Cryst. Growth Des. **4**, 47 (2004).
[29] Für das Modellassoziat $H_2C{=}C(H)H\cdots F\text{-}CH_3$ wurde der Gleichgewichtsabstand zu 242 pm, die zugehörige Wechselwirkungsenergie zu $-2,79$ kJ mol^{-1} berechnet: I. Hyla-Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, Chem. Eur. J. **10**, 3411 (2004).
[30] a) J. Kowalik, D. VanDerveer, C. Clower, L. M. Tolbert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2007 (1999); b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1831 (2000).
[31] a) G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res. **35**, 565 (2002) und die dort angeführten Literaturverweise (Fußnoten 34 – 37); b) J.-A. van den Berg, K. R. Seddon, Cryst. Growth Des. **3**, 643 (2003).
[32] F. H. Allen, J. P. M. Lommerse, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, Acta Crystallogr. **B53**, 1006 (1997).
[33] Vgl. beispielsweise die strukturprägende Funktion von Halogenbrücken des Typs C-Br···O=C (Br···O: 304 – 344 pm) in bromsubstituierten aromatischen Carboxaldehyden: J. N. Moorthy, P. Venkatakrishnan, P. Mal, S. Dixit, P. Venugopalan, Cryst. Growth Des. **3**, 581 (2003).
[34] 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.
[35] a) O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2421 (2001); b) M. Nishio, Cryst. Eng. Commun. **6**, 130 (2004).
[36] Lit. 2 und die dort angeführten Literaturverweise.