Polysulfonylamine, CLXXV [1]. Intermolekulare Wechselwirkungen in kristallinen Di(organosulfonyl)aminen. Teil 3 [2]. Supramolekulare Strukturen von Di(benzolsulfonyl)amin, (Benzolsulfonyl)(methansulfonyl)amin und Di(ethansulfonyl)amin

Polysulfonylamines, CLXXV [1]. Intermolecular Interactions in Crystalline Di(organosulfonyl)amines. Part 3 [2]. Supramolecular Structures of Di(benzenesulfonyl)amine, (Benzenesulfonyl)-(methanesulfonyl)amine, and Di(ethanesulfonyl)amine

Oliver Moers, Armand Blaschette, Violeta Latorre und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Deutschland 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. 61b, 923-934 (2006); eingegangen am 29. März 2006

Low-temperature X-ray structures of the following di(organosulfonyl)amines, HN(SO₂R)(SO₂R'), are compared in order to study the packing effects of group-specific intermolecular interactions: R =R' = phenyl (1, monoclinic, $P2_1/c$, Z' = 1); R = phenyl, R' = methyl (2, monoclinic, $P2_1/n$, Z' = 1); R = R' = ethyl (3, monoclinic, $P2_1/c$, Z' = 1). The molecules of each compound are associated into catemers by N-H \cdots O hydrogen bonds of graph set C(4). These catemers form molecular layers via distinctive cross-linking modes, which underline the specific propensity of the organic groups to establish directional intermolecular interactions. Thus, the packing of 1 displays striated layers constructed from polar strands of hydrogen-bonded HN(SO₂)₂ fragments, and apolar strands, in which $(\text{phenyl})_4$ supercycles based upon C-H···C(π) interactions are fused into a linear superpolymer by $\pi \cdots \pi$ stacking-dimer motifs; moreover, C-H···O hydrogen bonds occur between adjacent intralayer strands and between adjacent layers. Molecule 1 features conformational anomalies induced by the high geometric demands of the supramolecular phenyl pattern. In contrast to 1, compound 2 forms lamellar layers comprising an internal polar lamella of N-H...O connected HN(SO₂)₂ fragments as well as inductively activated methyl groups, and apolar peripheral regions of phenyl rings. The methyl groups are engaged with all their hydrogen atoms in a two-dimensional C-H···O network, whereas the protruding phenyl rings of adjacent layers are interlocked in such a way that short C-H...O inter-layer contacts are created. On account of the reduced phenyl population as compared to 1, C-H···C(π) and π ··· π stacking interactions are absent from the crystal structure of 2. Structure 3 finally consists of *homogeneous* layers, in which the N-H···O based catemers are both re-enforced and cross-linked by C- $\breve{H}\cdots$ O bonds originating from the four activated methylene hydrogen atoms, whereas adjacent layers are separated by methyl-oxygen contacts with H...O distances longer than the van der Waals limit.

Key words: N-H···O/C-H···O Hydrogen Bonding, C-H···C(π) Interactions, $\pi \cdots \pi$ Stacking, Layered Compounds, Sulfonamides

Einleitung

Moleküle der allgemeinen Konstitution R-SO₂-NH-SO₂-R enthalten im zentralen Disulfonylamin-Gerüst vier sp²-hybridisierte Sauerstoffatome und eine stark acide H-N(sp²)-Funktion [3], also vier gute Wasserstoffbrückenakzeptoren gegenüber einem einzelnen starken Wasserstoffbrückendonor. Demnach werden in den Kristallstrukturen, sofern die terminalen R-Gruppen keine zusätzlichen Donoren und/oder Akzeptoren aufweisen, lediglich Wasserstoffbrücken-Assoziate niedriger Dimensionalität, das heißt (N-H \cdots O=S)-basierte Molekülcatemere oder entsprechende Cyclooligomere zu erwarten sein. Die Vereinigung dieser ein- oder nulldimensionalen Aggregate zu dreidimensionalen Molekülpackungen muss folglich auf intermolekularen Wechselwirkungen anderer Art beruhen, bei denen es sich beispielswei-

0932-0776 / 06 / 0800-0923 \$ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 1.

se, je nach der chemischen Natur der Gruppen R, um schwache Wasserstoffbrücken, Halogenbrücken oder Stapelwechselwirkungen aromatischer Ringe handeln kann. Da die etablierten Syntheseverfahren für Disulfonylamine [4] vielseitige Abwandlungen der R-Gruppen einschließlich der Einführung zweier unterschiedlicher Reste R und R' im gleichen Molekül zulassen, steht mit diesen Verbindungen, die in der Regel gut kristallisieren, ein breites Angebot an Modellsubstanzen für das röntgenkristallographische Studium supramolekularer Architekturen zur Verfügung. So haben wir kürzlich die Molekülpackungen von Di(4-halogenbenzolsulfonyl)aminen (Halogen = Fluor, Chlor oder Brom, mit zwei Polymorphen für die Bromverbindung) sowie zum Vergleich die Packung des analogen Di(4-methylbenzolsulfonyl)amins einer gründlichen Analyse unterzogen; Einzelheiten zum differenzierten Verhalten der Halogensubstituenten und zur Sonderrolle der Methylgruppe finden sich in den Teilen 1 und 2 dieser Reihe [2].

Gegenstand des folgenden Berichts sind die im Titel genannten Verbindungen **1**, **2** und **3** (Schema 1), bei deren Organylgruppen es sich entweder um unsubstituierte Phenylringe oder kleine Alkylreste handelt [5]. In den drei Kristallstrukturen bilden die Moleküle (N-H···O)-gestützte unendliche Catemere. Als Vehikel für die weitere Assoziation kommen, je nach Art der R-Gruppen, schwache Wasserstoffbrücken C-H···O/N [6a] und C-H···C(π) [6b, 7] sowie ($\pi \cdots \pi$)-Stapelwechselwirkungen aromatischer Ringe [8] in Betracht. Hinsichtlich der schwachen H-Brücken ist zu beachten, dass die Donorstärke (Positivierung) einer CH-Gruppe von der Hybridisierung des C-Atoms abhängt, wobei die Abstufung C(sp¹) – H > C(sp²) – H > C(sp³) – H gilt; außerdem nimmt bei gegebener Hybridisierung die Donorstärke mit der Zahl elektronenziehender Nachbargruppen zu ("Aktivierung"). Als relativ gute Donoren können demnach die aromatischen CH-Gruppen in 1 und 2, die induktiv durch den $N(SO_2)_2$ -Rest aktivierte Methylgruppe in 2 und die entsprechend aktivierten Methylengruppen in 3 angesehen werden. Durch detaillierte Packungsanalysen haben wir geklärt, welche der potentiell möglichen Wechselwirkungen in den einzelnen Strukturen tatsächlich auftreten und inwieweit ihnen strukturprägende Effekte zuzuordnen sind.

Ergebnisse und Diskussion

Quellen der Strukturdaten

Die den Packungsanalysen zugrunde liegenden Daten stammen aus Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen bei tiefen Temperaturen. Die Struktur des unsymmetrischen Disulfonylamins 2 wurde in unserem Laboratorium ermittelt und ohne Hinterlegung bei der CSD [9] in einer Dissertation [10] dokumentiert. Erheblich ältere Bestimmungen für 1 [11] und 3 [12], auf Datensammlung bei Raumtemperatur beruhend und vordringlich der Aufklärung der Molekülstrukturen gewidmet, erschienen zu ungenau für akkurate Packungsanalysen und wurden daher bei tiefen Temperaturen wiederholt.

Die drei Substanzen kristallisieren monoklin, **1** und **3** in der zentrosymmetrisehen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), **2** in der äquivalenten Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), alle mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Z = 4, Z' = 1). Kristalldaten finden sich in Tab. 1, die asymmetrischen Einheiten sind in den Darstellungen der Molekülcatemere (Abbn. 1, 5 und 9) jeweils am linken Rand mit vollständiger Atomnummerierung hervorgehoben. Abgesehen von Temperatureffekten und unterschiedlichen Messgenauigkeiten stimmen die aus Doppelbestimmungen für **1** und **3** erhaltenen Zellparameter und Moleküldimensionen gut überein. Bindungslängen und -winkel der Moleküle liegen in normalen Bereichen [4b, 13].

Molekülkonformationen

Da Bindungsenergien schwacher intermolekularer Wechselwirkungen von ähnlicher Größenordnung sind wie die Rotationsenergien um Einfachbindungen, kann die energetische Optimierung der ersteren unter Umständen erhebliche Einflüsse auf die Konformation fle-

Verbindung	1	2	3	Tab. 1. Kristallographische Da-
Formel	C ₁₂ H ₁₁ NO ₄ S ₂	C7H9NO4S2	C ₄ H ₁₁ NO ₄ S ₂	ten für 1 bis 3.
M_r	297,34	235,27	201,26	
Habitus	farbloses Plättchen	farblose Tafel	farbloses Plättchen	
Kristallgröße [mm]	$0,3 \times 0,3 \times 0,08$	$0,6 \times 0,45 \times 0,1$	$0,8 \times 0,4 \times 0,06$	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	
Gitterkonstanten:				
<i>a</i> [pm]	851,80(6)	889,72(15)	894,29(15)	
<i>b</i> [pm]	1009,67(6)	515,56(15)	1062,56(16)	
<i>c</i> [pm]	1550,86(9)	2145,8(4)	930,04(18)	
β [°]	101,389(3)	100,47(2)	100,287(15)	
<i>V</i> [nm ³]	1,30753	0,9679	0,8696	
Ζ	4	4	4	
$D_{\rm X}$ [g cm ⁻³]	1,510	1,615	1,537	
$\mu [\mathrm{mm}^{-1}]$	0,42	0,54	0,58	
F(000)	616	488	424	
T [°C]	-140	-130	-100	
$2\theta_{\rm max}$	60	50	55	
Durchlässigkeiten		0,81 - 0,99	0,87 - 0,97	
Zahl der Reflexe:				
gemessen	25772	3412	3437	
unabhängig	3819	1710	1990	
R _{int}	0,048	0,023	0,023	
Parameter	176	133	106	
$wR(F^2, alle Refl.)$	0.090	0,078	0,073	
$R(F, > 4\sigma(F))$	0.031	0,028	0,028	
S	1,05	1,04	1,04	
max. $\Delta \rho$ [e nm ⁻³]	647	441	327	

Tab. 2. Konformationsmerkmale der Moleküle von $1\!-\!3$ (Angaben in $^\circ$).

Parameter	1	2	3
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	-145,2(1)	-169,8(1)	-165,1(1)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	-16,5(1)	-41,5(1)	-37,6(1)
C(11)-S(1)-N(1)-S(2)	99,1(1)	74,8(1)	78,3(1)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	-174,3(1)	-160,4(1)	-157,4(1)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	-45,9(1)	-32,1(2)	-28,7(1)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	71,6(1)	84,4(1)	87,3(1)
$\Delta \tau_{\rm SN}$	28,7	9,5	8,5
$C(11)-S(1)\cdots S(2)-C(21)$	157,4(1)	147,5(1)	153,8(1)
C(12)-C(11)-S(1)-N(1)	-62,1(1)	-95,1(2)	69,7(1)
C(12)-C(11)-S(1)-O(1)	-176,5(1)	152,3(2)	-44,2(1)
C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	50,6(1)	19,8(2)	-175,8(1)
C(22)-C(21)-S(2)-N(1)	-122,5(1)		174,1 (1)
C(22)-C(21)-S(2)-O(3)	127,7(1)		62,1(1)
C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	-5,0(1)		-71,1(1)
φ (Phenyl/Phenyl)	49,4(1)		

xibler Moleküle in Kristallen ausüben [6c]. Das zentrale $N(SO_2C)_2$ -Gerüst der Moleküle **1** bis **3** verfügt über Rotationsfreiheitsgrade um die S-N- und um die S-C-Bindungen; erstere determinieren die lokale Symmetrie des Zentralgerüsts, letztere die Orientierung der Phenylring-Ebenen von **1** und **2** bzw. der C-C-Bindungsvektoren in den Ethylgruppen von **3** (Tab. 2; Abbn. 1, 5 und 9). Konformative Besonderheiten, die mit spezifischen Packungseffekten in Verbindung zu bringen sind, treten bei den Strukturen der Moleküle 1 und 3 auf.

Zunächst zeigt das N(SO₂C)₂-Gerüst in jedem der drei Fälle eine energetisch günstige gestreckte Konformation mit lokaler C2-Pseudosymmetrie und antiperiplanarer Torsion C-S···S'-C', d.h. mit Anordnung der R-Gruppen auf unterschiedlichen Seiten des S-N-S-Dreiecks. Entsprechendes gilt für sämtliche reinen Disulfonylamine bekannter Kristallstruktur [14], ausgenommen ein Dimorph von Di(4brombenzolsulfonyl)amin [2a], in welchem den Molekülen die energiereichere gefaltete Konformation mit C_S -Pseudosymmetrie des Zentralgerüsts, synperiplanarer Torsion C-S···S'-C' und Anordnung der R-Gruppen auf der gleichen Seite des S-N-S-Dreiecks zukommt. Für (CF3SO2)2NH wurde kürzlich die Energiedifferenz zwischen C2- und C5-Form zu etwa 8 kJ mol⁻¹ berechnet [15]. Im Einklang damit haben wir in einer Reihe polynärer Molekülverbindungen sieben unabhängige Moleküle 1 [16] und zwei unabhängige Moleküle 2 [17] mit gestreckten Konformationen, aber nur zwei unabhängige Moleküle 1 [18] mit gefalteter Konformation beobachtet.

Die in Tab. 2 angegebenen mittleren Differenzen $\Delta \tau_{\rm SN}$ zwischen den Absolutwerten stereochemisch

äquivalenter Torsionen um die S-N-Bindungen quantifizieren die Abweichungen der N(SO₂C)₂-Gerüste von idealer C_2 -Symmetrie. Dabei fällt auf, dass diese Abweichung für Di(benzolsulfonyl)amin 1 erheblich größer ist als für 2 und 3. Aus den Rotationsbeträgen um die S-N-Bindungen ergeben sich für beide Molekülhälften von 2 und 3 und für die höher nummerierte Hälfte von 1 je eine antiperiplanare und eine synklinale S=O-Bindung, für die niedriger nummerierte Hälfte von 1 hingegen eine antiklinale und eine synperiplanare S=O-Bindung (s. Torsionen O-S-N-S' in Tab. 2 [19]). In den (N-H···O)-gestützten Molekülketten von 1 bis 3 wirkt jeweils ein O(sc/sp)-Atom als Wasserstoffbrückenakzeptor (vgl, Abbn. 1, 5 und 9).

Durch Rotation um die S-C-Bindungen orientieren sich Phenylringe in Disulfonylaminen vorwiegend ekliptisch zur benachbarten S=O(sc/sp)-Bindung [4b, 13a]. Wie aus den Torsionswinkeln in Tab. 2 hervorgeht, ist diese Vorzugskonformation sehr gut für den höher nummerierten Ring von 1 und approximativ für den Ring in 2 verwirklicht, nicht jedoch für den niedriger nummerierten Ring von 1, der sich in auffälliger Weise ekliptisch zur benachbarten S=O(ac)-Bindung ausrichtet. Daraus resultieren für 1 ein anormal großer Interplanarwinkel φ (Phenyl/Phenyl) von nahezu 50° und - ebenfalls ungewöhnlich - eine recht kurze intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem ortho-ständigen schwachen Donor C(12)-H(12) und dem Akzeptor S=O(sc) in der anderen Molekülhälfte (H-Brücke in Abb. 1 angedeutet, geometrische Daten in Tab. 3 unter Nr. 2). Im Molekül 3 schließlich ist infolge stark unterschiedlicher, um etwa 100° differierender Torsionen um die S-C-Bindungen die niedriger nummerierte Ethylgruppe synklinal, die höher nummerierte antiperiplanar zur jeweils benachbarten S-N-Bindung orientiert.

Vorbemerkungen zu den Strukturbeschreibungen

Zur Bewertung kurzer intermolekularer Atomabstände wurden die konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien [20] herangezogen. Für alle Kontakte mit CH-Gruppen (Tabn. 3, 4, 6 und 7) sind die C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert [6d]; ferner wurden, einer qualifizierten Empfehlung [6e] folgend, bei der Erfassung intermolekularer Kontakte des Typs C-H···O die auf normalisierte C-H-Abstände bezogenen Grenzen d(H···O) \leq 280 pm (für 1 und 2) bzw. d(H···O) \leq 290 pm (für 3) sowie θ (C-H···O) \geq 110° (für 1 bis 3) eingehalten. Bei Struktur 1 werden die

Tab. 3. Starke Wasserstoffbrücke N-H \cdots O und kurze Kontakte C-H \cdots O in der Struktur von 1 (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

under Struktur von I (ringusen in pin oder).						
Nr.	D-H···A	$H{\cdots}A$	$D{\cdots}A$	D-H···A		
1	$N(1)$ - $H(1)$ ···· $O(2^i)^a$	203(2)	282,8(1)	176(2)		
2	C(12)-H(12)····O(4)	236	328,9(2)	143		
3	$C(15)-H(15)\cdots O(4^{ii})$	264	334,5(2)	122		
4	$C(22)-H(22)\cdots O(3^{iii})$	264	319,1(2)	111		
5	$C(23)-H(23)\cdots O(3^{iii})$	266	321,4(2)	111		
6	$C(14)-H(14)\cdots O(3^{iv})$	251	348,8(2)	151		
7	$C(25)$ - $H(25)$ ···· $O(l^v)$	240	328,2(2)	138		
8	$C(13)-H(13)\cdots O(2^{vi})$	272	346,9(2)	126		
9	C(24)- $H(24)$ ···O(4 ^{vii})	262	350,1(2)	138		

Symmetrieoperatoren: ⁱ -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2; ⁱⁱ x + 1, y, z; ⁱⁱⁱ -x, y - 1/2, -z + 1/2; ^{iv} -x + 1, -y + 1, -z; ^v -x + 1, -y + 1, -z + 1; ^{vi} x, -y + 1/2, z - 1/2; ^{vii} x, -y + 1/2, z + 1/2; ^a N(1)-H(1): 80(2) pm.



Abb. 1. Di(benzolsulfonyl)amin (1): Unendliche Molekülkette auf der Grundlage von Wasserstoffbrücken N-H···O und C-H···C(π); links asymmetrische Einheit mit Atomnummerierung.

Phenylringe nach den Nummern ihrer *ipso*-Atome als R11 und R21 bezeichnet.

Di(benzolsulfonyl)amin

Im Kristall der Verbindung **1** sind Moleküle gleicher chiraler Konfiguration über annähernd lineare Zweizentren-Wasserstoffbrücken N-H···O(*sp*) zu unendlichen homochiralen Catemeren assoziiert (Abb. 1 und H-Brücke Nr. 1 in Tab. 3). Die Ketten verlaufen parallel zur *y*-Achse und pflanzen sich durch 2₁-Schraubenoperationen fort. Jede der starken Wasserstoffbrücken ist begleitet von einer gleichsinnig gerichteten (C-H···*π*)-Wechselwirkung zwischen dem *ortho*-ständigen Donor C(26)-H(26) und dem Phenylring R11 im Nachbarmolekül. Auf die wichtige supramo-



Abb. 2. Schichtstruktur von **1** mit Blick parallel zur *y*-Achse (= Fortpflanzungsrichtung der Molekülketten). An intermolekularen Wechselwirkungen sind nur die kurzen Kontakte C-H···O zwischen den Schichten dargestellt (gestrichelte Linien).

lekulare Rolle der letzteren Wechselwirkung kommen wir später zurück.

In der Kristallstruktur (Abb. 2) ordnen sich die Molekülcatemere zu eindeutig voneinander abgegrenzten Schichten, wobei durch jede Elementarzelle eine derartige Schicht parallel zur *yz*-Fläche verläuft. Zwischen Nachbarschichten existieren an gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen lediglich drei schwache Wasserstoffbrücken mit verhältnismäßig langen Abständen H···O im Bereich 260–270 pm und kleinen Winkeln C-H···O von *ca.* 110–120° (Tab. 3: Nr. 3 bis 5) sowie ein inversionssymmetrisches π -Stapeldimer R21/R21 mit relativ großer, energetisch ungünstiger Lateralverschiebung der Ringe (Näheres zu diesem Dimer s. unten).

Die prominenteren zwischenmolekularen Wechselwirkungen einschließlich der starken Wasserstoffbrücke agieren im Schichtinneren. Dort finden sich die homochiralen Molekülketten über Symmetriezentren und c-Gleitspiegelung in der Weise transformiert, dass benachbarte Ketten zueinander enantiomer und antiparallel sind. Demzufolge bestehen die streifigen Schichten aus alternierenden, y-orientierten Bändern von (N-H···O)-verknüpften polaren $HN(SO_2)_2$ -Gruppen (Abb. 2: bei z = 1/4, 3/4, ...) und apolaren, miteinander verzahnten Phenylringen aus jeweils zwei Nachbarketten (bei z = 0, 1/2, ...). Zur Quervernetzung der (N-H···O)-basierten Catemere dienen sämtliche Arten gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen, die von aromatischen Ringen erzeugt werden können. Im Einzelnen handelt es sich um vier unabhängige Wasserstoffbrücken des Typs C-H···O, eine Brücke des Typs C-H···C(π) und ein parallel-verschobenes π -Stapelmotiv zweier aromatischer Ringe.



Abb. 3. Zur Packung von 1: Senkrechter Blick auf einen repräsentativen Ausschnitt aus einer Molekülschicht. Wasserstoffbrücken N-H \cdots O sind mit dicken, kurze Kontakte C-H \cdots O mit dünnen gestrichelten Linien dargestellt.

Die zwischen benachbarten Molekülketten wirkenden (C-H···O)-Brücken sind gut zu erkennen, wenn man eine isoliert gedachte Schicht senkrecht zur Schichtebene betrachtet (Abb. 3; geometrische Daten in Tab. 3 unter Nr. 6 bis 9). Als Brückenglieder dienen *para*- und *meta*-ständige Wasserstoffatome, die sich infolge der Phenylring-Verzahnung nahe am polaren Rückgrat des Nachbarcatemers befinden. Zugegebenermaßen sind die fraglichen H-Brücken nicht optimal ausgeprägt, weisen aber mit $d(H \cdots O) = 240 -$ 272 pm und $\theta(C-H \cdots O) = 126 - 151^{\circ}$ mehrheitlich bessere Abstands- und Winkelparameter auf als die erwähnten Zwischenschicht-Bindungen der gleichen Art.

Zur bildlichen Erfassung der Ring-Ring-Wechselwirkungen empfiehlt sich ein Blick parallel zur z-Achse auf zwei durch x-Translation übereinander gestapelte Phenyl-Bänder aus Nachbarschichten (Abb. 4). In jedem der gezeigten Bandabschnitte stammen die oberen fünf Ringe aus dem gleichen (N-H…O)-gestützten Catemer, die unteren vier aus einem antiparallelen Nachbarcatemer; an den Bandrändern verlaufen die schon in Abb. 1 sichtbaren *intra*-catenaren (C-H… π)-Wechselwirkungen. Die Fortpflanzung der Bänder beruht auf zwei Arten von Symmetriezentren. Um die Zentren der ersten Art sind die *intra*-catenaren Wechselwirkungen C(26)-H(26)…R11 und gleichartige *inter*-catenare Bindungen C(13)-H(13)…R21 in der Weise gruppiert,



Tab. 4. Wechselwirkungen C-H···C(π) in der Struktur von 1 (Angaben in pm oder °; Z = Zentrum des Akzeptorrings, ε_{HZ} = Elevation des Vektors H-Z über der Ebene des Akzeptorrings, φ = Interplanarwinkel der Ringe, d_{IC} = Ringzentren-Abstand).

C-H···Z	$H{\cdots}Z$	C-H···Z	$\epsilon_{\rm HZ}$	φ	d _{IC}
$C(26)-H(26)\cdots Z11^{1}$	260	150	83	84,8	490
$C(13)$ - $H(13)$ ···· $Z21^{ii}$	284	140	79	84,8	499
Symmetrieoperatoren:	$x^{i} - x + 1$,	y + 1/2, -	z+1/2; ⁱ	ⁱ <i>x</i> , − <i>y</i> -	+1/2,
z - 1/2.					

Tab. 5. Zentrosymmetrische Ring-Stapeldimere in der Struktur von 1 (Angaben in pm oder °; d_{IC} = Ringzentren-Abstand, d_V = Vertikalabstand, d_L = Lateralverschiebung, α = Verschiebungswinkel aus sin α = d_L/d_{IC}).

Nr.	Dimer	Symmetrie	d _{IC}	dv	d_L	α
1	R11/R11	-x+1, -y+1, -z	415	377	173	24,6
2	R11/R11	-x+1, -y, -z	782	559	548	44,5
3	R21/R21	-x+1, -y+1, -z+1	604	416	438	46,5
4	R21/R21	-x, -y+1, -z+1	494	340	358	46,5

dass zentrosymmetrische *Superringe* entstehen, in denen vier Phenylringe rautenförmig über homodrome (C-H··· π)-Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Die Assoziation dieser Superringe zum linearen *Superpolymer* (Band) erfolgt, indem sich die R11-Ringe um Symmetriezentren der zweiten Art zu parallel-verschobenen π -Dimeren stapeln. Außerdem sind in Abb. 4 mit dünn gestrichelten Linien die oben erwähnten, ebenfalls zentrosymmetrischen Stapeldimere R21/R21 zwischen benachbarten Molekülschichten angedeutet.

Geometrische Merkmale finden sich für die $(C-H\cdots\pi)$ -Wechselwirkungen in Tab. 4, für die Stapeldimere in Tab. 5 (Nr. 1: Dimer zwischen

Abb. 4. Zur Packung von 1: Phenylring-Bänder aus zwei benachbarten Molekülschichten mit Blick in Richtung der z-Achse (vgl. Abb. 2). Ring-Ring-Wechselwirkungen sind mit gestrichelten Linien wiedergegeben. Zur Vereinfachung ist an jedem Ring nur das (C-H $\cdots \pi$)-aktive H-Atom dargestellt und das *ipso*-C-Atom gekennzeichnet.

Superringen im Band, Nr. 2 und Nr. 3: diagonale Dimere im Superring, Nr. 4: Dimer zwischen Schichten). Wie aus den Daten hervorgeht, erfüllt nur das zwischen Superringen im Band auftretende Motiv R11/R11 (Nr. 1) die geometrischen Kriterien eines wirklichen π -Stapeldimers mit π/π - und π/σ -Anziehung [8], während die übrigen Motive hierfür zu große Vertikalabstände der Ringe (Nr. 2 und 3) bzw. zu große Lateralverschiebungen (Nr. 2 bis 4) aufweisen.

Struktur 1 liefert ein Paradebeispiel für die konformative Anpassung eines flexiblen Moleküls an die sterischen Erfordernisse kooperativ agierender schwacher Wechselwirkungen. Es liegt auf der Hand, dass die anormalen Rotationen um eine S-Nund eine S-C-Bindung des molekularen Bausteins (s. oben) notwendig sind, um die supramolekulare Organisation des Phenyl-Bandes, insbesondere die Edge-to-Face-Anordnung der Ringe im Supervierring, zu ermöglichen [21]. Der Gewinn an Kristall-Stabilisierungsenergie durch zwei (C-H··· π)- und eine π -Stapel-Wechselwirkung lässt sich zu -20bis -25 kJ mol⁻¹ veranschlagen [22,23], ein Betrag, der die aufzubringende Konformationsenergie von höchstens 10 kJ mol⁻¹ [15] deutlich überkompensiert.

(Benzolsulfonyl)(methansulfonyl)amin

In der Struktur dieser Verbindung finden sich Moleküle gleicher chiraler Konfiguration über annähernd lineare Zweizentren-Wasserstoffbrücken $N-H\cdots O(sc)$ zu infiniten Ketten verknüpft (Abb. 5 und H-Brücke



Tab. 6. Starke Wasserstoffbrücke N-H···O und kurze Kontakte C-H···O in der Struktur von 2 (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

		`	U	1 /			
Nr.	D-H···A	$H{\cdots}A$	$D{\cdots}A$	D-H···A			
1	$N(1)$ - $H(1)$ ···· $O(2^1)^a$	207(2)	289,6(2)	174(2)			
2a	$C(21)$ - $H(21C)$ ···· $O(3^{ii})^b$	254	327,2(3)	124			
3	$C(21)$ - $H(21B)$ ···· $O(1^{iii})$	247	348,7(2)	156			
2b	$C(21)$ - $H(21C)$ ···· $O(1^{iv})^b$	264	359,5(2)	126			
4	$C(21)$ - $H(21A)$ ···· $O(3^v)$	268	323,1(2)	135			
5	$C(13)-H(13)\cdots O(4^{vi})$	258	340,7(3)	133			
6	$C(14)-H(14)\cdots O(3^{vi})$	260	362,0(3)	158			
7	$C(15)$ - $H(15)$ ···· $O(1^{vii})$	259	363,5(3)	164			
Symmetrieoperatoren: ⁱ x , $y - 1$, z ; ⁱⁱ x , $y + 1$, z ; ⁱⁱⁱ $-x + 1$, $-y + 1$,							

-z+1; ^{iv} -x+1, -y+2, -z+1; ^v -x+2, -y+1, -z+1; ^{vi} -x+3/2, y+1/2, -z+1/2; ^{vii} -x+1/2, y-1/2, -z+1/2; ^a N(1)-H(1): 83(2) pm; ^b Komponenten einer Dreizentrenbrücke, Winkelsumme an H(21C): 340°.

Nr. 1 in Tab. 6). Die Fortpflanzung der Catemere fußt auf Translation in Richtung der y-Achse. Zu jeder starken H-Brücke gesellt sich ein gegensinnig orientierter (C-H···O)-Kontakt zwischen einem Methyl-Wasserstoffatom und einem antiperiplanaren Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls (Tab. 6: Nr. 2a); hierbei handelt es sich um die kürzere Komponente einer Dreizentrenbrücke des Typs C-H(···O)2 (zur zweiten Komponente s. unten). Im Phenyl-Stapel der Kette zeigen die parallelen Ringe sehr kleine Vertikalabstände, aber so erhebliche Lateralverschiebungen, dass signifikante Anziehung zwischen Nachbarringen auszuschließen ist (Vertikalabstand $d_V = 311$ pm, Ringzentren-Abstand $d_{IC} = b = 516$ pm, Lateralverschiebung d_L = 412 pm, Verschiebungswinkel α = 53° aus sin $\alpha = d_L/d_{IC}$).

Bei der Kristallbildung ordnen sich die homochiralen Molekülcatemere in racemischen Schichten parallel zur xy-Fläche (Abb. 6). In supramo-





Abb. 6. Schichtstruktur von **2** mit Blick parallel zur *y*-Achse (= Fortpflanzungsrichtung der Molekülketten). An intermolekularen Wechselwirkungen sind nur die strukturbildenden Methyl-Sauerstoff-Kontakte innerhalb der Schichten dargestellt (gestrichelte Linien). Phenylringe sind ohne H-Atome wiedergegeben.

lekularer Hinsicht beruht die Schichtkonstruktion auf schwachen Wasserstoffbrücken zwischen Methyl-Donoren und Sulfonyl-Sauerstoffatomen, in kristallographischer Sehweise auf den Symmetriezentren der Raumgruppe $P2_1/n$, um welche sich die schwachen H-Brücken reißverschlussartig gruppieren. So entstehen röhrenförmige Linearpolymere aus je zwei anti-



Abb. 8. Zur Packung von 2: Erweiterter Ausschnitt aus Abb. 6 mit Hinzufügung der kurzen Phenyl-Sauerstoff-Kontakte zwischen den Schichten.

parallelen Molekülketten und, durch Quervernetzung über weitere schwache H-Brücken, die zweidimensionalen Aggregate der Schichtstruktur. Der in Abb. 7 gezeigte monomolekulare Dünnschnitt durch eine einzelne Schicht verdeutlicht die strukturbildende Rolle der Methylgruppen. Zu sehen sind zwei unabhängige Zweizentrenbrücken zwischen Methyl-Donoren und antiperiplanaren Sauerstoffatomen (Tab. 6: Nr. 3 und 4). Die reziproke Anordnung dieser Wechselwir-

Abb. 7. Zur Packung von **2**: Detailausschnitt aus Abb. 6 mit strukturbildenden Methyl-Sauerstoff-Kontakten.

kungen um Symmetriezentren bringt ein x-orientiertes Band aus alternierenden, linear kondensierten $R_2^2(12)$ und $R_2^2(8)$ -Ringen hervor [24]. Bindung Nr. 3 erzeugt, im Zusammenspiel mit den starken (N-H···O)-Brücken, die in y-Richtung verlaufenden röhrenförmigen Polymere, Nr. 4 bewirkt deren Quervernetzung in x-Richtung. Das im Dünnschnitt-Muster nicht aktive Methyl-Wasserstoffatom H(21C) bildet innerhalb des röhrenförmigen Polymers eine asymmetrische Dreizentrenbrücke C-H[\cdots O(ap)]₂ zu den Molekülen eines $R_2^2(12)$ -Cyclodimers, das gegenüber dem donortragenden $R_2^2(12)$ -Dimer je nach Orientierung des Donors um eine Translationsperiode in y- bzw. -y-Richtung verschoben ist; von den Komponenten dieser Wechselwirkung ist die kürzere (Nr. 2a) in Abb. 5, die etwas längere (Nr. 2b) am linken Rand der Abb. 8 zu erkennen.

Die resultierenden Molekülschichten (Abb. 6) haben lamellaren Charakter, wobei die innere, weitgehend polare Lamelle von HN(SO₂)₂-Fragmenten und inkorporierten Methylgruppen gebildet wird, während die Stapel apolarer Phenylringe beidseitig von der polaren Lamelle abstehen [25]. Zur Optimierung der Packungsdichte finden sich benachbarte Schichten um a/2 gegeneinander versetzt, so dass jeder Phenyl-Stapel tief in die muldenförmigen Leerbereiche zwischen entsprechenden Stapeln der angrenzenden Schicht eindringen kann. Dadurch gelangen die para- und meta-ständigen Wasserstoffatome in die Nähe der benachbarten polaren Lamelle und vermögen, wie in Abb. 8 dargestellt, drei unabhängige schwache Zwischenschicht-Wasserstoffbrücken des Typs C-H···O einzugehen (Tab. 6: Nr. 5 bis 7).

Tab. 7. Starke Wasserstoffbrücke N-H···O und kurze Kontakte C-H···O in der Struktur von **3** (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Nr.	D-H···A	$H{\cdots}A$	$D{\cdots}A$	D-H···A
1	$N(1)$ - $H(1)$ ···O $(2^i)^a$	204(2)	282,7(2)	169(2)
2	$C(21)$ - $H(21B)$ ···· $O(4^i)$	262	351,8(2)	140
3	$C(21)$ - $H(21A)$ ···· $O(3^{ii})$	282	352,0(2)	122
4	$C(11)$ - $H(11A)$ ···· $O(l^{ii})$	242	325,6(2)	134
5	$C(11)-H(11B)\cdots O(3^{iii})$	251	340,7(2)	140
6	$C(22)$ - $H(22C)$ ···· $O(2^{iv})$	282	353,6(2)	124
7	$C(22)$ - $H(22B)$ ···· $O(1^v)$	279	371,0(2)	143
8	$C(12)$ - $H(12C)$ ···· $O(1^{vi})$	288	341,0(2)	110

Symmetrieoperatoren: ⁱ x, -y+1/2, z-1/2; ⁱⁱ x, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ^{iv} -x+1, -y, -z+1; ^v x+1, y, z; ^{vi} -x, y+1/2, -z+1/2; ^a N(1)-H(1): 79(2) pm.



Abb. 9. Di(ethansulfonyl)amin (3): Unendliche Molekülkette auf der Grundlage von Wasserstoffbrücken N-H···O und C-H···O; links asymmetrische Einheit mit Atomnummerierung.

Di(ethansulfonyl)amin

Im Kristall der Verbindung **3** sind Moleküle alternierender chiraler Konfiguration über signifikant gewinkelte Zweizentren-Wasserstoffbrücken N-H···O(*sc*) zu unendlichen heterochiralen Ketten [26] verknüpft (Abb. 9 und H-Brücke Nr. 1 in Tab. 7). Die Ketten verlaufen parallel zur *z*-Achse und pflanzen sich durch Gleitspiegelung fort.

Innerhalb der relativ großzügig gewählten Erfassungsgrenzen (s. "Vorbemerkungen") existiert ein intermolekularer (C-H····O)-Kontakt für jedes der vier Methylen-, aber nur für drei von insgesamt sechs Methyl-Wasserstoffatomen (Tab. 7: Nr. 2 bis 5 bzw. Nr. 6 bis 8). In dieser Gruppenpräferenz und den im Schnitt effektiveren Geometrien der Methylen-Sauerstoff-Kontakte äußert sich offenkundig die stärkere Aktivierung der α -ständigen CH₂- gegenüber den β -ständigen CH₃-Gruppen [Mittelwerte für die Methylen-Kontakte: d(H···O) =



Abb. 10. Zur Packung von **3**: Senkrechter Blick auf eine Molekülschicht. Wasserstoffbrücken N-H \cdots O sind mit dicken, kurze Methylen-Sauerstoff-Kontakte mit dünnen gestrichelten Linien dargestellt. Methylgruppen sind ohne H-Atome wiedergegeben.



Abb. 11. Schichtstruktur von **3** mit Blick parallel zur *z*-Achse (= Fortpflanzungsrichtung der Molekülketten). An intermolekularen Wechselwirkungen sind nur die langen Methyl-Sauerstoff-Kontakte zwischen den Schichten dargestellt (gestrichelte Linien).

259 pm und θ (C-H···O) = 134°, für die Methyl-Kontakte: 283 pm und 126°]. Gemessen an den einzelnen Abstands- und Winkelparametern sind zum Mindesten die Methylen-Sauerstoff-Wechselwirkungen Nr. 2, 4 und 5 als schwache Bindungen mit Wasserstoffbrücken-Charakter anzusehen; ihr kollektiver Anteil an der Kristall-Stabilisierungsenergie kann zu etwa -25 kJ mol⁻¹ abgeschätzt werden und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie der zu erwartende Beitrag der starken Wasserstoffbrücke N-H···O [6f, 8b, 27].

Während die Methylen-Sauerstoff-Wechselwirkungen Nr. 2, 3 und 4 lediglich zur Unterstützung der klassischen Wasserstoffbrücke im Molekülcatemer dienen (Abb. 9), übernimmt Nr. 5 eine eigenständige Funktion mit strukturprägendem Ergebnis. Diese kurze und relativ großwinklige H-Brücke verknüpft Moleküle aus unterschiedlichen Catemeren zu inversionssymmetrischen Dimeren, so dass aus dem Zusammenwirken starker und schwacher H-Brücken, wie in Abb. 10 gezeigt, homogene Molekülschichten parallel zur yz-Fläche resultieren ("homogen" im Gegensatz zu den streifigen bzw. lamellaren Schichten in 1 und 2). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit ist in Abb. 10 ein langer, energetisch vermutlich unbedeutender Methyl-Sauerstoff-Kontakt (Nr. 6) weggelassen. Formal erzeugt dieser Kontakt ebenfalls inversionssymmetrische Dimere, von denen im dargestellten Schichtausschnitt vier Exemplare an den Symmetriezentren auftreten, die nicht mit Dimeren der erstgenannten Art besetzt sind.

Wie schließlich aus Abb. 11 hervorgeht, verläuft durch jede Elementarzelle eine der beschriebenen Schichten. Zwischen Nachbarschichten existieren an gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen ausschließlich die langen und mit Sicherheit sehr schwachen Methyl-Sauerstoff-Kontakte Nr. 7 und 8. Daher ist es gerechtfertigt, die Packung als Schichtstruktur anzusehen. Nicht so einfach zu beurteilen ist hingegen, ob die auffallend unterschiedlichen Rotationsbeträge um die S-C-Bindungen des Moleküls (s. oben) von der energetischen Optimierung der zur Schicht führenden Methylen-Sauerstoff-Brücken hervorgerufen werden oder eher die Dichtemaximierung in der dreidimensionalen Packung fördern; nach den visuellen Eindrücken der Abbn. 10 und 11 könnten beide Effekte eine Rolle spielen.

Schlussbemerkung: Donor-Akzeptor-Bilanzen der Wasserstoffbrücken-Netzwerke

Wie aus der Bestandsaufnahme der Wasserstoffbrücken (Tabn. 3, 4, 6 und 7) und den Packungsanalysen hervorgeht, folgen die Strukturen 1 bis 3 den generellen Regeln, dass in Kristallen alle guten Donoren und Akzeptoren Wasserstoffbrücken eingehen, soweit das numerische Donor/Akzeptor-Verhältnis und die lokale Verteilung der Zentren es zulassen [28], und dass schwache Wasserstoffbrücken in der Packungsarchitektur umso größeren Einfluss gewinnen, je weniger starke Donoren vorhanden sind [6g, 28c] Auf die in **1** bis **3** sich äußernde strukturprägende Wirkung schwacher H-Brücken, insbesondere als Vehikel für die Assoziation der $(N-H\cdots O)$ -basierten Catemere zu molekularen Schichten, wurde bei den Einzelbeschreibungen ausführlich eingegangen. Hier erörtern wir die Donor-Akzeptor-Bilanzen der drei Strukturen.

Die Moleküle enthalten jeweils einen starken Donor des Typs N(sp²)-H, vier gute Akzeptoren der Art O(sp²)=S, eine nach 1 > 2 > 3 abnehmende Anzahl schwacher Donoren des Typs C(sp²)-H (in Phenylgruppen) bzw. C(sp³)-H (in positivierten Methyloder Methylengruppen) sowie, in den Fällen 1 und 2, die aromatischen π -Systeme als schwache Akzeptoren. Die β -ständigen Methylgruppen in 3 werden im Folgenden nicht berücksichtigt. Ferner ist zu beachten, dass das trikoordinierte Stickstoffatom der HN(SO₂)₂-Gruppe nach aller Erfahrung keinen guten Akzeptor darstellt.

Für die schwächeren Donoren ergibt sich als Fazit: Von den zehn CH-Gruppen des Moleküls 1 (Abb. 1) bilden sieben jeweils eine Zweizentrenbrücke C-H···O (darunter eine intramolekulare), eine bildet eine Wechselwirkung C-H···C(π), eine weitere verhält sich difunktionell und führt zu je einer Brückenwechselwirkung der genannten Arten; lediglich das ortho-Atom H(16) findet keinen Akzeptor. - Das Molekül 2 (Abb. 5) enthält fünf aromatische CH-Gruppen und drei aktivierte CH-Donoren in der Methylgruppe. Zwei der letzteren bilden Zweizentrenbrücken C-H···O, das dritte eine Dreizentrenbrücke des Typs $C-H(\cdots O)_2$. Von den aromatischen Donoren treten die meta- oder para-ständigen in (C-H···O)-Brücken ein, während die sterisch abgeschirmten ortho-ständigen nicht in die Nähe eines Akzeptors gelangen. - Im Fall des Moleküls 3 (Abb. 9) erzeugt jedes der vier aktivierten Methylen-Wasserstoffatome eine Zweizentrenbrücke C-H···O.

Hinsichtlich der potentiellen Akzeptoren gilt, dass alle vorhandenen Sauerstoffatome sich am Aufbau der Netzwerke beteiligen. Da diesen Akzeptoren aber jeweils ein Überangebot an NH- und CH-Donoren gegenübersteht, für **1** bis **3** zu quantifizieren durch (NH+CH)/O = 11/4, 9/4 bzw. 5/4, wirken 50 % der Sauerstoffatome an zwei oder gar drei H-Brücken mit [drei schwache Brücken: O(3) und O(4) in **1** sowie O(1) und O(3) in **2**; eine starke und eine schwache Brücke: O(2) in **1**; zwei schwache: O(3) in **3**]; dieses Phänomen "gegabelter Wasserstoffbrücken" ist in organischen Molekülkristallen mit deutlichem Donorenüberschuss weit verbreitet [6h]. Auf der anderen Seite stehen die Existenz von Brückenwechselwirkungen C-H···C(π) in Struktur **1**, nicht jedoch in **2**, und die generelle Abwesenheit von Brücken des Typs C-H···N im Einklang mit der kürzlich formulierten Regel, dass die Absättigung von Akzeptoren in der Reihenfolge abnehmender Wasserstoffbrückenstärke erfolgt [28c].

Experimenteller Teil

Die Disulfonylamine **1** bis **3** (Schema 1) wurden nach Standardverfahren [4] dargestellt. Diffraktionstaugliche *Einkristalle* entstanden bei R. T. durch spontane Solvensverdampfung aus Lösungen der Substanzen in Wasser + Aceton 1:1 (für **1**) bzw. in reinem Wasser (für **2** und **3**). *Kristalldaten* und Einzelheiten der Struktur-Verfeinerungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des

- CLXXIV. Mitt.: E.-M. Zerbe, P.G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 631, 2623 (2005).
- [2] a) Teil 1: V. Lozano, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 59b, 661 (2004); b) Teil 2: D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 60b, 645 (2005).
- [3] Die pK_a-Werte von Di(organosulfonyl)aminen in wässriger Lösung sind kleiner als 2: 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).
- [4] a) Lit. [2a] und die dort angeführten Literaturverweise;
 b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 2388 (2000).
- [5] Über die supramolekularen Strukturen von zwei Polymorphen des Di(methansulfonyl)amins wird gesondert berichtet, in Vorbereitung.
- [6] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999): a) S. 29-121;
 b) S. 152-158; c) S. 96-97; d) S. 7-8; e) S. 45-50 und S. 60; f) S. 73-80; g) S. 293-342; h) S. 66-68.
- [7] 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).
- [8] a) C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3885 (2000);
 b) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. 115, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. 42, 1210 (2003).
- [9] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, Acta Crystallogr. B58, 380 (2002).

Diffraktometers gebracht (1: Bruker SMART 1000 CCD, 2: Stoe STADI-4, 3: Siemens P4). Es wurde mit monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung gemessen. Für 2 und 3 wurde eine Absorptionskorrektur mittels Psi-Scans durchgeführt.

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome der NH-Gruppen wurden frei verfeinert (für **2** mit N-H-Abstandsrestraint DFIX), sonstige H-Atome mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen berücksichtigt. Startpositionen für die Methylgruppen waren aus Fourier-Synthesen deutlich erkennbar.

CCDC-602085 (1), -602086 (2) und -602087 (3) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif erhältlich.

- [10] O. Moers, Dissertation, TU Braunschweig (1999), ISBN 3-89720-330-8.
- [11] F. A. Cotton, P. F. Stokely, J. Am. Chem. Soc. 92, 294 (1970); CSD-Refcode für 1: BSULFA.
- [12] A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg, M. Adelhelm, Z. Anorg. Allg. Chem. 533, 7 (1986); CSD-Refcode für 3: DODNUF.
- [13] a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, Acta Crystallogr. B52, 720 (1996); b) F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, S1 (1987).
- [14] Übersicht in Lit. [2a].
- [15] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, Angew. Chem. **117**, 5621 (2005); Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 5485 (2005).
- [16] a) D. Henschel, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 50b, 128 (1995); b) D. Henschel, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 50b, 229 (1995);
 c) D. Henschel, M. Näveke, T. Hamann, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 50b, 913 (1995);
 d) D. Henschel, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 51b, 42 (1996); e) K. Wijaya, D. Henschel, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 52b, 1219 (1997); f) K. Wijaya, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Acta Crystallogr. C54, 818 (1998).
- [17] a) Lit. [16a]; b) D. Henschel, K. Wijaya, O. Moers,
 A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 55b, 299 (2000).
- [18] D. Henschel, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 52b, 1229 (1997).
- [19] Streng genommen ist in 3 die Bindung S(2)=O(4) synperiplanar mit starker Ann\u00e4herung an synklinal.

- [20] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964); b) R.S.
 Rowland, R. Taylor, J. Phys. Chem. 100, 7384 (1996).
- [21] Die Konformationsanomalien des Moleküls in Struktur 1 [11] wurden in einer Kristall-Korrelationsstudie [13a] erörtert, konnten jedoch mangels Packungsanalyse nicht explizit erklärt werden.
- [22] Für die (C-H…π)-gebundenen Formen der Modellkomplexe F₃CH…C₆H₅F und F₃CH…C₆H₆ in der Gasphase wurden Wechselwirkungsenergien von −10,0 bzw. −12,6 kJ mol⁻¹ berechnet: a) B. Reimann, K. Buchhold, S. Vaupel, B. Brutschy, Z. Havlas, V. Spirko, P. Hobza, J. Phys. Chem. A105, 5560 (2001); b) J.C. López, W. Caminati, J. L. Alonso, Angew. Chem. 118, 296 (2006); Angew. Chem. Int. Ed. 45, 290 (2006).
- [23] Neueren Rechnungen zufolge betragen die Stabilisierungsenergien für die (C-H $\cdots \pi$)- und die parallelverschobene Anordnung des Benzoldimers -10,3bzw. -10,4 kJ mol⁻¹: S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc. **124**, 104 (2002).
- [24] Graphensatznotation für Wasserstoffbrückenmuster: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, Angew. Chem. 107, 1689 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555 (1995).

- [25] Vergleichbare lamellare Schichten treten in Metalldi(arensulfonyl)amiden und in Molekülverbindungen von Di(arensulfonyl)aminen mit Sauerstoffbasen auf, s. zum Beispiel: a) O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 2409 (2000); b) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. 57b, 1051 (2002).
- [26] In der ersten Veröffentlichung der Struktur 3 [12] ist das (N-H···O)-basierte Assoziat irrtümlich als "Dimer" bezeichnet. Zu unserem Bedauern wurde diese Fehlinformation des Öfteren ungeprüft übernommen, s. zum Beispiel: a) P. Lightfoot, M. Tremayne, C. Glidewell, K. D. M. Harris, P.G. Bruce, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1625 (1993); b) A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, Inorg. Chem. 35, 1918 (1996); c) B. Krumm, A. Vij, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 37, 6295 (1998).
- [27] T. Steiner, Angew. Chem. 114, 51 (2002); Angew. Chem. Int. Ed. 41, 48 (2002).
- [28] a) M.C. Etter, Acc. Chem. Res. 23, 120 (1990);
 b) M.C. Etter, J. Phys. Chem. 95, 4601 (1991);
 c) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, Acta Crystallogr. B 57, 591 (2001).