Polysulfonylamine, CLXXXII [1].

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-di(4-fluorbenzolsulfonyl)amid: Zwei Polymorphe mit unterschiedlichen Konformationen des Kations und des Anions

Polysulfonylamines, CLXXXII [1]. Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium Di(4-fluorobenzenesulfonyl)amide: Two Polymorphs Featuring Different Conformations of the Cation and the Anion

Christoph Wölper^a, Ina Dix^b, Matthias Freytag^a, Peter G. Jones^a und Armand Blaschette^a

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

^b Institut f
ür Anorganische Chemie der Universit
ät G
öttingen, Tammannstra
ße 4, D-37077 G
öttingen, Germany

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

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1443-1452; received June 6, 2007

Two polymorphs **A** and **B** of the previously unreported compound $[Ph_3PNPPh_3]^+[(4-F-C_6H_4-SO_2)_2N]^-$ have been revealed by serendipity (form **A**: triclinic, space group $P\overline{1}$, Z' = 1; form **B**: monoclinic, space group $P2_1/n$, Z' = 1). Conformational flexibility of both the cation and the anion appears to facilitate polymorph formation. The $(C_3P)_2N$ moiety of the cation, as viewed down $P\cdots P'$, is ecliptic in **A** but staggered in **B**, whereas the extended conformations of the anion $(C-S\cdots S'-C'$ antiperiplanar) display notably different torsion angles about the S–N and the S–C bonds. Each structure is characterized by an extensive network of weak C–H···O/N/F hydrogen bonds and CH/ π interactions. The packing of **A** consists of cation monolayers that intercalate parallel chains of anions. In contrast, polymorph **B** forms homoionic strands, whereby each strand comprises two ion chains and is surrounded by four parallel strands of opposite charge.

Key words: Conformational Polymorphism, Weak Hydrogen Bonding, CH/*π* Interactions

Einleitung

Die Polymorphie, d.h. die Eigenschaft einer Verbindung, in mehreren kristallinen Modifikationen aufzutreten, ist weit verbreitet und von erheblicher Bedeutung für die chemische Kristallographie, die Materialwissenschaften und diverse Industriesparten [2, 3]. Die Kristallisation von Polymorphen kann von thermodynamischen oder von kinetischen Faktoren gesteuert sein und setzt prinzipiell voraus, dass die Gibbs-Energien der Kristallstrukturen annähernd gleich sind. Bei starren Molekülen manifestiert sich die Polymorphie in unterschiedlichen Packungsmotiven, zum Beispiel Wasserstoffbrückenmustern (Packungspolvmorphie). Da die Rotationsenergien um kovalente Einfachbindungen von ähnlicher Größenordnung sind wie die Gitterenergie-Differenzen zwischen Polymorphen, können unterschiedliche Konformere eines flexiblen Moleküls ebenfalls zu polymorphen Modifikationen führen (*Konformationspolymorphie*). Allerdings ist diese scheinbar adäquate Unterteilung in Packungs- und Konformationspolymorphie insofern unscharf, als topologisch stark differierende und dabei annähernd energiegleiche Packungen häufig nur mit Hilfe von ebenfalls stark differierenden Konformeren der Packungsbausteine zu realisieren sind.

Bei den geläufig zitierten Musterfällen von Konformationspolymorphie handelt es sich im Wesentlichen um Kristalle aus ungeladenen organischen oder metallorganischen Molekülen [4]. Demgegenüber haben ionische Verbindungen in dieser Hinsicht weitaus weniger Beachtung gefunden, obwohl sie wegen ihres polynären Charakters spezifische Varianten von Konformationspolymorphie erwarten lassen. Beispielsweise sind für eine binäre ionische Verbindung mit flexiblem Kation und flexiblem Anion mehrere Polymorphe denkbar, die unterschiedliche Konformationen des Kations oder des Anions oder beider Ionen aufweisen. Wir ha-

0932-0776 / 07 / 1100-1443 \$ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

	Α	В
Summenformel	$C_{48}H_{38}F_2N_2O_4P_2S_2$	$C_{48}H_{38}F_2N_2O_4P_2S_2$
M _r	870,86	870,86
Kristallgröße [mm ³]	0,40 imes 0,17 imes 0,08	$0,36 \times 0,34 \times 0,25$
T [K]	133(2)	133(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
<i>a</i> [pm]	1050,78(11)	915,39(6)
<i>b</i> [pm]	1425,44(15)	3268,6(2)
<i>c</i> [pm]	1472,86(15)	1433,06(10)
α [°]	92,430(2)	90
β [°]	107,490(2)	102,033(4)
γ[°]	99,201(2)	90
V [nm ³]	2,0674(4)	4,1936(5)
Ζ	2	4
$D_{\rm ber} [{ m gcm^{-3}}]$	1,399	1,379
$\mu(MoK_{\alpha}) [mm^{-1}]$	0,26	0,26
Durchlässigkeiten	0,837-0,938	0,808-0,979
<i>F</i> (000) [e]	904	1808
hkl-Bereich	$\pm 11, \pm 16, +17$	$\pm 12, \pm 46, \pm 20$
$2\theta_{\rm max}$ [°]	50	60
Gemessene Reflexe	9765	87933
Unabhängige Reflexe	9765	12788
R _{int}		0,0409
Verfeinerte Parameter	542	541
$R(F) [F \ge 4\sigma(F)]$	0,0578	0,0409
$wR(F^2)$ (alle Reflexe) ^a	0,1387	0,1094
$\operatorname{GoF}(F^2)^{\mathrm{b}}$	1,14	1,03
$\Delta \rho_{\text{fin}}$ (max/min)	571/-400	473/-330
$[enm^{-3}]$		

Tab. 1. Kristallstrukturdaten für die Polymorphe **A** und **B** von [PPN][FA].

^a $R(F) = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|; wR(F^2) = [\Sigma \{w(F_0^2 - F_c^2)^2\} / \Sigma \{w(F_0^2)^2\}]^{0.5}; w^{-1} = \sigma^2 (F_0^2) + (aP)^2 + bP, \text{ mit } P = [F_0^2 + 2F_c^2]/3 \text{ und } a \text{ und } b \text{ sind vom Programm gewählte Konstanten.}$ ^b $S = [\Sigma \{w(F_0^2 - F_c^2)^2\} / (n-p)]^{0.5}, \text{ mit } n \text{ Daten und } p \text{ Parametern.}$

ben zwei Polymorphe der letzteren Art gefunden, über deren Strukturen jetzt berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

Bildung der Polymorphe und Vergleich der Ionenkonformere

Die ionische Titelverbindung $[Ph_3PNPPh_3][(4-F-C_6H_4SO_2)_2N]$, im Folgenden als [PPN][FA] bezeichnet, wurde auf unsystematische Weise bei Untersuchungen zur Ligandensubstitution im System $[PPN]-[Au(acac)_2]/FAH$ erhalten [5]. Während sich die anvisierten Komplexe [PPN][Au(FA)(acac)] und $[PPN]-[Au(FA)_2]$ infolge von Zersetzungsvorgängen nicht isolieren ließen, entstanden bei zwei orientierenden Ansätzen mit unterschiedlichem Stoffmengenverhältnis diffraktionstaugliche Kristalle, die durch Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalysen als Polymorphe A

Tab. 2. Polymorphe A und B: Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten der Kationen (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Parameter	Α	В
P(1)–N(2)	159,7(4)	158,3(1)
P(2)–N(2)	160,0(4)	157,7(1)
P(1)–N(2)–P(2)	132,6(2)	142,4(1)
C(31)-P(1)-N(2)-P(2)	64,0(4)	80,8(2)
C(41)-P(1)-N(2)-P(2)	-60,5(4)	-40,9(2)
C(51)-P(1)-N(2)-P(2)	-179,5(3)	-160,8(1)
C(61)-P(2)-N(2)-P(1)	-63,6(4)	-37,9(2)
C(71)-P(2)-N(2)-P(1)	61,2(4)	84,8(2)
C(81)-P(2)-N(2)-P(1)	178,4(3)	-156,5(1)
C(32)-C(31)-P(1)-N(2)	44,5(4)	21,0(2)
C(42)-C(41)-P(1)-N(2)	77,0(4)	80,5(1)
C(52)-C(51)-P(1)-N(2)	4,7(4)	32,1(2)
C(62)-C(61)-P(2)-N(2)	75,2(4)	-81,4(1)
C(72)-C(71)-P(2)-N(2)	44,2(4)	-0,7(1)
C(82)-C(81)-P(2)-N(2)	4,2(4)	-7,9(1)
$C(31)-P(1)\cdots P(2)-C(61)$	0,6(2)	40,0(1)
$C(41)-P(1)\cdots P(2)-C(71)$	1,1(2)	40,7(1)
$C(51)-P(1)\cdots P(2)-C(81)$	-1,4(2)	49,9(1)
M3…M6	381,5	508,3
$M4 \cdots M7$	376,9	496,3
$M5 \cdots M8$	710,1	697,1
$\varphi(R3/R6)$	10,7(3)	61,1(1)
$\varphi(\text{R4/R7})$	9,3(3)	65,0(1)
$\varphi(\text{R5/R8})$	5,9(2)	63,1(1)

und **B** von [PPN][FA] identifiziert wurden (Tab. 1; Einzelheiten zur Kristallbildung im Experimentellen Teil). Die Modifikation **A** kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\overline{1}$, die Modifikation **B** monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, beide mit einem [PPN]⁺- und einem [FA]⁻-Ion in der asymmetrischen Einheit.

In Abb. 1 sind die Molekülstrukturen der Ionen dargestellt, ausgewählte intramolekulare Strukturdaten finden sich in den Tabellen 2 und 3. Die E–N-Bindungslängen und E–N–E-Winkel (E = P, S) liegen in normalen Bereichen [6–8]. In A ist der P–N–P-Winkel um 10°, der S–N–S-Winkel um 4° kleiner als in **B**. Außer diesen relativ geringfügigen Diskrepanzen der zentralen Bindungswinkel [9, 10] weisen die Ionen deutlich markantere Unterschiede in den Torsionen um die E–N- und die E–C-Bindungen auf. Erstere definieren die lokale Symmetrie der (C₃P)₂N- bzw. (CO₂S)₂N-Gerüste, letztere die Orientierung der Ringebenen relativ zu diesen Gerüsten.

Im Polymorph A zeigt die $(C_3P)_2N$ -Gruppe eine ekliptische Konformation der lokalen Symmetrie $C_{2\nu}$, die Phenylringe R3, R4 und R5 stehen über zweizählige Rotation um die Halbierende des P–N–P-Winkels mit R6, R7 und R8 in Beziehung. Im Gegensatz dazu hat das $(C_3P)_2N$ -Gerüst in **B** eine gestaffelte Form mit

Parameter	Α	В	Parameter	Α	В
S(1)–N(1)	159,2(4)	158,5(1)	C(12)-C(11)-S(1)-O(2)	-140,0(4)	140,4(1)
S(2)–N(1)	159,0(4)	158,9(1)	C(22)-C(21)-S(2)-N(1)	-124,1(4)	-115,2(1)
S(1)-N(1)-S(2)	121,3(2)	125,3(1)	C(22)-C(21)-S(2)-O(3)	123,0(4)	-1,5(2)
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	-153,6(3)	152,6(1)	C(22)-C(21)-S(2)-O(4)	-2,5(4)	123,3(1)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	-22,8(3)	21,5(1)	$\varphi(R1/R2)$	33,8(2)	85,8(1)
C(11)-S(1)-N(1)-S(2)	93,8(3)	-95,1(1)	$F(1) \cdots F(2)$	1218,0(4)	1270,3(2)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	-173,9(3)	157,4(1)	$H(16) \cdots O(4)$	249	269
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	-44,5(3)	27,1(1)	$C(16) \cdots O(4)$	321,6(6)	342,1(2)
C(21)-S(2)-N(1)-S(1)	72,5(3)	-89,7(1)	$C(16)-H(16)\cdots O(4)$	123	125
$\Delta au_{ m SN}$	21,1	5,3	$H(26) \cdots O(2)$		226
$C(11)-S(1)\cdots S(2)-C(21)$	152,1(2)	-169,1(1)	C(26)···O(2)		317,9(2)
C(12)-C(11)-S(1)-N(1)	98,6(4)	-97,3(1)	$C(26)-H(26)\cdots O(2)$		142
C(12)-C(11)-S(1)-O(1)	-15,7(4)	16,4(2)			



Tab. 3. Polymorphe **A** und **B**: Ausgewählte intramolekulare Strukturdaten der Anionen (Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Abb. 1. Struktur der Ionen in den Polymorphen von [PPN][FA]: Links Polymorph **A**, rechts Polymorph **B**; oben Kationen (ohne H-Atome), in der Mitte Konformationen der $(C_3P)_2$ N-Gruppen, unten Anionen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken (sonstige H-Atome nicht dargestellt). Atomnummern in den Phenylringen jeweils von x1 für *ipso*-C bis x6 (Anion: x = 1 und 2, Kation: x =3-5 und 6-8); H-Atome tragen die gleichen Nummern wie die entsprechenden C-Atome. Im Text werden die einzelnen Ringe als Rx, ihre Mittelpunkte mit Mx bezeichnet.

Annäherung an C_2 -Symmetrie (Drehachse = P–N–P-Halbierende). Die Orientierungen der Ringebenen lassen in diesem Fall keine Symmetriebeziehung erkennen. Im Kation von **A** sind die ekliptischen Ringe mit Interplanarwinkeln $\varphi < 11^{\circ}$ nahezu parallel zueinan-

der ausgerichtet. Außerdem kommen sich die Ringe der ekliptischen Paare R3/R6 und R4/R7 infolge synklinaler Torsionen C–P–N–P' hinreichend nahe, um intramolekulare π/π -Stapeldimere mit Ringzentren-Abständen von *ca.* 380 pm und Lateralverschiebungen von *ca.* 5° zu bilden (vgl. hierzu die Erläuterungen in Lit. [7]).

Die (CO₂S)₂N-Gruppe des Anions besitzt in beiden Polymorphen eine gestaffelte Konformation, für B mit guter Annäherung an C2-Symmetrie (zweizählige Drehachse = S-N-S-Halbierende), für A deutlich davon abweichend und zutreffender mit der Punktgruppe C_1 zu beschreiben (vgl. in Tab. 3 die mittleren Differenzen $\Delta \tau_{SN}$ zwischen den Absolutwerten stereochemisch äquivalenter Torsionen um die S-N-Bindungen). Bezogen auf das S-N-S-Dreieck enthält jede Molekülhälfte eine antiperiplanare und eine synperiplanare/synklinale S=O-Bindung sowie eine antiklinale/synklinale S-C-Bindung. Die Arylgruppen befinden sich auf verschiedenen Seiten des S-N-S-Dreiecks $(C-S\cdots S'-C' \text{ antiperiplanar})$ [11]. Durch Rotation um die S-C-Bindungen orientieren sich der Ring R1 in A und beide Ringe in B ekliptisch zur benachbarten S=O(ap)-Bindung, der Ring R2 in A ekliptisch zur benachbarten S=O(sc)-Bindung. Die ekliptischen Anordnungen R/S=O(ap) führen zu relativ großen Ring-Interplanarwinkeln $\varphi(R1/R2) = 34^{\circ}$ für A bzw. 86° für B und zu intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen einem ortho-ständigen CH-Donor der fraglichen Ringe und dem Akzeptor S=O(sp/sc) in der anderen Molekülhälfte. Üblicherweise zeigen in Kristallstrukturen die Ringe von (ArSO₂)₂N-Systemen ekliptische Anordnungen zur benachbarten S=O(sp/sc)-Bindung und annähernde Parallelität der Ringebenen [8]. Markante Abweichungen von dieser Standardkonformation, wie sie im Anion von A einmal und im Anion von B zweimal auftreten, können durch gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen erzwungen werden, wenn deren geometrische Optimierung anormale Ringorientierungen erfordert [12].

Anordnung der Ionen in den Kristallstrukturen

In beiden Strukturen (A: Abb. 2; B: Abb. 3) sind Kationen und Anionen zu homoionischen Ketten aufgereiht, die sich im Polymorph A in z-Richtung über Symmetriezentren, in der Modifikation B in x-Richtung durch Translation fortpflanzen. Der grundlegende Unterschied zwischen den Packungen wird durch die relative Anordnung der Ionenketten hervorgerufen:

Polymorph A: Die [PPN]⁺-Ketten gruppieren sich in einlagigen *Kationenschichten* parallel zur *xz*-Fläche (in Abb. 2 bei y = 1/2), die *Anionenketten* sind zwischen diesen Schichten eingelagert (in Abb. 2 bei y = 0und y = 1).



Abb. 2. Kristallstruktur des Polymorphs A (Arylgruppen ohne H-Atome oder auf *ipso*-C-Atome reduziert).



Abb. 3. Kristallstruktur des Polymorphs **B** (Arylgruppen ohne H-Atome oder auf *ipso*-C-Atome reduziert).

Polymorph **B**: Je zwei antiparallele Kationen- bzw. Anionenketten sind über Symmetriezentren zu Doppelketten vereinigt, die zweckmäßiger als *Kationenbänder* und *Anionenbänder* zu bezeichnen sind [in Abb. 3 ist beispielsweise ein Kationenband um die Symmetriezentren bei (y, z) = (1/2, 1/2), ein Anionenband um die Symmetriezentren bei (y, z) = (1/2, 1)gruppiert]. Jedes Anionenband ist von vier Kationenbändern umgeben und umgekehrt.

Tab. 4. Polymorphe **A** und **B**: Kationenpaare mit intermolekularen Abständen $d(P \cdots P') < 1000 \text{ pm}$ (Angaben in pm, P-Atome im Tabellenkopf mit Nummern bezeichnet).

Nr.	$1 \cdots 1'$	$1\cdots 2'$	$2\cdots 1'$	$2\cdots 2'$	Symmetrie
Al	828	756	756	794	-x, -y+1, -z+1
A 2	792	758	758	833	-x, -y+1, -z
A 3	839	1106	1106	1384	-x-1, -y+1, -z
A 4	1374	1096	1096	829	-x+1, -y+1, -z+1
A5	1051	1327	786	1051	x + 1, y, z
B 1	915	989	937	915	x + 1, y, z
B 2	837	1068	1068	1327	-x, -y, -z
B 3	1286	1050	1076	883	x+1/2, -y+1/2, z+1/2
B 4	897	1093	1093	1328	-x+1, -y, -z

Tab. 5. Polymorphe **A** und **B**: CH/ π -Wechselwirkungen zwischen Kationen (Angaben in pm oder °; Symmetrieoperator für **B**1': x - 1, y, z, sonstige Operatoren in Tab. 4).

Nr. ^a	CH/π	$H \cdots R$	$H{\cdots}M$	$C \cdots M$	$C–H\cdots M$	$\varphi(R/R')$
Al	C(45)-H(45)M8	270	270	364	145	73,7(1)
A 2	C(65)-H(65)M5	272	275	362	138	74,8(1)
A3	C(55)-H(55)M3	290	294	382	139	84,9(1)
A 4	C(85)-H(85)-M7	286	292	376	136	83,0(1)
B 1	C(83)-H(83)M7	286	288	369	132	64,3(1)
$\mathbf{B}1'$	C(44)-H(44)M5	286	312	401	140	84,2(1)
B 2	$C(35)-H(35)\cdots M4$	268	272	374	157	63,9(1)

^a Zur Nummerierung der Wechselwirkungen s. Text.

Beide Packungen sind geprägt von einer Vielzahl richtungsspezifischer Wechselwirkungen zwischen Ionen gleicher und entgegengesetzter Ladung. Zur Betonung der supramolekularen Unterschiede erörtern wir zunächst die gerichteten Bindungen zwischen Kationen (\rightarrow Schichten in **A**, Bänder in **B**), sodann die zwischen Anionen (\rightarrow Ketten in **A**, Bänder in **B**) und abschließend die Wechselwirkungen des Stammanions mit den angrenzenden Kationen.

Kation-Kation-Wechselwirkungen

In Kristallstrukturen mit hinreichend dicht gepackten [PPN]⁺-Ionen finden sich in der Regel interkationische Multiring-Wechselwirkungen (*multiple phenyl embraces*), die von sechs oder fünf Phenylringen aus zwei verschiedenen Kationen unter *face-to-face-*, *edge-to-face-* oder *vertex-to-face-*Anordnung gebildet werden; die obere Abstandsgrenze für das Auftreten derartiger Motive ist durch $d(P \cdots P') < 725$ pm zwischen den wechselwirkenden Ph₃P-Gruppen gegeben [7]. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, liegen in beiden Polymorphen von [PPN][FA] alle interkationischen Phosphor-Phosphor-Abstände oberhalb des Grenzwerts; der kürzeste beträgt 756 pm für **A** und 837 pm für **B**. Dementsprechend existieren anstelle von Multiring- lediglich Zweiring-Wechsel-



Abb. 4. Polymorph A: Ausschnitt aus einer *Kationenschicht* (*z*-Achse waagerecht, *x*-Achse ungefähr senkrecht).

wirkungen des CH/ π -Typs. Von den in Tab. 4 aufgeführten Kationenpaaren weisen A1 bis A4 sowie B1 und B2 deutlich erkennbare CH/ π -Kontakte auf, aus deren Kombination die Kationenschichten in A und -bänder in B resultieren. Die Abstands- und Winkelparameter der CH/ π -Wechselwirkungen sind in Tab. 5 zusammengefasst, wobei die Nummerierung der Wechselwirkungen mit der Nummerierung der entsprechenden Kationenpaare (Tab. 4) übereinstimmt.

In der *Kationenschicht* von A (Abb. 4) ist jedes Ion von vier anderen in jeweils zentrosymmetrischer Anordnung umgeben und mit jedem derselben über zwei äquivalente CH/ π -Bindungen verknüpft. Die Wechselwirkungen A1 und A2, mit den kürzeren Wasserstoff-Ring-Abständen, erzeugen die oben erwähnten Ketten in *z*-Richtung, A3 und A4 vermitteln die Quervernetzung in *x*-Richtung. Sämtliche Wechselwirkungen sind annähernd zentriert, wie aus den ungefähr gleichen Abständen H \cdots R und H \cdots M des H-Atoms zur Ebene und zum Mittelpunkt des Akzeptorrings zu ersehen ist. Am Aufbau des CH/ π -Systems beteiligen sich alle Phenylringe des relativ hochsymmetrischen Kations; R5 und R8 wirken als Donor und als Akzeptor. R4 und R6 nur als Donor, R3 und R7 nur als Akzeptor.



Abb. 5. Polymorph **B**: Ausschnitt aus einem *Kationenband* (Fortpflanzung waagerecht in *x*-Richtung).

Bei den verbrückenden Wasserstoffatomen handelt es sich einheitlich um *meta*-ständige H(x5)-Atome.

Das *Kationenband* von **B** (Abb. 5) besteht aus zwei antiparallelen Ketten. In den Ketten stehen die Ionen durch *x*-Translation in Beziehung und werden von den gegensinnig orientierten CH/ π -Wechselwirkungen **B**1 und **B**1' zusammengehalten. Die Wechselwirkung **B**2 erzeugt zentrosymmetrische Dimere und dient zur Querverknüpfung der Ketten. **B**1 und **B**2 sind zentriert, **B**1' deutlich dezentriert. Der Ring R4 wirkt als Donor und als Akzeptor, R3 und R8 agieren nur als Donoren, R5 und R7 nur als Akzeptoren, R6 beteiligt sich nicht am interkationischen CH/ π -System.

Anion-Anion-Wechselwirkungen

Die *Anionenkette* in der Struktur von **A** (Abb. 6) pflanzt sich über Symmetriezentren in *z*-Richtung fort.



Abb. 6. Polymorph A: Ausschnitt aus einer Anionenkette (Fortpflanzung waagerecht in *z*-Richtung) mit kurzen Fluor-Fluor-Kontakten zu den Nachbarketten.

Tab. 6. Polymorphe A und B: Wasserstoffbrücken C–H···O zwischen Anionen (A: Nr. 1 und 2, B: Nr. 3 und 4; Angaben in pm oder $^{\circ}$).

Nr.	H-Brücke	H…O	C…O	C-H…O	Symmetrie
1	C(15)-H(15)···O(4)	229	328,2(6)	152	-x, -y+2, -z
2	$C(25)-H(25)\cdots O(1)$	224	319,3(6)	146	-x, -y+2, -z+1
3	$C(13)-H(13)\cdots O(4)$	241	347,9(2)	173	x + 1, y, z
4	$C(22)–H(22)\cdots O(3)$	277	356,6(2)	131	-x, -y, -z+1



Abb. 7. Polymorph **B**: Ausschnitt aus einem *Anionenband* (Fortpflanzung waagerecht in *x*-Richtung).

Da die Vektoren $S(1) \cdots S(2)$ annähernd senkrecht zur Kettenachse orientiert sind, befinden sich die Wasserstoffbrückenakzeptoren im Inneren und die Fluoratome an den Rändern der Kette. Zur Assoziation der Kettenglieder dienen zwei sehr kurze, durch Zentrosymmetrie verdoppelte Wasserstoffbrücken zwischen den Akzeptoren O(4) bzw. O(1) und meta-ständigen CH-Gruppen (Tab. 6: Nr. 1 und 2); die Atome O(2), O(3) und N(1) ragen beidseitig aus der Kettenebene hervor und bilden Wasserstoffbrücken mit CH-Donoren aus den angrenzenden Kationenschichten (s. unten). Zwischen benachbarten Ketten existieren keine spezifischen Wechselwirkungen; der in Abb. 6 angedeutete Kontakt $d[F(1)\cdots F(1')] = 296,5(6)$ pm, mit F(1') bei -x + 1, -y + 2, -z und zwei gleichen Winkeln C–F···F von 118,4(3)°, entspricht nahezu exakt der konventionellen van-der-Waals-Schwelle (294 pm [13]) und ist lediglich als ein Effekt dichter Packung zu werten [14].

Das Anionenband von **B** (Abb. 7) besteht aus zwei durch *x*-Translation erzeugten antiparallelen Ketten. Im Gegensatz zur Anionenkette von **A** ist hier der Vektor $S(1) \cdots S(2)$ synklinal (annähernd parallel) zur Kettenachse orientiert. Die daraus resultierenden intermolekularen Kontakte zwischen niedriger nummerierten Phenylringen und höher nummerierten Molekülhälften führt zur Verknüpfung der Kettenglieder über eine kurze großwinklige Wasserstoffbrücke $C(13)-H(13)\cdots O(4)$ und eine annähernd zentrierte

Abb.	H-Brücke		H···A	C··	·A C	C−H···A	Symmetrie
8 <i>a</i>	O(2)····H(42)–C(4	42)	228	315,	5(5)	137	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
	O(2)…H(62)–C(62)	257	346,	5(6)	136	
8b	F(2)····H(76)–C(7	76)	233	331,	9(5)	151	x - 1, y, z
8 <i>c</i>	O(3)····H(52)–C(3	52)	270	339,	8(6)	122	x, y+1, z
	O(3)····H(53)–C(3	53) ^a	268	339,	0(6)	123	
8d	O(3)…H(74)–C(74)	241	331,	4(6)	140	-x, -y+2, -z+1
	N(1)····H(44)–C(4	44)	278	377,	7(6)	154	
8e	F(1)····H(53)–C(5	53) ^a	252	327,	2(6)	126	x + 1, y + 1, z
9a	O(1)····H(33)–C(2	33)	238	342,	4(2)	162	x, y, z+1
	O(2)…H(63)–C(63)	249	344,	1(2)	147	
9b	O(3)…H(46)–C(4	46)	242	328,	2(2)	136	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
	O(4)…H(73)–C(73)	233	327,	8(2)	146	
9c	F(2)…H(56)–C(56)		248	314,	7(2)	119	-x, -y, -z+1
9d	O(2)…H(75)–C(75)	245	336,	0(2)	141	x+1/2, -y+1/2, z+1/2
9e	O(3)···H(54)–C(3	54)	267	367,	8(2)	155	-x+1, -y, -z+1
	O(1)····H(55)–C(2	55) ^b	252	355,	8(2)	163	
	N(1)····H(55)–C(2	55) ^b	249	330,	4(2)	132	
9 <i>f</i>	O(4)…H(85)–C(8	85)	256	363,	0(2)	171	x-1/2, -y+1/2, z+1/2
Abb.	CH/π	H…R	$H \cdots M$	С…М	С-Н…М	$\varphi(R/R')$	Symmetrie
8 <i>a</i>	M1…H(63)–C(63)	240	296	382	137	82,8(2)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
9a	C(25)-H(25)M6	276	296	390	146	68,6(1)	x, y, z+1
9b	M1…H(52)–C(52)	290	310	381	124	87,0(1)	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
	M1…H(53)–C(53)	267	304	379	127	87,0(1)	
9c	$C(23) = H(23) \dots M5$	280	313	410	150	70.1(1)	-r - v - z + 1

394

152

76.6(1)

x+1/2, -y+1/2, z+1/2

CH/ π -Wechselwirkung C(12)–H(12)···R2 [Daten der H-Brücke in Tab. 6 unter Nr. 3; CH/ π -Bindung: H···R 266 pm, H···M 274 pm, C···M 369 pm, C–H···M 146°, Interplanarwinkel φ der Ringe 85,8°, letzterer aus Symmetriegründen gleich dem intramolekularen φ (s. Tab. 3)]. Die Querverknüpfung der Ketten zum Band erfolgt über Symmetriezentren mit Hilfe einer relativ langen und kleinwinkligen Wasserstoffbrücke zwischen den höher nummerierten Molekülhälften (Tab. 6; Nr. 4).

294

296

Anion-Kation-Wechselwirkungen

M1…H(76)-C(76)

9d

Geometrisch plausible Wechselwirkungen des $[FA]^-$ -Ions mit angrenzenden $[PPN]^+$ -Ionen sind für Polymorph **A** in Abb. 8, für Polymorph **B** in Abb. 9 dargestellt. Wegen der unterschiedlichen Packungsverhältnisse – Schichtstruktur bei **A** *vs.* Bandstruktur mit (4:4)-Anordnung der Bänder bei **B** – ist das Anion in der Struktur von **B** effektiver von Kationen umhüllt als in **A**. Dementsprechend findet es sich in **A** über neun intermolekulare Bindungen mit fünf Kationen, in **B** dagegen über sechzehn Wechselwirkungen mit sechs Kationen verknüpft. In beiden Strukturen existieren schwache Wasserstoffbrücken C–H…O/N/F und CH/ π -Wechselwirkungen der Art CH(Kation)…R(Anion), in **B** auch CH/ π -Wechsel-

^{a,b} Komponenten von Dreizentrenbrücken; Winkelsumme an H(53):
359°, an H(55): 353°.

Tab. 8. Polymorphe **A** und **B**: CH/ π -Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen (**A**: Abb. 8, **B**: Abb. 9; Angaben in pm oder °).



Abb. 8. Polymorph A: Richtungsspezifische Wechselwirkungen zwischen dem Anion und fünf benachbarten Kationen (Kationen als Fragmente a bis e dargestellt).

wirkungen der reziproken Art CH(Anion) \cdots R(Kation) sowie ein parallel-verschobenes π/π -Stapeldimer aromatischer Ringe (Wasserstoffbrücken in Tab. 7, CH/ π -Wechselwirkungen in Tab. 8, Angaben zum



Abb. 9. Polymorph **B**: Richtungsspezifische Wechselwirkungen zwischen dem Anion und sechs benachbarten Kationen (Kationen als Fragmente *a* bis *f* dargestellt).

Stapeldimer im Text). Obwohl für Sequenzen des Typs C–H···F–C der Wasserstoffbrücken-Charakter umstritten ist [15], haben wir derartige Kontakte insoweit berücksichtigt, als sie den Kriterien $d(\text{H} \cdots \text{F}) < \text{van-der-Waals-Schwelle}$ (267 pm [13]) und $\theta(\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}) > 110^{\circ}$ entsprechen.

Einzelheiten zu A (Abb. 8): Von den wechselwirkenden Kationen gehören *a* und *b* bzw. *c* bis *e* zu zwei verschiedenen Kationenschichten, die intercalierte Anionenkette verläuft senkrecht zur Bildebene. Die Kationen *a*, *c* und *d* bilden Wasserstoffbrücken zu O(2), O(3) und N(1), *a* außerdem eine stark dezentrierte CH/ π -Brücke zu R1; die Sauerstoffatome O(1) und O(4), die sehr kurze H-Brücken innerhalb der Anionenkette akzeptieren (Abb. 6 und Tab. 6), zeigen keine Wechselwirkungen mit kationischen CH-Donoren. Beachtenswert ist der kurze großwinklige (F…H–C)-Kontakt zu *b*, der mit einem H…F-Abstand von 233 pm die van-der-Waals-Schwelle um 34 pm (13%) unterschreitet.

Einzelheiten zu **B** (Abb. 9): Mit Ausnahme von c sind alle wechselwirkenden Kationen über eine oder mehrere Wasserstoffbrücken mit elektronegativen Atomen der N(SO₂)₂-Gruppe verknüpft (eine H-Brücke für d und f, zwei für a und b, drei für e). Im Gegensatz zu **A** agieren hier alle elektronegativen Atome der N(SO₂)₂-Gruppe als Akzeptoren von (Kation…Anion)-Wasserstoffbrücken, auch O(3) und O(4), die bereits als Akzeptoren von (Anion···Anion)-Wasserstoffbrücken im Anionenband von **B** anzutreffen waren (Abb. 7 und Tab. 6). Jedes der Kationen *a* bis *d* geht mit dem Anion eine CH/ π -Wechselwirkung ein, wobei *b* und *d* die CH-Donorgruppen, *a* und *c* die Akzeptorringe zur Verfügung stellen (Geometrie für *a* und *c*: *vertex-to-face* dezentriert, für *b*: *edge-to-face*, für *d*: *vertex-to-face* zentriert). Als letztes Wechselwirkungsmotiv von Bedeutung findet sich ein π/π -Stapeldimer R2/R3 zwischen dem höher nummerierten Ring des Anions und einem Ring des Kations *a* bei *x*, *y*, *z* + 1 [Interplanarwinkel 7,5(1)°, Ringzentren-Abstand 410 pm, Vertikalabstände *d*(M2····R3) = 357 pm und *d*(M3····R2) = 336 pm].

Schlussbemerkungen

Wie aus den Packungsanalysen hervorgeht, sind die Ionen in beiden Strukturen über ein dreidimensionales Netz von schwachen Wasserstoffbrücken C-H···O/N/ π miteinander verknüpft. Potentiell stehen hierfür jeweils 38 aromatische CH-Gruppen als schwache Donoren, fünf elektronegative Atome der N(SO₂)₂-Gruppe als starke Akzeptoren und acht aromatische π -Elektronensysteme als schwache Akzeptoren zur Verfügung (F-Atome nicht berücksichtigt). Die deutlich hierarchisierte Beteiligung der zwei Arten von Akzeptoren am Aufbau der Netzwerke entspricht den allgemeinen Regeln [16] für das Verhalten starker und schwacher Akzeptoren (und Donoren) in Kristallstrukturen. Aufgrund des beträchtlichen Überschusses an Donoren bildet zunächst jeder der starken Akzeptoren mindestens eine, häufiger zwei oder drei intermolekulare Wasserstoffbrücken. Die höchste Akzeptorbindigkeit gilt für O(4) in **B** mit einer intra- und drei intermolekularen H-Brücken; die Amid-Stickstoffatome, die hinsichtlich ihrer Stärke gegenüber den Sauerstoffatomen geringfügig zurückgestuft sind, akzeptieren jeweils nur eine H-Brücke. Ein Teil der soweit nicht genutzten CH-Gruppen geht Wechselwirkungen mit π -Systemen ein; von den acht aromatischen Ringen wirken in A und B je fünf als π -Akzeptoren, zwei weitere Ringe in **B** bilden ein π/π -Stapeldimer. Aus numerischen oder sterischen Gründen finden 24 CH-Gruppen in A und 18 in B keinen Akzeptor (Kontakte zu F-Atomen nicht berücksichtigt).

Die Wasserstoffbrücken-Netzwerke der Dimorphe weisen in den Einzelheiten erhebliche Unterschiede auf und erfordern daher eine konformative Anpassung der flexiblen Ionen an die jeweiligen Gegebenheiten. Beispielsweise besteht ein unabdingbarer Zusammenhang zwischen dem hochorganisierten Aufbau der Kationenschicht in **A** (Abb. 4) und der gestaffelten Konformation des [PPN]⁺-Ions in dieser Struktur oder zwischen der CH/ π -Verknüpfung translatierter Anionen im Anionenband von **B** (Abb. 7) und den auffällig anormalen Rotationen der Phenylringe um die S–C-Bindungen.

Die thermodynamische Phasenlage der Dimorphe bleibt vorerst im Unklaren. Die so genannte Dichteregel, der zufolge die Modifikation mit der höheren Dichte (hier: A) die stabilere Form darstellt, gilt streng nur für Wasserstoffbrücken-freie Kristalle aus ungeladenen Molekülen, deren Gitterenergie im Wesentlichen von kurzreichenden van-der-Waals-Wechselwirkungen aufgebracht wird [17]. Energetisch günstige Wasserstoffbrücken können unter Umständen den Verlust an van-der-Waals-Energie (und Coulomb-Energie bei ionischen Strukturen) kompensieren und so die weniger dicht gepackte Modifikation stabilisieren. Möglicherweise ist im vorliegenden Fall die Form **B** trotz geringerer Dichte (Tab. 1) stabiler als **A**, weil sie in der Packung eine beträchtlich größere Anzahl gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen aufweist (Bilanz für **B**: zehn H-Brücken C–H···O/N, acht CH/ π -Wechselwirkungen, ein π/π -Stapeldimer, Summe: 19; entsprechende Zahlen für A: acht, fünf, null, Summe: 13).

Die aufschlussreichen Strukturaspekte haben uns veranlasst, ohne Verzug über die zufällig entdeckten Dimorphe der zuvor nicht bekannten Verbindung [PPN][FA] zu berichten. Wir wissen derzeit nicht, ob beide Polymorphe ohne Weiteres reproduzierbar sind. Zur gezielten Synthese der Substanz im Gramm-Maßstab, als Voraussetzung für systematische Reproduktionsversuche, bietet sich die Metathese von Ag[FA] [18] mit käuflichem [PPN]Cl an.

Experimenteller Teil

Bildung der Polymorphe

Polymorph A: Eine Lösung von 0,33 g (0,35 mmol) [PPN][Au(acac)₂] [19] und 0,13 g (0,39 mmol) Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin (FAH) [18] in 10 mL Dichlormethan wurde mit 25 mL Petrolether versetzt und ca. 15 h bei 3 °C aufbewahrt. Am Gefäßboden bildete sich ein zähes braunes Öl. Dieses wurde nach Abpipettieren der spezifisch leichteren Hauptphase im dynamischen Vakuum getrocknet, der zurückbleibende Feststoff in 5 mL Dichlormethan gelöst, 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 amorphe Niederschläge entstanden. Außerdem fand sich in einer der mit Petrolether überschichteten Proben ein einzelner Kristall hinreichender Qualität, der durch Röntgenstrukturanalyse als Polymorph A von [PPN][FA] charakterisiert wurde (s. unten: "Strukturverfeinerung").

Polymorph **B**: Eine Lösung von 0,33 g (0,35 mmol) [PPN][Au(acac)₂] und 0,25 g (0,75 mmol) FAH in 10 mL Dichlormethan wurde mit Petrolether bis zur bleibenden Trübung versetzt und *ca.* 15 h bei 3 °C aufbewahrt. Ähnlich wie oben beschrieben entstand eine zähflüssige Bodenphase. Diese wurde isoliert, in 5 mL Dichlormethan aufgenommen, die Lösung auf zehn Proberöhrchen verteilt, jede Probe mit Diethylether überschichtet und mehrere Tage bei 3 °C gelagert. Die ausnahmslos amorphen Niederschläge wurden durch Dekantieren von der flüssigen Phase befreit, jeweils in Dichlormethan gelöst, mit Diethylether überschichtet und erneut bei 3 °C zur Kristallisation belassen. Nach einer zweiten Wiederholung dieser Prozedur traten in einer einzigen Probe mehrere Kristalle auf, von denen der bestgewachsene als Polymorph **B** identifiziert wurde.

Röntgenstrukturanalysen

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

Datensammlung: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Bruker SMART 1000 CCD). Es wurde mit monochromatisierter Mo K_{α} -Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen erfolgten mit der Multiscan-Methode (Programme TWINABS bzw. SADABS).

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell; für alle in der Arbeit erwähnten Kontakte zu CH-Gruppen sind die C–H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert.

Der Kristall von **A** war verzwillingt durch 180°-Drehung um **b***. Datenreduktion, Absorptionskorrektur und Verfeinerung haben die Verzwillingung berücksichtigt; die unterschiedliche Handhabung überlappter und nichtüberlappter Reflexe beider Zwillingskomponenten, zusammen mit der Mittelung aller äquivalenten Reflexe, bedeutet, dass die Reflexzahl und der R_{int} -Wert nicht eindeutig zu definieren sind.

CCDC-646897 (**A**) und CCDC-646898 (**B**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung über http://www.ccdc. cam.ac.uk/data_request/cif.

- [1] CLXXXI. Mitt.: E.-M. Zerbe, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 1265 – 1270.
- [2] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Clarendon, Oxford, 2002.
- [3] R. Hilfiker (Hrsg.), *Polymorphism in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [4] Siehe z. B. [2], S. 151–187.
- [5] C. Wölper, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig (in Vorbereitung).
- [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] G.R. Lewis, I. Dance, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 299-306.
- [8] a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **1996**, *B* 52, 720–727; b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P.G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2388–2398.
- [9] In Kristallstrukturen von [PPN]⁺-Salzen wurden 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 [7]).
- [10] Der S–N–S-Winkel von Di(arensulfonyl)amid-Ionen ist weniger flexibel als der P–N–P-Winkel des [PPN]⁺-Ions und variiert im vergleichsweise engeren Bereich von 120–130° [8b].
- [11] Die Ionen in A und B sind chiral und liegen in den zentrosymmetrischen Strukturen als Racemate vor. Aufgrund willkürlicher Wahl der asymmetrischen Stammeinheiten zeigen die in Abb. 1 dargestellten Anionen entgegengesetzte chirale Konfigurationen, gut zu er-

kennen in der Anordnung der Arylgruppen relativ zum S–N–S-Dreieck.

- [12] Im Kristall von (PhSO₂)₂NH wird durch strukturprägende CH/π-Wechselwirkungen eine anormale Molekülkonformation hervorgerufen: O. Moers, A. Blaschette, V. Latorre, P.G. Jones, Z. Naturforsch. 2006, 61b, 923–934.
- [13] A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441-451.
- [14] 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.
- [15] Zur Kontroverse um die Existenz schwacher Wasserstoffbrücken des Typs C-H···F-C siehe folgende Veröffentlichungen und die dort angeführten Literaturverweise: a) E.-M. Zerbe, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 2005, 60b, 125-138; b) D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P.G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 2005, 60b, 645-658; c) G. Haufe, T.C. Rosen, O.G.J. Meyer, R. Fröhlich, K. Rissanen, J. Fluorine Chem. 2002, 114, 189-198.
- [16] a) M. C. Etter, Acc. Chem. Res. 1990, 23, 120-126;
 b) M. C. Etter, J. Phys. Chem. 1991, 95, 4601-4610;
 c) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, Acta Crystallogr. 2001, B 57, 591-598.
- [17] a) Lit. [2], S. 40–41; b) Lit. [3], S. 33.
- [18] 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.
- [19] J. Vicente, M.-T. Chicote, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 172– 177.