Polysulfonylamine, CLXXX [1]. Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-di(methansulfonyl)amid: Eine Kristallstruktur mit CH/π-Wechselwirkungen zwischen Methyl- und Phenylgruppen

Polysulfonylamines, CLXXX [1]. Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium Di(methanesulfonyl)amide: A Crystal Structure Featuring Methyl-Phenyl CH/π Interactions

Christoph Wölper, Peter G. Jones und Armand Blaschette

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

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1167 – 1173; received April 11, 2007

The structure of $[Ph_3PNPPh_3][(MeSO_2)_2N]$ (monoclinic, $P2_1/c$, $Z' = 1$; single-crystal X-ray diffraction at -140 °C) displays chains of relatively small anions, surrounded by four parallel columns of bulky cations, giving a rectangular array. In contrast to a previously reported series of onium dimesylamides with smaller cations, interanion hydrogen bonding C_{Me}–H···O, originating from the inductively activated methyl groups, is not observed in the present structure. In consequence, the packing arrangement is determined by multiple phenyl embraces between cations, weak cation-anion hydrogen bonds C_{Ph}–H···O/N and, most notably, by methyl-phenyl CH/π interactions between anions and cations. One methyl group forms two C–H···π contacts to different phenyl rings (hydrogen-to-centroid distances: 272 and 285 pm), the other lies in a tripodal mode above an aromatic ring plane (hydrogen-to-centroid distances: *ca.* 330 pm).

Key words: Activated Methyl Groups, Methyl-Phenyl CH/π Interactions, Weak Hydrogen Bonding, Multiple Phenyl Embraces, Sulfonamides

Einleitung

Nach allgemeiner Erfahrung treten in Kristallstrukturen alle vorhandenen Wasserstoffbrückendonoren in H-Brücken ein, sofern genügend Akzeptoren in sterisch zugänglichen Positionen vorhanden sind [2]; das sinngemäß Entgegengesetzte soll nach einem neueren Vorschlag auch für alle vorhandenen Akzeptoren gelten [3]. Enthalten metallorganische oder organische Kristalle keine oder nur wenige starke Donoren (OH, NH), spielen in vielen Fällen schwache Wasserstoffbrücken C–H···O/N, C–H···Hal und/oder C–H···C(π) die prägende Rolle bei der Packungsgestaltung [4a]. Die Fähigkeit einer CH-Gruppe, als Wasserstoffbrückendonor zu wirken, hängt von der Hybridisierung des C-Atoms ab, wobei die Abstufung C(sp^1)–H > C(sp^2)–H > C(sp^3)–H gilt; außerdem nimmt bei gegebener Hybridisierung die Donorstärke mit der Zahl und der Art elektronenziehender Nachbargruppen zu [4b, 5]. Naturgemäß ist der letztere Effekt von besonderer Bedeutung für Funktionen der Art C(sp^3)–H, etwa für Methylgruppen, die im Allgemeinen als extrem schwache Donoren gelten, in günstigen Fällen aber durch induktive Positivierung („Aktivierung“ [4b]) die Donorqualität aromatischer C(sp^2)–H-Gruppen erreichen können.

Das Di(methansulfonyl)amid- oder Dimesylamid-Ion, $[(MeSO_2)_2N]^- = A^-$, mit dessen Strukturchemie wir uns befassen, ist ein Paradebeispiel für aktivierte Methyl-Wasserstoffatome, die zur Bildung von – häufig kurzen bis sehr kurzen – Wasserstoffbrücken C–H···O/N fähig sind. So finden sich in kristallinen Onium-Salzen [BH]A, mit Basen B wie Pyridin [6a], Imidazol [6b], 8-Aminochinolin [6c], Cholin [6d], Betain [6d], 1,10-Phenanthrolin [6e] u. a., nahezu regelmäßig Anionen-Assoziate unterschiedlicher Dimensionalität infolge von interanionischen Wasserstoffbrücken der Art CH_2–H···O=S. Das gleiche Phänomen wurde in den Strukturen ionischer Gold(I)-Komplexe $[AuL_2]A$ mit Thion-Liganden L beobachtet [7].

0932–0776 / 07 / 0900–1167 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

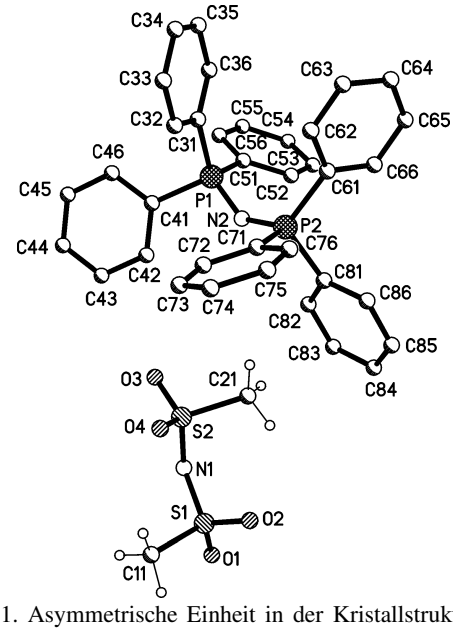

Abb. 1. Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von [PPN]A mit willkürlichen Atomradien (Phenylringe ohne H-Atome). Die H-Atome tragen die gleichen Nummern wie die entsprechenden C-Atome, für Methylgruppen unterschieden durch A, B, C. Bei Bedarf werden die Phenylringe nach der Dekade ihrer Atomnummern als R3 bis R8, die Ring-Mittelpunkte mit M3 bis M8 bezeichnet.

Die supramolekulare Struktur der ionischen Verbindung $[Ph_3PNPPh_3]A$ = [PPN]A, über die wir jetzt berichten, unterscheidet sich in wesentlichen Aspekten von den Strukturen der früher beschriebenen Oniumdimesylamide. Das $[PPN]^+$-Ion ist voluminöser als die genannten $[BH]^+$-Ionen und weist weder starke Wasserstoffbrückendonoren noch starke Akzeptoren auf. Der Raumbedarf der großen Kationen unterdrückt die Ausbildung interanionischer Wechselwirkungen der Art C_{Me}–H···O/N. Gleichwohl finden sich die allgemeinen Regeln (s. oben) im Rahmen der verbleibenden Möglichkeiten vollauf bestätigt: Alle elektronegativen Atome des Anions akzeptieren Kation-Anion-Wasserstoffbrücken C_{Ph}–H···O/N, während die aktivierten Methylgruppen in Ermangelung einer besseren Option in CH/π-Wechselwirkungen [8, 9] mit Phenylringen eintreten. Das letztere Ergebnis der Strukturbestimmung ist bemerkenswert, weil CH_3/π-Kontakte in die Grauzone zwischen sehr schwachen Wasserstoffbrücken und van-der-Waals-Wechselwirkungen fallen [4c, 10] und nur vereinzelte Strukturen bekannt sind, in denen gerichtete CH_3/π-Wechselwirkungen eine erkennbar stabilisierende und möglicherweise packungsprägende Rolle spielen [11].

Tab. 1. Kristallstrukturdaten für [PPN]A.

Summenformel	$C_{38}H_{36}N_2O_4P_2S_2$
M_r	710,75
Kristallgröße [mm^3]	0,26 × 0,21 × 0,19
T [K]	133(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [pm]	1120,01(12)
b [pm]	2055,7(2)
c [pm]	1504,84(16)
β [°]	90,428(4)
V [nm^3]	3,4647(6)
Z	4
D_{ber} [g cm^{-3}]	1,363
μ(MoK_α) [mm^{-1}]	0,29
F(000) [e]	1488
hkl-Bereich	±15, ±29, ±21
$2\theta_{max}$ [°]	61
Gemessene Reflexe	56242
Unabhängige Reflexe	10560
R_{int}	0,106
Verfeinerte Parameter	435
$R(F)/wR(F^2)(F \geq 4\sigma(F)$ / alle Reflexe)[a]	0,046 / 0,100
GoF (F^2)[b]	0,91
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [e nm^{-3}]	478/−478

[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 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.

Ergebnisse und Diskussion

Die asymmetrische Einheit

Kristalle der Titelverbindung [PPN]A wurden durch Zufall erhalten (s. Experimenteller Teil). Die Substanz kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1 und Tab. 1). Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten sind in Tab. 2 aufgeführt.

In Kristallstrukturen von $[PPN]^+$-Salzen werden P–N–P-Winkel von 130 – 180° beobachtet, die Mehrheit liegt im Bereich 130 – 150° mit dem Mittelwert 143,1° (statistische Analyse von 752 Strukturen [12d]). Im Kation von [PPN]A entspricht P–N–P = 143,0(1)° nahezu exakt dem genannten Mittelwert. Zusätzlich zur bemerkenswerten Flexibilität des zentralen Bindungswinkels können $[PPN]^+$-Ionen unterschiedliche Konformationen durch Rotation der Ph_3P-Gruppen um die P–N-Bindungen ausbilden [12d]. Das vorliegende Kation lässt beim Blick entlang P(1)···P(2) eine gestaffelte Anordnung der Ph_3P-Gruppen erkennen, zu quantifizieren durch die Pseudotorsionen C–P···P′–C′ von *ca.* 50° für die Ringpaare R3/R6, R4/R7 und R5/R8.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) für [PPN]A mit Standardabweichungen in Klammern.

	Kation		
P(1)–N(2)	157,4(2)	P(2)–N(2)	157,7(2)
P(1)–N(2)–P(2)	143,0(1)	C(31)–P(1)···P(2)–C(61)	−47,4(1)
C(41)–P(1)···P(2)–C(71)	−50,7(1)	C(51)–P(1)···P(2)–C(81)	−52,1(1)
C(31)–P(1)–N(2)–P(2)	−34,0(2)	C(41)–P(1)–N(2)–P(2)	−150,8(2)
C(51)–P(1)–N(2)–P(2)	90,6(2)	C(61)–P(2)–N(2)–P(1)	−18,0(2)
C(71)–P(2)–N(2)–P(1)	103,1(2)	C(81)–P(2)–N(2)–P(1)	−141,1(2)
C(32)–C(31)–P(1)–N(2)	−49,7(2)	C(42)–C(41)–P(1)–N(2)	−19,7(2)
C(52)–C(51)–P(1)–N(2)	−12,7(2)	C(62)–C(61)–P(2)–N(2)	83,3(2)
C(72)–C(71)–P(2)–N(2)	15,1(2)	C(82)–C(81)–P(2)–N(2)	−3,6(2)
	Anion		
S(1)–N(1)	158,8(2)	S(2)–N(1)	159,4(2)
S(1)–N(1)–S(2)	120,3(1)	O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	−167,9(1)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	−38,9(1)	C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	78,4(1)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	−171,8(1)	O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	−42,6(1)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	74,2(1)	C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	139,8(1)

Zur vollständigen Charakterisierung der Konformation sind in Tab. 2 die sechs Torsionen C–P–N–P′ um die P–N-Bindungen und, als Information über die Orientierung der Ringebenen relativ zum P–N–P-Gerüst, die sechs Torsionen C–C–P–N $< 90°$ (absolut) um die C–P-Bindungen aufgeführt.

Der S–N–S-Winkel des Dimesylamid-Ions ist nach aller Evidenz, die wir bisher gewonnen haben, erheblich weniger flexibel als der P–N–P-Winkel des $[PPN]^+$- Ions. Er liegt generell im Bereich $120 \pm 5°$, unabhängig davon, ob es sich um „isolierte" Anionen in ionischen Strukturen oder um N- und/oder O-koordinierende A^--Liganden in nichtionischen Metallkomplexen handelt. Das Anion der vorliegenden Struktur fällt mit S–N–S = 120,3(1)° nicht aus dem Erfahrungsrahmen. Überdies zeigt es die gestreckte und gestaffelte Standardkonformation [13] mit zweizähliger Rotationssymmetrie um die Halbierende des S–N–S-Winkels und Anordnung der Methylgruppen auf unterschiedlichen Seiten des S–N–S-Dreiecks (nichtkristallographische Punktgruppe C_2, s. Torsionen O/C–S–N–S′ und C–S···S′–C′ in Tab. 2, Abweichung $\Delta\tau_{SN}$ von idealer C_2-Symmetrie *ca.* 4°). Dimesylamid-Konformere mit ausgeprägter C_1-Struktur oder annähernder C_S-Symmetrie haben wir nur in wenigen Ausnahmefällen beobachtet [14].

Die Kristallstruktur

In der Packung von [PPN]A finden sich Kationen und Anionen in homoionischen Stapeln parallel zur *z*-Achse segregiert (Abb. 2). Die Fortpflanzung der Stapel beruht auf Gleitspiegelung. Jeder Anionenstapel ist von vier Kationenstapeln umgeben, so dass eine rechteckige Anordnung entsteht. Wegen des Größenunterschieds der Ionen existieren gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen, zwischen Kationen im Stapel und zwischen Kationen aus unterschiedlichen Stapeln, nicht jedoch zwischen den relativ weit voneinander entfernten Anionen. Demnach kann man die Packung alternativ als dreidimensionales Gerüst von Kationen beschreiben, in dessen Hohlräume die Anionen auf isolierten Posi-

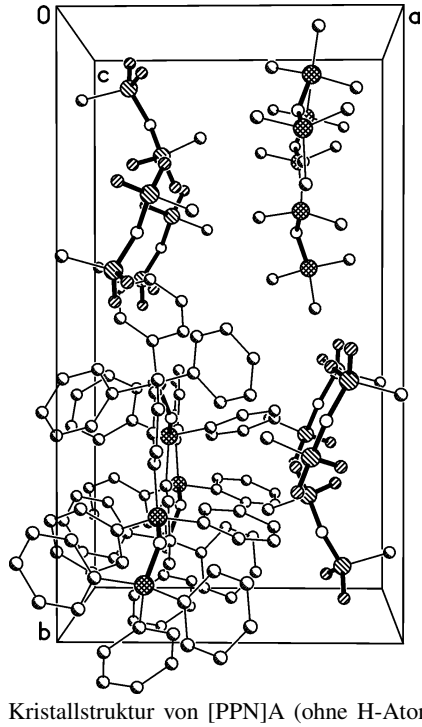

Abb. 2. Kristallstruktur von [PPN]A (ohne H-Atome). Die Phenylgruppen der Kationen sind oben rechts auf die *ipso*-C-Atome reduziert, unten links als C_6-Ringe dargestellt.

Tab. 3. Intermolekulare Phosphor-Phosphor-Abstände der in Abb. 3 dargestellten Kationenpaare I – III (in pm, σ = 0,1 pm).

P···P	I	II	III
P(1)···P(1′)	974,4	748,9	791,5
P(1)···P(2′)	1064,0	793,7	872,1
P(2)···P(1′)	678,1	793,7	872,1
P(2)···P(2′)	785,9	936,8	1035,9

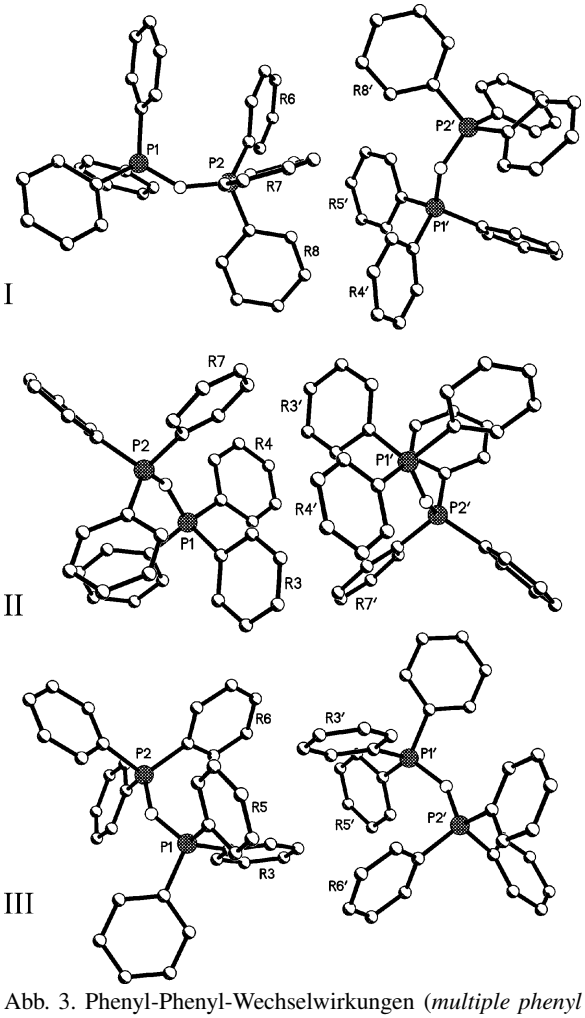

Abb. 3. Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen (*multiple phenyl embraces*) in der Kristallstruktur von [PPN]A. Symmetrieoperator für das strichnummerierte Kation in Motiv I: x, $-y+3/2$, $z+1/2$, in II: $-x+1$, $-y+1$, $-z+1$, in III: $-x$, $-y+1$, $-z+1$.

tionen eingelagert sind. Mit der spezifischen Konformation des flexiblen Kations wird die energetische Optimierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen gewährleistet (Maximierung der Gitterenergie). Eine sehr ähnliche Packungsarchitektur gilt für das $[PPN]^+$-Salz von Benzol-1,2-di(sulfonyl)amin, das ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert [15].

Zunächst zeigt Abb. 3 die interkationischen Wechselwirkungen, aufgeschlüsselt in drei Kation-Dimere. Das Motiv I findet sich zwischen gleitgespiegelten Ionen im Kationenstapel, die zentrosymmetrischen Motive II und III verknüpfen Kationen aus verschiedenen Stapeln. Anziehende intermolekulare Wechselwirkungen zwischen jeweils mehreren Phenylringen aus dicht gepackten Ph_nX-Gruppen (*multiple phenyl embraces* = MPE) sind von Dance *et al.* ausführlich untersucht worden [12], wobei durch Packungsanalysen an 139 $[PPN]^+$-Salzen mit interionischen Abständen $d(P\cdots P') < 725$ pm drei häufig auftretende MPE-Muster identifiziert wurden [12d]. Im Vergleich dazu liegt der kürzeste $P\cdots P'$-Abstand für Motiv I unterhalb, für II geringfügig oberhalb und für III deutlich oberhalb des genannten Grenzwerts (Tab. 3). Bei I handelt es sich um ein OEPE-Standardmuster (*orthogonal extended phenyl embrace*: drei Ringe aus einer Ph_3P-Gruppe des einen und drei Ringe aus zwei Ph_3P-Gruppen des anderen Kations, zwei kurze und zwei lange $P\cdots P'$-Abstände). Die Muster II und III zwischen weniger dicht gepackten Kationen sind möglicherweise nicht mehr als deutlich attraktiv zu werten, zeigen aber durchaus noch die Topologie des als PEPE bezeichneten Standardmusters (*parallel extended phenyl embrace*: zweimal drei Ringe aus jeweils zwei Ph_3P-Gruppen, drei kurze $P\cdots P'$-Abstände gegenüber einem längeren). Das dritte Standardmuster (6PE = *sixfold phenyl embrace*: zweimal drei Ringe aus jeweils einer Ph_3P-Gruppe) tritt in der vorliegenden Struktur nicht auf. Ausführliche Einzelheiten zu den MPE-Mustern in $[PPN]^+$-Salzen, einschließlich Energieberechnungen, entnehme man der Originalveröffentlichung [12d].

Wie eingangs erwähnt, wird das Akzeptorpotenzial der fünf elektronegativen Atome im Anion durch zahlreiche Kation-Anion-Wechselwirkungen C_{Ph}–$H\cdots O/N$ befriedigt. Bei Einschränkung auf die Grenzwerte $d(H\cdots A) \leq 265$ pm und $\theta(C\text{–}H\cdots A) \geq 120°$ sind acht schwache Wasserstoffbrücken dieser Art zu erkennen. Sie werden von Donoren der Phenylringe R4, R5, R6 (2×), R7 und R8 aus sechs verschiedenen Kationen gebildet (Abb. 4; Tab. 4: Nr. 1 – 6). Es handelt sich ausschließlich um Zweizentrenbrücken mit überwiegend kurzen Abständen (d = 225 – 264 pm, Mittelwert 247 pm), aber relativ klei-

Tab. 4. Schwache Wasserstoffbrücken C–H···O/N in der Struktur von [PPN]A (Abstände in pm, Winkel in °; Erfassungsgrenzen: H···A ≤ 265 pm, C–H···A ≥ 120°).

Nr.	C–H···A	H···A	D···A	C–H···A	Symmetrie für C–H
1	C(56)–H(56)···O(1)	225	311,5(2)	135	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
2a	C(84)–H(84)···O(2)	233	328,8(3)	147	$-x+1, -y+2, -z+1$
2b	C(85)–H(85)···O(1)	264	341,7(3)	129	
3	C(65)–H(65)···O(4)	240	311,4(2)	122	$x+1, y, z$
4a	C(74)–H(74)···N(1)	243	335,2(2)	142	$x, -y+3/2, z-1/2$
4b	C(75)–H(75)···O(3)	255	330,8(2)	127	
5	C(64)–H(64)···O(1)	255	346,8(2)	143	$x+1, -y+3/2, z-1/2$
6	C(44)–H(44)···O(2)	261	363,3(2)	158	$x, -y+3/2, z+1/2$
7a	C(21)–H(21C)···O(2)	234	310,6(3)	126	x, y, z
7b	C(11)–H(11B)···O(4)	252	319,4(3)	120	

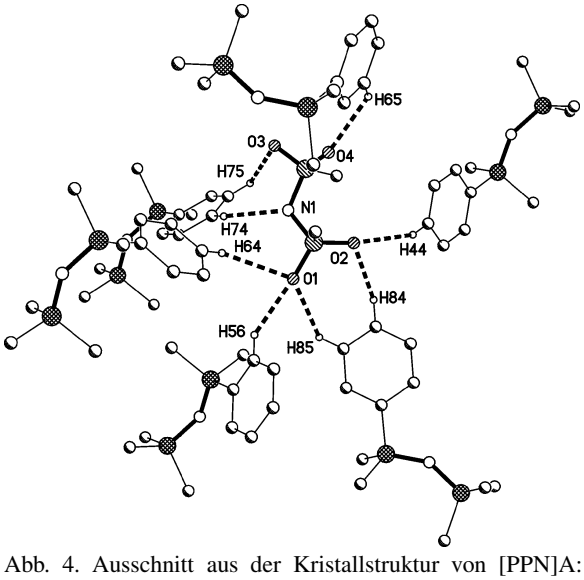

Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [PPN]A: Schwache Wasserstoffbrücken C–H···O/N zwischen dem Anion (in der Mitte) und sechs Phenylgruppen aus sechs verschiedenen Kationen. Die unbeteiligten H-Atome sind nicht dargestellt, die unbeteiligten Phenylringe auf die *ipso*-C-Atome reduziert. Symmetrieoperatoren in Tab. 4.

Tab. 5. Abstände d(H···M/C) und Winkel θ(C–H···M/C) für die in Abb. 5 dargestellten CH/π-Wechselwirkungen (Angaben in pm bzw. °).

H-Atom	d(H···M)/θ	d_{min}(H···C)/θ	d_{max}(H···C)
H(21A)	272 zu M7/169	266 zu C(72)/140	339 zu C(76)
H(21B)	285 zu M8/130	284 zu C(82)/143	347 zu C(85)
		289 zu C(83)/156	
H(11A)	327 zu M8′/92	303 zu C(83′)/112	399 zu C(86′)
H(11B)	330 zu M8′/91	336 zu C(86′)/112	377 zu C(83′)
H(11C)	329 zu M8′/91	287 zu C(84′)/113	416 zu C(81′)

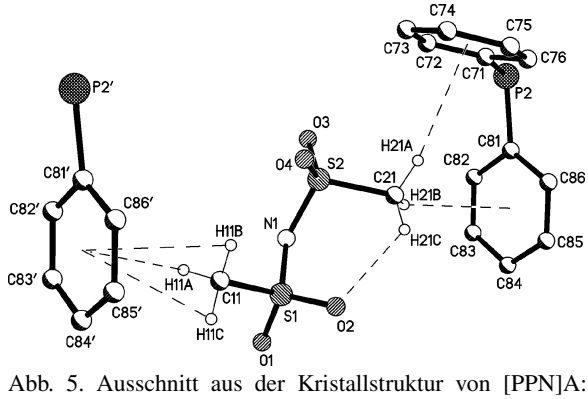

Abb. 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [PPN]A: CH/π-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen des Anions und drei Phenylringen aus zwei verschiedenen Kationen. Vertikalabstände zu den Ringebenen und Abstände zu den Ring-Mittelpunkten (in pm): C(21)···R7 355, C(21)···M7 378; C(21)···R8 361, C(21)···M8 364; C(11)···R8′ 339, C(11)···M8′ 348. Symmetrieoperator für das strichnummerierte Kation: $x+1, y, z$.

nen Winkeln (θ = 122 – 158°, Mittelwert 138°). In zwei Fällen erzeugen das *p*- und ein *m*-H-Atom des gleichen Phenylrings durch Assoziation mit einer O–S–O- bzw. einer O–S–N-Sequenz des Anions ein Siebenring-Wasserstoffbrückenmuster. Akzeptorseitig agieren N(1), O(3) und O(4) monofunktionell, O(2) difunktionell und O(1) trifunktionell. Die Polyfunktionalität starker Akzeptoren ist in Strukturen mit einem großen Angebot an CH-Donoren häufig zu beobachten [4d].

Der interessanteste Packungsaspekt betrifft die Anordnung der Methylgruppen relativ zu Phenylringen (Abb. 5 und Tab. 5). Die höher nummerierte Methylgruppe findet sich, innerhalb der asymmetrischen Einheit, von zwei Phenylringen einer Ph_3P-Gruppe umklammert (vgl. auch Abb. 1). Von den aktivierten Wasserstoffatomen bildet H(21A) einen annähernd zentrierten Kontakt zu R7, H(21B) einen nichtzentrierten Kontakt zu R8, während H(21C) möglicherweise eine schwache intramolekulare Wasserstoffbrücke [4e] zum Sauerstoffatom O(2) in der anderen Anionhälfte eingeht (Tab. 4: Nr. 7a). Die Abstands- und Winkelparameter der beiden CH/π-Wechselwirkungen liegen in den allgemein akzeptierten Bereichen [8]. Die niedriger nummerierte Methylgruppe ist tripodal über dem R8-Ring eines durch Translation generierten Kations angeordnet. Ob

es sich bei diesem ungewöhnlichen Dreipunktkontakt um gerichtete CH/π-Wechselwirkungen oder lediglich um packungsbedingte van-der-Waals-Kontakte handelt (vgl. van-der-Waals-Schwelle für H···C: 290 pm [16a] bzw. 280 pm [16b]), kann nicht mit absoluter Sicherheit entschieden werden. Zugunsten der ersten Annahme spricht allerdings die trigonale Symmetrie, zu erkennen an drei gleichen Abständen d(H···M8) $\approx$ 330 pm und zwei Triaden von gleichen Winkeln θ(C–H···M/C) $\approx$ 90° bzw. 110° (s. Tab. 5). Ferner fällt auf, dass durch Rotation der Methylgruppe in die trigonale Anordnung der potentielle Kontakt zwischen H(11B) und O(4) deutlich länger und kleinwinkliger ausfällt als der zuvor erwähnte Kontakt H(21C)···O(2) (Tab. 4: Nr. 7b *vs.* 7a). Bemerkenswert ist schließlich noch das Aggregationsverhalten des Phenylrings R8, der beidseitig mit Methylgruppen in Wechselwirkung steht, zwei schwache H-Brücken C_{Ph}–H···O ausbildet (Abb. 4) und am interkationischen OEPE-Muster beteiligt ist (Abb. 3).

In der Packungsarchitektur spielen die Methyl-Phenyl-Wechselwirkungen eine deutlich sichtbare, eigenständige Rolle. Die beidseitige Interaktion des R8-Rings mit Methylgruppen führt zu translationsbasierten Kation-Anion-Strängen parallel zur *x*-Achse. Bezeichnenderweise sind am Aufbau dieser Stränge praktisch keine Wasserstoffbrücken C_{Ph}–H···A beteiligt, ausgenommen die in Tab. 4 unter Nr. 3 aufgeführte sehr kleinwinklige H-Brücke. Alle anderen Wasserstoffbrücken wirken, wie aus den Symmetriebeziehungen in Tab. 4 hervorgeht, zwischen Ionen aus unterschiedlichen CH/π-basierten Kation-Anion-Strängen. Als weitere Variante der Packungsbeschreibung (s. oben) ergibt sich damit das Modell eines Ionenaggregats mit Kation-Anion-Verknüpfung über Wasserstoffbrücken C–H···A in zwei Dimensionen und Anion-Kation-Verknüpfung über CH/π-Wechselwirkungen in der dritten Dimension.

Experimenteller Teil

Bildung der Substanz und des Einkristalls

Kristalle des Onium-Salzes [PPN]A entstanden unerwartet im Rahmen einer breit angelegten Versuchsreihe zur Komplexierung von Gold(I)-di(organosulfonyl)amiden mit organischen Aminen [17]. Bei einem der entsprechenden Ansätze, der offensichtlich mit Substratzersetzung verbunden war, wurden 0,25 g [PPN][AuA_2] mit 5 mL Benzylamin versetzt. Die Suspension wurde bis zur Bildung einer klaren Lösung gerührt, die Lösung auf zehn Proberöhrchen verteilt und in der einen Hälfte der Röhrchen mit Diethylether, in der anderen Hälfte mit Petrolether überschichtet. Nach mehrtägiger Lagerung der verschlossenen Röhrchen bei 3 °C waren in den meisten Proben farblose Kristalle mit ähnlichem Habitus gewachsen. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall aus einer Probe verwendet, bei der Diethylether als Fällungsmittel diente. Nach zufriedenstellender Strukturverfeinerung wurde auf eine direkte Synthese des Onium-Salzes verzichtet. Bei Bedarf kann man, einem Standardverfahren [18] folgend, auf die Metathese von käuflichem [PPN]Cl mit Silberdimesylamid zurückgreifen (vgl. die Darstellungsverfahren für Cholinium- [6d] und Guanidinium-dimesylamid [19]).

Röntgenstrukturanalyse

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

Datensammlung und -reduktion: Intensitäten wurden auf einem Diffraktometer des Typs Bruker SMART 1000 CCD mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung gemessen.

Strukturverfeinerung: Die Struktur wurde anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell (aromatische CH-Gruppen) bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen; alle Methyl-Wasserstoffatome wurden in Differenzsynthesen eindeutig identifiziert. Für alle Kontakte mit C–H-Gruppen (Tabn. 4 und 5) wurden die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert [4f].

CCDC 642767 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

[1] CLXXIX. Mitt.: E.-M. Zerbe, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 1157 – 1166.

[2] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120 – 126; b) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601 – 4610.

[3] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 591 – 598.

[4] a) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 97 – 108 und 296 – 303; b) *ibid.* S. 50 – 53; c) *ibid.* S. 152 – 158; d) *ibid.* S. 68; e) *ibid.* S. 89 – 96; f) *ibid.* S. 7 – 8.

[5] a) T. Steiner, *Chem. Commun.* **1997**, 727 – 734; b) T. Steiner, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1099 – 1103.

[6] a) O. Moers, I. Lange, K. Wijaya, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 1041 – 1051; b) O. Moers, K. Wijaya, T. Hamann, A. Blaschette,

P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 1052 – 1062; c) D. Henschel, O. Moers, K. Wijaya, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 524 – 533; d) D. Henschel, O. Moers, K. Wijaya, A. Wirth, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 534 – 546; e) D. Henschel, O. Moers, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 777 – 790.

[7] S. Friedrichs, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1429 – 1437.

[8] a) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa, M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1207 – 1213; b) O. Takahashi, Y. Kohno, S. Iwasaki, K. Saito, M. Iwaoka, S. Tomoda, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2421 – 2430; c) H. Suezawa, T. Yoshida, M. Hirota, H. Takahashi, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, M. Nishio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2053 – 2058; d) H. Suezawa, T. Yoshida, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3148 – 3155; e) M. Nishio, *Cryst. Eng. Commun.* **2004**, *6*, 130 – 158.

[9] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1852 – 1861.

[10] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565 – 573.

[11] Ausgewählte Beispiele: a) P. Dastidar, I. Goldberg, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1976 – 1980; b) V. R. Thalladi, R. Boese, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, R. K. R. Jetti, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1999**, 1639 – 1640; c) G. Grossmann, M. J. Potrzebowski, S. Olejniczak, N. E. Ziółkowska, G. D. Bujacz, W. Ciesielski, W. Prezdo, V. Nazarov, V. Golovko, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1095 – 1101.

[12] a) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1039 – 1040; b) I. Dance, M. Scudder, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 481 – 486; c) I. Dance, M. Scudder, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 481 – 492; d) G. R. Lewis, I. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 299 – 306.

[13] a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B52*, 720 – 727; b) O. Moers, A. Michalides, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1437 – 1446.

[14] a) A. Wirth, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1686 – 1694; b) O. Moers, V. Latorre, K.-H. Nagel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 83 – 90; c) O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 658 – 665; d) V. Latorre, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1515 – 1521.

[15] E.-M. Zerbe, C. Wölper, S. Roca Piñol, P. G. Jones, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 593 – 602.

[16] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441 – 451; b) R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384 – 7391.

[17] C. Wölper, P. G. Jones, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017 – 2029.

[18] A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch, F. Safari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 75 – 86.

[19] K. Wijaya, O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2000**, *55b*, 753 – 762.