Polysulfonylamine, CLXXIX [1]. Intermolekulare Wechselwirkungen in kristallinen Di(organosulfonyl)aminen. Teil 4 [2]. Di(4-iodbenzolsulfonyl)amin und zwei Methylpyridinium-di(4-iodbenzolsulfonyl)amide: Iod-Sauerstoffvs. Iod-Iod-Wechselwirkungen

Polysulfonylamines, CLXXIX [1]. Intermolecular Interactions in Crystalline Di(organosulfonyl)amines. Part 4 [2]. Di(4-iodobenzenesulfonyl)amine and Two Methylpyridinium Di(4-iodobenzenesulfonyl)amides: Iodine-Oxygen vs. Iodine-Iodine Interactions

Eva-Maria Zerbe, Matthias Freytag, Peter G. Jones und Armand Blaschette

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

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones or Prof. Dr. A. Blaschette. Fax: +49(0)5313915387. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1157-1166; received March 5, 2007

Low-temperature X-ray structures and crystal packing arrangements are presented for di(4-iodobenzenesulfonyl)amine (**4**, monoclinic, $P2_1/c$, Z' = 1, isostructural to a previously described dimorph of the corresponding bromo homologue), 2,4-dimethylpyridinium di(4-iodobenzenesulfonyl)amide (**5**, monoclinic, $P2_1/n$, Z' = 1, isostructural to the corresponding bromo compound), and 3-methylpyridinium di(4-iodobenzenesulfonyl)amide (**6**, orthorhombic, $Pna2_1$, Z' = 1). The packing of **4** consists of non-lamellar layers, in which the molecules are connected by N–H···O hydrogen bonds in one and by $I^{\delta+}\cdots O^{\delta-}$ interactions in the other dimension. Structure **5** involves strands of formula units, whereby the anions form catemers *via* $I^{\delta+}\cdots O^{\delta-}$ interactions and the cations are isotactically connected to the anion backbone by an N⁺–H(···O)₂ three-centre bond. Short I···I contacts are absent from structures **4** and **5**. In contrast, structure **6** displays lamellar layers comprising an inner lamella of cations and N(SO₂)₂ groups connected by an N⁺–H····N⁻ two-centre bond, and peripheral regions of 4-iodophenyl rings. Thus, the iodine atoms are efficiently shielded from the oxygen atoms, but in appropriate positions to form $I^{\delta+}\cdots I^{\delta-}$ interlayer contacts. Each structure is reinforced by a parallel-displaced $\pi \cdots \pi$ stacking arrangement of aromatic rings and an abundance of short C–H···A contacts (A = acceptor).

Key words: Hydrogen Bonding, Iodine-Oxygen Interactions, Iodine-Iodine Interactions, Sulfonamides, Nitrogen Heterocycles

Einleitung

An Kohlenstoff gebundene Halogenatome X sind potentielle Bindungszentren für die Erzeugung supramolekularer Synthone [3]. Dabei handelt es sich in erster Linie um Halogenbrücken C–X···O/N/S und Halogen-Halogen-Wechselwirkungen C–X···X–C, ferner um schwache Wasserstoffbrücken des Typs O–H/ N–H/C–H···X–C sowie (C–X··· π)-Wechselwirkungen. Instruktive Erkenntnisse können aus Kristallstruktur-Vergleichen in elementhomologen Reihen organischer Halogenverbindungen gewonnen werden, weil in derartigen Reihen die Halogenatome jeweils in gleicher Kovalenzumgebung vorliegen, aber mit wechselnder Ordnungszahl abgestufte Elektronegativitäten und Polarisierbarkeiten aufweisen und dementsprechend unterschiedliche Präferenzen zur Bildung intermolekularer Wechselwirkungen entwickeln.

In einer früheren Mitteilung [2b] haben wir die Einkristall-Röntgenstrukturen der in Schema 1 aufgeführten Di(4-halogenbenzolsulfonyl)amine 1, 2, 3A und 3B verglichen. Die Polymorphe 3A/3B der Bromverbindung unterscheiden sich hauptsächlich in der Konformation der Moleküle (gefaltete Form für 3B, gestreckte Form für 1, 2 und 3A). In allen Strukturen sind die NH-aciden Moleküle über klassische Wasserstoffbrücken des Typs N–H···O (1, 3A, 3B) bzw. N–H(···O)₂ (2) zu unendlichen Ketten (Cateme-

0932-0776 / 07 / 0900-1157 \$ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

	4	5	6
Summenformel	$C_{12}H_9I_2NO_4S_2$	$C_{19}H_{18}I_2N_2O_4S_2$	$C_{18}H_{16}I_2N_2O_4S_2\\$
M _r	549,12	656,27	642,25
Kristallgröße [mm ³]	$0,18 \times 0,10 \times 0,07$	0,21×0,11×0,08	0,36×0,21×0,06
T [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Pna21 (Nr. 33)
<i>a</i> [pm]	1043,05(11)	1006,86(6)	3510,7(2)
<i>b</i> [pm]	2006,9(2)	2190,75(14)	644,99(4)
<i>c</i> [pm]	756,62(6)	1021,81(6)	925,29(6)
β [°]	101,119(3)	98,495(4)	90
V [nm ³]	1,5541(3)	2,2292(2)	2,0952(2)
Ζ	4	4	4
$D_{\rm ber} [{ m gcm^{-3}}]$	2,347	1,955	2,036
$\mu(MoK_{\alpha}) [mm^{-1}]$	4,328	3,037	3,228
<i>F</i> (000) [e]	1032	1264	1232
hkl-Bereich	$\pm 14, \pm 27, \pm 10$	$\pm 14, \pm 30, \pm 14$	$\pm 49, \pm 9, \pm 13$
$2\theta_{\rm max}$ [°]	60	60	61
Gemessene Reflexe	30441	46504	42131
Unabh. Reflexe	4552	6519	6385
R _{int}	0,0366	0,1089	0,0592
Verfeinerte Param.	194	264	258
$R(F), F \geq 4\sigma(F)^{\mathrm{a}}$	0,0229	0,0601	0,0341
R(F), alle Reflexe	0,0528	0,1676	0,0743
x(Flack)			-0,009(17)
$GoF(F^2)^b$	1,076	1,042	1,024
$\Delta \rho_{\rm fin} ({\rm max/min}) [{\rm e}{\rm nm}^{-3}]$	964/-598	2897/-1598	1087/-672

	x I		х	Raumgruppe	
ĺ		1	F	C2/c (Z' = 1)	
0 _{\2}	 S=0	2	CI	$C2/c \ (Z' = 1/2)$	
л−іл 	S=O	3A	Br	$P2_1/c \ (Z'=1)$	
	$\widehat{}$	3B	Br	$P2_1/c \ (Z'=2)$	
	¥ X	4	I	$P2_{1}/c (Z' = 1)$	Schema 1

ren) verknüpft. Im Packungsverhalten der Halogenatome spiegelt sich deutlich das bekannte Prinzip wider, dem zufolge die Bildungswahrscheinlichkeit, die Stärke und die strukturprägende Wirkung von Halogenbrücken mit der Ordnungszahl des Halogenatoms zunehmen. In der Struktur von 1 werden kurze intermolekulare Kontakte der Art C-F...O/N strikt vermieden. In 2 dagegen ist jedes Catemer mit vier anderen über lange Halogenbrücken des gegabelten Typs C-Cl(···O)₂ verknüpft, so dass ein über starke Wasserstoffbrücken und schwach entwickelte Chlorbrücken gebildetes dreidimensionales Netz resultiert. Bei den Polymorphen 3A/3B des Bromhomologs erlangen relativ kurze und annähernd lineare Brom-Sauerstoff-Wechselwirkungen schließlich supramolekulare Gleichberechtigung mit den starken Wasserstoffbrücken; die Packungen beider Polymorphe beste-

Tab. 1. Kristallstrukturdaten für 4, 5 und 6.

^a $R(F) = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|; wR(F^2) = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \Sigma \{w(F_o^2)^2\}]^{0.5}; w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ und *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten. ^b $S = [\Sigma \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n-p)]^{0.5}$, mit *n* Daten und *p* Parametern.

hen aus Schichten, in denen die Moleküle in einer Dimension über Wasserstoffbrücken N–H…O und transversal dazu über Halogenbrücken C–Br…O miteinander verknüpft sind.

Mangels geeigneter Einkristalle (s. Experimenteller Teil) war es seinerzeit nicht möglich, die Iodverbindung **4** in den Strukturvergleich einzubeziehen. Da nachträglich doch noch einige brauchbare Kristalle erhalten wurden, können wir jetzt die Strukturreihe mit zumindest einem der denkbaren Polymorphe der Iodverbindung und ohne Rückgriff auf Röntgenpulverdaten vervollständigen. Zur weiteren Charakterisierung der starken NH-Säure **4** (berechneter pK_a -Wert [4]: $-3,10 \pm 0,40$) beschreiben wir außerdem die bemerkenswert voneinander abweichenden Kristallstrukturen der Onium-Salze 2,4-Dimethylpyridinium- (Verbindung **5**) und 3-Methylpyridiniumdi(4-iodbenzolsulfonyl)amid (**6**).

Ergebnisse und Diskussion

Asymmetrische Einheiten und Molekülstrukturen

Die Strukturbestimmungen beruhen auf Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur (Tab. 1). In den asymmetrischen Einheiten (Abb. 1) befindet sich im Fall der Verbindung **4** ein konformativ gestrecktes Molekül, bei **5** ein Ionenpaar mit gefaltetem Anion und

Tab. 2. Starke Wasserstoffbrücken in den asymmetrischen Einheiten von 5 und 6 (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Nr.	D–H…A	D–H	Н…А	D…A	D–H…A
5 ^a	N(2)-H(1)···O(4)	88	197	278,9(9)	155
	N(2)-H(1)···O(2)	88	237	292,1(9)	120
6	$N(2)-H(1)\cdots N(1)$	86(5)	191(5)	276,8(5)	172(5)

^a Zur Behandlung des NH-Wasserstoffatoms s. Experimenteller Teil.



Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **4**, **5** und **6** (von oben nach unten) mit willkürlichen Atomradien. An Kohlenstoff gebundene H-Atome tragen die gleichen Nummern wie die entsprechenden C-Atome, für Methylgruppen unterschieden durch A, B, C.

Verknüpfung der Komponenten über eine asymmetrische Dreizentren-Wasserstoffbrücke N^+ – $H(\cdots O)_2$ und bei **6** ein Ionenpaar mit ähnlich gefaltetem Anion, jedoch Verknüpfung über eine annähernd lineare Zweizentrenbrücke N^+ –H···· N^- . Die Abstands- und Winkelparameter der H-Brücken sind in Tab. 2 aufgeführt.

Alle Bindungslängen und -winkel des Moleküls und der Ionen bewegen sich in normalen Bereichen [5, 6]. Für die Pyridinium-Ionen besteht gute Übereinstimmung mit Vergleichsstrukturen, beispielsweise 2,4-Dimethylpyridinium-di(4-brombenzolsulfonyl)amid [2a] oder 3-Methylpyridinium-bromid [7].

Tab. 3. Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten für 4, 5 und 6 (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Parameter	4	5	6
S(1)–N(1)	164,7(2)	159,6(7)	160,7(3)
S(2)–N(1)	166,8(2)	158,3(7)	161,6(3)
S(1)-N(1)-S(2)	127,4(1)	123,6(4)	124,8(2)
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	-159,0(1)	-164,2(4)	-169,3(2)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	-30,7(2)	-35,4(6)	-40,6(3)
C(11)-S(1)-N(1)-S(2)	87,2(2)	81,7(5)	78,2(3)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	-148,1(2)	172,3(5)	176,7(2)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	-18,4(2)	43,2(6)	48,6(3)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	98,7(2)	-73,9(5)	-69,7(3)
$\Delta \tau_{\rm SN}$	11,6	7,9	8,0
$C(11)-S(1)\cdots S(2)-C(21)$	172,4(1)	7,0(4)	6,2(2)
C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	0,1(2)	-10,5(7)	11,7(4)
C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	13,1(2)	-20,9(8)	-2,6(4)
$\varphi(\text{Aryl/Aryl})$	12,6(1)	16,7(1)	10,1(2)
d _{IC}	752,5	376,8	361,5
$I(1)\cdots I(2)$	1415,9(1)	465,8(1)	429,8(1)

Ausführliche Strukturdiskussionen für Disulfonylamin/-amid-Spezies finden sich in unseren früheren Veröffentlichungen [2, 5a]; für **4**-**6** werden daher im Folgenden nur die wichtigsten Aspekte zusammengefasst (relevante Strukturdaten in Tab. 3). Wie üblich [5] bewirkt die N-Deprotonierung des Moleküls 4 eine Verkürzung der S-N-Bindungslängen von 166 auf 160 pm (Mittelwerte) bei gleichzeitiger Verkleinerung des S-N-S-Winkels von 127 auf durchschnittlich 124°. Die ipso-C-Atome der Arylgruppen befinden sich in der gestreckten Konformation (lokale Pseudosymmetrie: C_2) auf verschiedenen Seiten der NS₂-Ebene, in den anionischen Spezies mit gefalteter Konformation (Pseudo- C_s) auf der gleichen Seite dieser Ebene. Die mittlere Differenz $\Delta \tau_{SN}$ zwischen absoluten Rotationsbeträgen um die S-N-Bindungen quantifiziert die - ersichtlich geringe - Abweichung der N(SO₂C)₂-Gerüste von idealer C_2 - oder C_s -Symmetrie. Unabhängig von der lokalen Symmetrie weist jede Sulfonylgruppe eine antiperiplanare bis antiklinale und eine synklinale bis synperiplanare S=O-Bindung auf [Abb. 1: O(ap/ac) ungerade, O(sc/sp) gerade nummeriert; im Ionenpaar von 5 wirken die O(sc/sp)-Atome als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren]. Der generellen Regel [5] folgend orientieren sich die Ebenen der Arylringe ekliptisch zur benachbarten S=O(sc/sp)-Bindung und annähernd parallel zueinander (s. Torsionswinkel C-C-S-O, Interplanarwinkel φ und Ringzentrenabstände $d_{\rm IC}$ in Tab. 3). Das Molekül 4 und die Anionen in 5 und 6 sind chiral (kristallographische Punktgruppe C_1). In den zentrosymmetrischen Strukturen 4 und 5 liegen die entsprechenden Spezies als Racemate vor; für die

Tab. 4. Konformationssymmetrie (KS) des Di(4-iodbenzolsulfonyl)amid-Ions (B_2N^-) in Metallkomplexen.

Komplex ^a	Z'	KS	Lit.
B2N-Au-PPh3 · CH2Cl2	1	C_2	[10b]
B ₂ N–Au–L ¹	1	C_2	[10c]
$B_2N-Au-L^1 \cdot CH_2Cl_2$	2	C_2	[10c]
$[L^2-Au-L^2][B_2N]$	1/2	C_2	[10d]
$[L^3-Au-L^3][B_2N]$	1/2	C_2	[10e]
$[L^4-Au-L^4][B_2N]$	4	$C_{\rm S}$	[10f]
$Na[B_2N] \cdot H_2O$	1	$C_{\rm S}$	[10g]

^a L^1 = Tetrahydrothiophen-*S*; L^2 = 1-Methylimidazolidin-2-thion-*S*; L^3 = Cyclohexylamin-*N*; L^4 = Imidazolidin-2-thion-*S*.

nichtzentrosymmetrische Struktur 6 gilt infolge der Gleitspiegeloperationen das Gleiche.

Mit Ausnahme von **3B** nehmen die Moleküle in allen uns bekannten Strukturen reiner kristalliner Disulfonylamine [8] die gestreckte, energetisch günstigere C_2 -Konformation an. Die Rotationsbarrieren um die S–N-Bindungen sind indes relativ niedrig [9]. Beispielsweise liegt das in **4** gestreckt auftretende Molekül im entsprechenden (1/1)-Solvat mit Tetramethylharnstoff in gefalteter Form vor [10a]. In sieben Metallkomplexen, in denen das von **4** abgeleitete Anion als Ligand oder Gegenion auftritt, haben wir für elf unabhängige Spezies sechsmal das C_2 - und fünfmal das C_8 -Konformer beobachtet (Tab. 4).

Die Kristallstrukturen: Überblick

In den Strukturen der NH-Säure **4** und des Onium-Salzes **5** spielen enge Iod-Sauerstoff-Kontakte (Halogenbrücken [11]) eine packungsprägende Rolle, während kurze Iod-Iod-Kontakte nicht auftreten. Beim Übergang von **5** zum Onium-Salz **6** kehren sich diese Verhältnisse trotz relativ geringer Abwandlung des Kations vollständig um. Hier stellen Iod-Iod-Kontakte des bindenden Typs II [12] einen wesentlichen Aspekt der Ionenpackung dar, Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen dagegen sind nicht vorhanden. Unabhängig davon finden sich in jeder Struktur sowohl schwache Wasserstoffbrücken C–H…A [13] als auch $(\pi \dots \pi)$ -Stapelmotive aromatischer Ringe [14].

Im Fall von **4** führen starke Wasserstoffbrücken und Iod-Sauerstoff-Kontakte jeweils zu Molekülketten. Die zwei Arten von Catemeren verlaufen transversal zueinander, ihre Verflechtung erzeugt (N–H···O/I···O)verknüpfte *Molekülschichten*. Durch Deprotonierung von **4** mit 2,4-Dimethylpyridin wird die (N–H···O)basierte Kettenbildung unterbunden, das (I···O)vermittelte Catemer bleibt jedoch erhalten. Demnach besteht die Packung von **5** aus *Kation-Anion-Strängen*, denen ein infinites Rückgrat von (I···O)-verknüpften Anionen zugrunde liegt, an welches die Kationen als $[N-H(\dots O)_2]$ -verankerte Seitenarme gebunden sind. Im Gegensatz dazu kristallisiert 6 in Form von lamellaren Kation-Anion-Schichten. Die innere Lamelle besteht aus Kationen und N(SO₂)₂-Gruppen und ist beidseitig mit den schräg abstehenden 4-Iodphenyl-Ringen der gefalteten Anionen besetzt. Auf diese Weise segregieren sich die Iodatome in den Juxtapositionsbereichen benachbarter Schichten und führen dort zu engen Iod-Iod-Kontakten; die Sauerstoffatome andererseits sind in der mittleren Lamelle eingebettet und gegen Wechselwirkungen mit Iodatomen abgeschirmt. Vergleichbare lamellare Schichten treten in Metalldi(arensulfonyl)amiden [15], in Molekülverbindungen von Di(arensulfonyl)aminen mit organischen Sauerstoffbasen [16] und in der Struktur des unsymmetrischen Disulfonylamins (PhSO₂)(MeSO₂)NH [2c] auf.

Die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle von 4 und 5 erwiesen sich als isomorph und isostrukturell mit dem Polymorph 3A des Bromhomologs bzw. mit 2,4-Dimethylpyridiniumdi(4-brombenzolsulfonyl)amid (7). Da die Packungen der letzteren Phasen bereits ausführlich beschrieben sind [2a], beschränken wir uns für 4 und 5 auf das Wesentliche, nutzen aber die Gelegenheit, die chemisch und kristallographisch äquivalenten Halogenbrücken in den Paaren 3A/4 und 5/7 miteinander zu vergleichen und den Zusammenhang zwischen Halogen-Ordnungszahl und Halogenbrücken-Stärke zu verdeutlichen. Die neuartige Struktur 6 wird eingehender behandelt. Ob für die schwierig zu kristallisierende Verbindung 4 ein mit 3B vergleichbares Dimorph isolierbar ist, bleibt vorerst fraglich.

Vorbemerkungen zu den Packungsanalysen

Zur Bewertung intermolekularer Atomabstände wurden die konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien R [17] oder, dem Modell der polaren Abflachung [18] folgend, für Brom und Iod die adäquateren polaren Kleinradien r herangezogen (isotrope Radien: C 170, N 155, O 152, Br 185, I 198 pm, H 120 pm [17a] bzw. 110 pm [17b]; polare Kleinradien: Br 154, I 176 pm). Für alle Kontakte mit CH-Gruppen wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert [19]. Tab. 5 fasst die in den folgenden Abschnitten verwendeten Symmetrieoperatoren zusammen.

	4 (und 3A)	5 (und 7)	6
A	x, -y + 3/2, z + 1/2	x, y, z+1	x, y, z - 1
В	x, -y + 3/2, z - 1/2	x, y, z - 1	x, y, z+1
С	x - 1, y, z + 1	x + 1, y, z	x, y + 1, z
D	-x, -y+2, -z+1	-x+1, -y+1, -z+1	x, y+1, z+1
Е	-x+1, -y+2, -z+1	-x+1, -y+1, -z+2	-x+1, -y, z+1/2
F	x + 1, y, z	x+1/2, -y+1/2, z+1/2	-x+1, -y+1, z+1/2
G	x - 1, y, z	x-1/2, -y+1/2, z+1/2	-x+3/2, y-1/2, z+1/2
Н		x+1/2, -y+1/2, z-1/2	

Tab. 5. Symmetrieoperatoren für **4**, **5** und **6**.

Tab. 6. Starke und schwache	Wasserstoffbrücken in der
Struktur von 4 (Angaben in pr	n oder °, Symmetrieoperato
ren in Tab. 5).	

Nr.	D–H…A	Н…А	D···A	D–H…A
1	$N(1)-H(1)-O(1^A)^a$	208(2)	287,8(3)	157(3)
2	$C(26)-H(26)\cdots O(1^{A})$	263	342,2(3)	129
3	$C(15)-H(15)\cdots I(1^{A})$	332	416,8(3)	136
4	$C(16)-H(16)\cdots O(3^B)$	244	338,2(3)	145
5	$C(25)-H(25)\cdots I(1^{C})$	306	388,1(3)	133
6	$C(23)-H(23)-O(2^{D})$	221	325,9(3)	163
7	$C(12)-H(12)\cdots I(2^{D})$	321	428,2(3)	171
8	$C(13)-H(13)-O(4^{E})$	261	342,4(3)	132

^a N(1)-H(1): 84(2) pm.

Di(4-iodbenzolsulfonyl)amin (4)

Die von (N-H···O)- oder (I···O)-Bindungen erzeugten und strukturbestimmenden Molekülketten sind in Abb. 2 dargestellt. Die Ketten der ersten Art pflanzen sich durch Gleitspiegelung in z-Richtung fort und werden durch zwei schwache Wasserstoffbrücken C-H···O und einen Kontakt C-H…I verstärkt (Abstands- und Winkelparameter in Tab. 6 unter Nr. 1 bis 4). Die $(I \cdots O)$ -basierten Ketten verlaufen in x-Richtung und beruhen auf Translation. In Tab. 7 werden die geometrischen Daten der Halogen-Sauerstoff-Bindungen in den isostrukturellen Phasen 3A und 4 verglichen. Aus den prozentualen Abweichungen Δ_1 und Δ_2 der beobachteten Abstände $d(X \cdots O)$ von den Atomradien-Summen $R_X + R_O$ bzw. $r_X + R_O$ geht hervor, dass die (I···O)-Bindungen relativ kürzer (stärker) sind als die korrespondierenden Wechselwirkungen mit den kleineren und weniger polarisierbaren Bromatomen. Der kürzeste Iod-Iod-Abstand in der Struktur, $d[I(1)\cdots I(1^A)] = 469,1(1)$ pm, ist im oberen Teil von Abb. 2 zu erkennen und wesentlich größer als $R_{I} + R_{I} =$ 396 pm.

Aus dem Zusammenspiel der beiden Kettenarten gehen Molekülschichten parallel zur *xz*-Fläche hervor; die Abbn. 5 und 7 in der Strukturbeschreibung für **3A** [2a] zeigen eine derartige Schicht in Aufsichtbzw. zwei Schichten in Querschnittdarstellung. Von den in Tab. 6 unter Nr. 5 bis 8 aufgeführten schwa-



Abb. 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von **4**: Durch Wasserstoffbrücken bzw. Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugte Molekülketten (letztere ohne die CH-Wasserstoffatome).

chen H-Brücken C–H···O/I findet sich die erste innerhalb der Molekülschichten, die übrigen – unter Verdoppelung durch Symmetriezentren – als Verknüpfung zwischen benachbarten Schichten (s. Abb. 7 in Lit. [2a]). Ferner existiert zwischen Nachbarschichten ein zentrosymmetrisches (π ··· π)-Stapeldimer aus zwei der höher nummerierten Phenylringe (Ringzentren-Abstand 396, Vertikalabstand 361, Lateralverschiebung 163 pm; zweiter Ring bei -x, -y+2, -z+2; vgl. Abb. 9 in Lit. [2a]).

2,4-Dimethylpyridinium-di(4-iodbenzolsulfonyl)amid (5)

Wie erwähnt, führt in der Struktur des Onium-Salzes **5** die Kombination starker Wasserstoffbrücken mit Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen zu eindimensionalen Kation-Anion-Strängen (Abb. 3; Tabn. 2 und 8). In diesen durch z-Translation erzeugten Kopf-Schwanz-Polymeren bilden die (I \cdots O)-verknüpften Anionen das Rückgrat, während sich die Kationen mit ihren Ringebenen ungefähr in der Spiegelebene

C–X…O–S	Х	X…0	Δ_1	Δ_2	C–X…O	S–O…X
$C(14)-X(1)\cdots O(1^{F})-S(1^{F})$	Br	338,1(4)	0,30	11	170,9(2)	96,8(2)
	Ι	343,5(2)	-1,7	4,9	169,6(1)	97,3(1)
$C(24)-X(2)\cdots O(4^{G})-S(2^{G})$	Br	324,8(4)	-3,6	6,2	165,7(2)	108,9(2)
	Ι	331,7(2)	-5,1	1,2	164,1(1)	108,7(1)
C–X…O–S	Х	Х…О	Δ_1	Δ_2	C–X…O	S–O…X
$C(14)-X(1)\cdots O(1^{A})-S(1^{A})$	Br	310,3(2)	-8,0	1,3	173,5(1)	101,1(1)
	Ι	311,5(5)	-11	-4,9	175,3(2)	103,7(3)
$C(24)-X(2)\cdots O(3^{A})-S(2^{A})^{a}$	Br	326,5(2)	-3,0	6,9	157,0(1)	100,3(1)
	Ι	331,1(6)	-5,4	0,9	156,9(2)	101,4(3)
$C(24)-X(2)\cdots O(4^{A})-S(2^{A})^{a}$	Br	348,5(2)	3,6	14	149,1(1)	90,9(1)
	Ι	354,4(6)	1,1	7,9	148,6(2)	91,2(3)



Tab. 9. Schwache Wasserstoffbrücken in der Struktur von 5 (Angaben in pm oder $^{\circ}$, Symmetrieoperatoren in Tab. 5).

Nr.	D–H···A	H…A	D···A	D–H…A
1a	$C(6)-H(6)\cdots I(2^B)^a$	324	400,1(9)	128
1b	$C(6)-H(6)\cdots I(1^B)^a$	313	385,6(8)	126
2a	$C(3)-H(3)\cdots O(3^{C})^{a}$	272	354(1)	133
2b	$C(3)-H(3)\cdots N(1^{C})^{a}$	286	384(1)	151
3	$C(7)-H(7A)\cdots O(4^D)$	262	364(1)	156
4	$C(23)-H(23)\cdots I(2^{E})$	328	418,7(8)	142
5	$C(13)-H(13)-O(1^{F})$	251	335(1)	134
6	$C(15)-H(15)-O(2^{G})$	269	350,7(9)	133
7	$C(5)–H(5)\cdots O(1^H)$	263	335(1)	123

^a Winkelsumme an H(6): 348, an H(3): 334, an N(1): 356°.

der gefalteten Anionen befinden und über eine asymmetrische Dreizentrenbrücke N-H(····O)₂ in Schräglage und isotaktischer Abfolge an das anionische Polymer gebunden sind. Der Zusammenhalt des Strangs wird von einer schwachen Wechselwirkung C-H(···I)₂ unterstützt (geometrische Parameter in Tab. 9 unter Nr. 1a/1b). Das Muster der Iod-Sauerstoff-Bindungen besteht aus einem einfachen Kontakt I···O(ap) und einer asymmetrisch gegabelten Brücke O(ap)…I…O(sc) zwischen geminalen Sauerstoffatomen. Bei Berücksichtigung der Halogenatom-Radien wird deutlich, dass im isostrukturellen Paar 5/7, ähnlich wie im Fall 4/3A, jede (I···O)-Bindung relativ kürzer (stärker) ist als die äquivalente (Br…O)-Wechselwirkung (s. Δ_1 und Δ_2 in Tab. 8). Der kürzeste intermolekulare Iod-Iod-Abstand, $d[I(2)\cdots I(2)] = 497,3(1)$ pm mit dem zweiten Atom bei -x, -y+1, -z+2, ist deutTab. 7. Halogen-Sauerstoff-Kontakte in den Strukturen von **3A** (X = Br) und **4** (X = I) (Längen in pm, Winkel in $^{\circ}$, Symmetrieoperatoren in Tab. 5).

Tab. 8. Halogen-Sauerstoff-Kontakte in den Strukturen von 7 (X = Br) und 5 (X = I) (Längen in pm, Winkel in $^{\circ}$, Symmetrieoperator in Tab. 5).

^a Winkelsumme an Br(2): 348, an I(2): 347°.

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5: Durch Wasserstoffbrücken und Iod-Sauerstoff-Wechselwirkungen erzeugter Kation-Anion-Strang.



Abb. 4. Kristallstruktur von **5** (CH- und CH₃-Gruppen ohne H-Atome): Querschnitt durch sechs Kation-Anion-Stränge gemäß Abb. 3.

lich größer als der intraionische Abstand $I(1)\cdots I(2)$ von 465,8(1) pm.

In der Kristallstruktur (Abb. 4) sind die Ionenstränge in der Weise angeordnet, dass sich jedes heterocyclische Kation (P) sandwichartig zwischen einem niedriger und einem höher nummerierten 4-Iodphenyl-Ring (R1 und R2) aus benachbarten Strängen eingelagert findet (vgl. Abb. 13 in Lit. [2a]). Für das resultierende ($\pi \cdots \pi$)-Stapeltrimer R1/P/R2 gelten die folgenden Daten: a) Teilmotiv P/R1^H: Interplanarwinkel

Tab. 10. Schwache Wasserstoffbrücken in der Struktur von **6** (Angaben in pm oder $^{\circ}$, M = Zentrum des Pyridinium-Rings, Symmetrieoperatoren in Tab. 5).

Nr.	D–H…A	Н…А	D···A	D–H…A
1	$C(23)-H(23)-O(1^{A})$	236	331,8(5)	147
2	$C(7)-H(7B)-O(3^B)$	267	334,2(5)	120
3	$C(16)-H(16)\cdots I(2^B)$	333	417,9(4)	137
4	$C(6)-H(6)\cdots O(2^{C})$	227	328,6(5)	156
5	$C(5)-H(5)-O(1^{C})$	241	328,5(6)	138
6	$C(4)-H(4)\cdots O(4^D)$	272	367,3(5)	148
7	$C(2)-H(2)-O(3^{E})$	249	349,4(5)	155
8	$C(7)-H(7C)\cdots O(3^E)$	284	363,8(6)	131
9	$C(7)-H(7A)\cdots M^F$	324	353,7 ^a	97
10	$C(7)-H(7B)\cdots M^F$	291	353,7 ^a	118

 a Kippwinkel der Bindung C(3)–C(7) relativ zum Akzeptorring: 39,4°.

 $\varphi = 4,4(2)^{\circ}$, Ringzentren-Abstand $d_{\rm IC} = 372$ pm, Vertikalabstand $d_{\rm V} \approx 360$ pm; b) Teilmotiv P/R2^D: $\varphi = 2,4(2)^{\circ}$, $d_{\rm IC} = 366$ pm, $d_{\rm V} \approx 355$ pm. Ferner ist die Struktur von einem dreidimensionalen Netz schwacher Wechselwirkungen der Art C–H···A mit A = O, N oder I durchzogen (Tab. 9). Nr. 1a/1b befindet sich im Ionenstrang (s. oben). Alle anderen wirken zwischen unterschiedlichen Strängen, die durch Translation (Nr. 2a/2b), Inversion (Nr. 3 und 4) oder *n*-Gleitspiegelung (Nr. 5 bis 7) miteinander in Beziehung stehen.

3-Methylpyridinium-di(4-iodbenzolsulfonyl)amid(6)

Ein repräsentativer Ausschnitt aus dem lamellaren Schichtverband des Onium-Salzes 6 ist in Abb. 5 dargestellt. Die Schichten erstrecken sich parallel zur yz-Fläche, die gewellten inneren Lamellen aus Kationen und $(SO_2)_2$ N-Gruppen finden sich bei $x \approx$ 0, 1/2 usw., die Iod-Iod-Zwischenschichtkontakte bei $x \approx 1/4$, 3/4 usw.; die kristallographisch definierte Schichtdicke beträgt $a/2 \approx 1.75$ nm. Zur gleichen Schicht gehörende Anionen sind enantiomerenrein, Anionen aus Nachbarschichten haben entgegengesetzte chirale Konfigurationen. Das im Schichtinneren auftretende Kollektiv gerichteter interionischer Wechselwirkungen besteht aus der starken Wasserstoffbrücke N^+ –H··· N^- (Tab. 2), schwachen Wasserstoffbrücken C-H···A (Tab. 10: Nr. 1 bis 6) und einem $(\pi \cdots \pi)$ -Stapeldimer Pyridinium/Phenyl. Es lässt sich übersichtlich beschreiben, wenn man jede Schicht als ein Aggregat aus zwei äquivalenten Halbschichten und jede Halbschicht als Netz von zwei Arten transversal zueinander verlaufender Kation-Anion-Ketten (Ketten 1 und 2) ansieht.



Abb. 5. Kristallstruktur von 6: Querschnitt durch eine lamellare Kation-Anion-Schicht bei x = 1/2, unten Fragmente der Nachbarschicht bei x = 0. Gestrichelte Linien kennzeichnen die klassische H-Brücke (Tab. 2), die schwachen H-Brücken Nr. 7 und 8 (Tab. 10) und die Iod-Iod-Wechselwirkung (s. Text).



Abb. 6. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 6: Kation-Anion-Kette durch Translation in *z*-Richtung (zwei Repetiereinheiten).

Die Kette 1 (Abb. 6) beruht auf der Verknüpfung z-translatierter Formeleinheiten mit Hilfe des Ring-Stapeldimers, einer kurzen Brücke C_{Ph} -H···O (Nr. 1), eines relativ langen und kleinwinkligen Kontakts C_{Me} -H···O (Nr. 2) und eines ebenfalls langen Kontakts C_{Ph} -H···I (Nr. 3). Das Stapeldimer besteht aus dem Pyridinium-Ring bei x, y, z und dem höher



Abb. 7. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 6: Kation-Anion-Kette durch Translation in *y*-Richtung (zwei Repetiereinheiten).

nummerierten Phenylring des Anions bei x, y, z + 1und weist die folgende Geometrie auf: Interplanarwinkel 5,1(2)°, Ringzentren-Abstand 367 pm, Vertikalabstand *ca.* 350 pm, Lateralverschiebung *ca.* 110 pm. Die Kette 2 (Abb. 7) entsteht durch Verknüpfung y-translatierter Formeleinheiten über zwei kurze H-Brücken C_{Py}–H…O mit geminalen Donoren und geminalen Akzeptoren (Nr. 4 und 5, Bildung eines antidromen Siebenring-Musters). Die unter Nr. 6 aufgeführte Brücke C_{Py}–H…O findet sich ebenfalls in den Halbschichten und verbindet Formeleinheiten parallel zur Flächendiagonalen [011].

Die endgültigen lamellaren Schichten bestehen aus je zwei Halbschichten, die über *z*-orientierte zweizählige Schraubenachsen in Beziehung stehen (Abb. 5). Die Kohäsion dieser Halbschichten wird unterstützt von einem gegabelten Brückenmuster C_{Py} -H···O(3)···H- C_{Me} , dessen Donoren aus dem gleichen Kation stammen (Nr. 7 und 8, in Abb. 5 dargestellt), und von einem Kontaktpaar der Art $(C_{Me}$ -H···)₂ $C(\pi)$ zwischen Methylpyridinium-Ionen (Nr. 9 und 10, in Abb. 5 beispielsweise bei $x \approx 1/2$ und $z \approx 1/4$, vgl. auch Abb. 8).

Der lamellare Schichtbau bedingt deutliche Selektivitäten bei der Knüpfung schwacher Wasserstoffbrücken (Tab. 10). Während von den acht unabhängigen CH-Gruppen der peripheren Phenylringe lediglich zwei in H-Brücken eintreten, wird das supramolekulare Bindungspotential des median eingelagerten Methylpyridinium-Ions erschöpfend genutzt. Die vier CH-Gruppen des Heterocyclus bilden Zweizen-



Abb. 8. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6** (CH- und NH-Gruppen ohne H-Atome): Strang aus 3-Methylpyridinium-Ionen und 4-Iodphenyl-Ringen, generiert durch eine zweizählige Schraubenachse parallel zur *z*-Achse.

trenbrücken zu den Akzeptoren O(1) bis O(4) aus drei verschiedenen Anionen, die Methyl-Wasserstoffatome zeigen Kontakte der Art C–H···O und/oder C–H···C(π), eine Ringseite wirkt als π -Akzeptorbereich, die andere findet sich von einem annähernd parallelen Phenylring flankiert. Aus dem Zusammenspiel der Methyl-Pyridinium- und Pyridinium-Phenyl-Wechselwirkungen geht das in Abb. 8 gezeigte infinite Muster in *z*-Richtung hervor.

Die Transformation benachbarter Schichten beruht auf n- und a-Gleitspiegelung (Abb. 5). Dadurch wird zwischen n-gleitgespiegelten Anionen ein kurzer Iod-Iod-Zwischenschichtkontakt I(2^G)…I(1) erzeugt; andere spezifische Wechselwirkungen treten zwischen den Schichten nicht auf. Der Kontaktabstand ist mit 383,3(1) pm erheblich kürzer als der intraionische Iod-Iod-Abstand von 429,8(1) pm und liegt zwischen den Atomradien-Summen $R_{I} + R_{I} = 396$ pm und $r_{I} + R_{I} =$ 374 pm. Wie aus den Winkeln C-I…I mit Werten von $165,5(1)^{\circ}$ an I(2) und $80,0(1)^{\circ}$ an I(1) hervorgeht, handelt es sich um einen bindenden Kontakt $I^{\delta+} \cdots I^{\delta-}$ zwischen den polar abgeflachten Atomen. Derartige Halogen-Halogen-Kontakte des so genannten Typs II (L-Form, Idealwinkel 180 und 90°) werden vorzugsweise durch 21-Schraubenachsen oder, wie hier, durch Gleitspiegelebenen generiert [12c].

Experimenteller Teil

Bildung der Einkristalle

Di(4-iodbenzolsulfonyl)amin (4), eine reproduzierbar bei 249-251 °C schmelzende Substanz, wurde in unse-

ren Laboratorien wiederholt nach Standardverfahren [20] erzeugt und zur Darstellung von Metallkomplexen (vgl. Tab. 4) und Moleküladdukten [10a, 20c, 21] verwendet. Im Gegensatz zum allgemein guten Kristallisationsverhalten von Di(organosulfonyl)aminen [2] erwies sich 4 als resistent gegenüber Züchtungsversuchen unter breit variierten Bedingungen (stets Bildung amorpher Krusten oder mikrokristalliner Pulver). Nach erfolglosen Ansätzen der gleichen Art gelang jetzt die Kristallisation aus Wasser bei Raumtemperatur [22]. Hierzu wurden 15 mL einer gesättigten wässrigen Lösung (Löslichkeit von 4 in Wasser bei 20 °C: ca. 1 g/L [20a]) auf zehn Proberöhrchen verteilt und diese locker verschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach vier Wochen waren in einem(!) der Röhrchen etliche diffraktionstaugliche Kristalle von gleichem Habitus entstanden.

Zur Bildung und Isolierung der Onium-Salze **5** und **6** wurden je 0,2 g **4** in 5,0 mL 2,4-Dimethyl- bzw. 3-Methylpyridin gelöst, die Lösungen auf jeweils zehn Proberöhrchen verteilt, die Einzelportionen mit Diethylether überschichtet und nach Verschließen der Röhrchen zur Kristallisation bei Raumtemperatur belassen. Nach *ca.* 12 Stunden fanden sich in allen Portionen brauchbare Einkristalle.

- CLXXVIII. Mitt.: E.-M. Zerbe, C. Wölper, S. Roca Piñol, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007, 633, 593-602.
- [2] a) Teil 1: V. Lozano, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 2004, 59b, 661-672; b) Teil 2: D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 2005, 60b, 645-658; c) Teil 3: O. Moers, A. Blaschette, V. Latorre, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 2006, 61b, 923-934.
- [3] G. R. Desiraju, Angew. Chem. 1995, 107, 2541-2558; Angew. Chem. Int. Ed.. 1995, 34, 2311-2327.
- [4] Berechnung des pK_a -Werts mit dem Programm ACD/ pK_a DB (Advanced Chemistry Development, Inc.; http://www.acdlabs.com).
- [5] a) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2388 2398;
 b) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, Acta Crystallogr. 1996, B52, 720 727.
- [6] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1987, S1–S19.
- [7] A. Faber, A. Lemke, B. Spangenberg, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* 1999, *C55*, 9900156 (nur elektronisch zugänglich).
- [8] Übersicht in Lit. [2a].
- [9] Für die perfluorierten aliphatischen Prototypen (CF₃SO₂)₂NH und (CF₃SO₂)₂N⁻ wurde die Energiedifferenz zwischen gefalteter und gestreckter Form

Röntgenstrukturanalysen

Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Datensammlung und -reduktion: Intensitäten wurden auf einem Diffraktometer des Typs Bruker SMART 1000 CCD mit monochromatisierter Mo K_{α} -Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten mit dem Programm SADABS.

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Das H-Atom der NH-Gruppe wurde bei **4** frei mit Abstandsrestraint, bei **5** mit einem Riding-Modell, bei **6** frei ohne Restraints verfeinert. An Kohlenstoff gebundene H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; alle Methyl-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen eindeutig identifiziert. Die etwas hohe Restelektronendichte bei **5** ist wahrscheinlich auf mäßige Kristallqualität und/oder unzureichende Absorptionskorrektur zurückzuführen.

CCDC 637859 (4), 637860 (5) und 637861 (6) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

zu 8 bzw. 4 kJ mol⁻¹ berechnet: A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621–5624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5485–5488.

- [10] a) E.-M. Zerbe, P.G. Jones, A. Blaschette, Veröffentlichung in Vorbereitung; b) C. Wölper, P.G. Jones, unveröffentlichtes Ergebnis; c) B. Ahrens, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 2000, 55b, 803-813; d) P.G. Jones, S. Friedrichs, Acta Crystallogr. 2006, C62, m623-m627; e) B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P.G. Jones, Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 2017-2029; f) S. Friedrichs, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 2006, 61b, 1391-1400; g) O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2409-2418.
- [11] Ausgewählte Literatur zu Halogenbrücken (dort weitere Hinweise): a) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, *Angew. Chem.* 2000, *112*, 1852–1856; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, *39*, 1782–1786; b) P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* 2001, *7*, 2511–2519; c) P. Romaniello, F. Lelj, *J. Phys. Chem.* 2002, *A106*, 9114–9119; d) Q. Chu, Z. Wang, Q. Huang, C. Yan, S. Zhu, *New J. Chem.* 2003, *27*, 1522–1527; e) R. Bianchi, A. Forni, T. Pilati, *Acta Crystallogr.* 2004, *B60*, 559–568; f) P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Cryst. Eng. Commun.* 2006, *8*, 946–947.
- [12] Ausgewählte Literatur zu Halogen-Halogen-Wechselwirkungen (dort weitere Hinweise): a) V. R. Pedireddi,

D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 **1994**, 2353–2360; b) C. M. Reddy, M. T. Kirchner, R. C. Gundakaram, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234; c) B. K. Saha, A. Nangia, J.-F. Nicoud, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1278–1281.

- [13] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [14] a) C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 3885 3896; b) E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. 2003, 115, 1244–1287; Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 1210–1250.
- [15] Ausgewählte Beispiele: O. Moers, A. Blaschette, P.G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 2409–2418 und 2001, 627, 95–102.
- [16] T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. 2002, 57b, 1051– 1065.

- [17] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441-451;
 b) R. S. Rowland, R. Taylor, J. Phys. Chem. 1996, 100, 7384-7391.
- [18] S.C. Nyburg, C.H. Faerman, Acta Crystallogr. 1985, B41, 274-279.
- [19] Lit. [13], S. 7-8.
- [20] a) N.N. Dykhanov, *Zh. Obshch. Khim.* 1959, 29, 3602–3605; *J. Gen. Chem. USSR* 1959, 29, 3563–3566; b) A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H.K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 912–922; c) A. Blaschette, T. Hamann, D. Henschel, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1945–1950.
- [21] T. Hamann, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **1992**.
- [22] Bearbeiterin: E.-M. Zerbe.