Aminkomplexe von Silber(I)-disulfonylamiden, Teil II: Anilinkomplexe [1, 2]

Amine Complexes of Silver(I) Disulfonylamides, Part II: Aniline Complexes

Eva-Maria Zerbe^a, Christoph Wölper^b und Peter G. Jones^a

- ^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany
- ^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstrasse 7, 45141 Essen, Germany

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

Z. Naturforsch. **2012**, 67*b*, 1263 – 1272 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0250 Received September 26, 2012

Dedicated to Professor George M. Sheldrick on the occasion of his 70th birthday

We report the first crystal structures of aniline complexes of silver, namely the three anilinecomplexed silver(I) disulfonylamides 1 (aniline)(dimesylamido)silver(I), 2 bis(aniline)(1,1,3,3tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido)silver(I) and 3 bis(aniline)silver(I) [di(*p*-bromobenzenesulfonyl)amide]: aniline (1 : 1). Compound 1 is molecular, with approximately linear coordination at silver; the coordination is extended to T-shaped by an Ag···O contact of 2.7136(11) Å to a neighbouring molecule related by *a* axis translation. Compound 2 is molecular, with trigonal planar coordination geometry at silver. Compound 3 is ionic, with exactly linear coordination at each of the two independent silver atoms, both of which occupy inversion centres; the third aniline is not coordinated to the silver atoms. Classical hydrogen bonds are the main feature of the packing diagrams for all three compounds. The packing of 1 and 2 can be analysed in terms of hydrogen-bonded dimers, further linked to form ribbons parallel to the *a* axis. In 3, the cations and anions are linked to form zigzag chains parallel to the *b* axis, and these are further linked to form a layer structure parallel to (001). The free aniline molecules are hydrogen bonded above and below the layer.

Key words: Silver, Amine, Disulfonylamine, Hydrogen Bonds, Aniline

Einleitung

Bei den hier vorgestellten Ergebnissen handelt es sich um einen Ausschnitt einer breiter angelegten Untersuchung der strukturellen Eigenschaften ver-[3, 4]. Silber-Amin-Komplexe schiedener Eine detaillierte Einleitung über allgemeine Aspekte des Systems Amin/Silberdisulfonylamid kann dem ersten Teil dieser Reihe [1, 2] entnommen werden. Die Untersuchung der hier vorgestellten Anilin-Silberkomplexe [1: (Anilin)(dimesylamido)silber(I), 2: Bis(anilin)(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido)silber(I), **3**: Bis(anilin)silber(I)-di(*p*-brombenzolsulfonyl)amid: Anilin (1:1)] nehmen eine besondere Stellung im Gesamtprojekt ein, da es sich um die ersten strukturell charakterisierten Silberverbindungen mit Anilinliganden handelt (Kristalldaten s. Tabelle 1). Literaturrecherchen ergaben, dass lediglich die Synthesen der Komplexe vom Typ $[Ph_3PAgX(anilin)]_2$ mit X = Br, I, NO₃, SCN beschrieben worden sind [5]. Außer den Elementaranalysen und IR-Spektren wurde hier aber keine weitere Charakterisierung vorgenommen. Von den anderen Münzmetallen sind laut der Cambridge Structural Database (CSD) [6] zehn Anilinkomplexe des Kupfers bekannt, Anilinkomplexe des Golds sind strukturell nicht charakterisiert worden (in unseren Händen führten alle Versuch zum Zerfall zu metallischem Gold [7]). Insgesamt sind etwa 100 Metallkomplexe des Anilins in der CSD zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

Stöchiometrien

Die fünf Sekundär-Amin-Komplexe im ersten Teil dieser Serie [1] wiesen alle dieselbe Stöchiometrie L_2 AgX auf (L = Amin, X = Disulfonylamid). Die

© 2012 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

E.-M. Zerbe et al. · Aminkomplexe von Silber(I)-disulfonylamiden

	1	2	3	Tabelle 1.	Kristallstrukturdaten	für
Summenformel	C ₈ H ₁₃ AgN ₂ O ₄ S ₂	C ₁₈ H ₁₈ AgN ₃ O ₄ S ₂	C ₃₀ H ₂₉ AgBr ₂ N ₄ O ₄ S ₂	1–3.		
M _r	373,19	512,34	841,38			
Kristallgröße [mm ³]	$0,25 \times 0,25 \times 0,1$	$0,4 \times 0,3 \times 0,25$	$0,3 \times 0,12 \times 0,07$			
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)	133(2)			
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin			
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$			
a [Å]	6,2783(4)	7,8171(4)	7,5657(6)			
<i>b</i> [Å]	8,5313(6)	21,5849(12)	14,3159(12)			
c [Å]	22,4296(14)	11,7065(6)	14,6955(12)			
α[°]	90	90	90,383(4)			
β[°]	90,305(4)	93,511(4)	93,924(4)			
γ[°]	90	90	102,995(4)			
V [Å ³]	1201,36(14)	1971,55(18)	1546,9(2)			
Ζ	4	4	2			
$D_{\rm ber} [\rm g cm^{-3}]$	2,06	1,73	1,81			
$\mu(MoK_{\alpha})$ [cm ⁻¹]	2,0	1,3	3,4			
<i>F</i> (000) [e]	744	1032	836			
hkl-Bereich	$\pm 8, \pm 12, \pm 31$	$\pm 11, \pm 30, \pm 16$	$\pm 10, \pm 20, \pm 20$			
2θ _{max} [°]	60	60	60			
Gemessene Reflexe	24419	40563	31473			
Unabhängige Reflexe	3496	5763	8978			
R _{int}	0,0257	0,0249	0,0473			
Verfeinerte Parameter	164	269	415			
$R(F)$ $[F > 4\sigma(F)]$	0,0179	0,0228	0,0348			
$wR(F^2)$ (alle Reflexe)	0,0460	0,0615	0,0756			
GoF (F^2)	1,05	1,04	1,00			
$\Delta \rho_{\rm fin} ({\rm max}/{\rm min}) [{\rm e} {\rm \AA}^{-3}]$	0,51 / -0,40	0,77 / -0,64	0,72 / -0,51			

Gesamtstöchiometrien der Verbindungen 1–3 sind jedoch alle unterschiedlich: LAgX bei 1, L_2AgX bei 2, L_3AgX bei 3.

Molekül/Ionenstrukturen, Koordination an den Silberatomen

Verbindung 1 ist molekular aufgebaut. Das Silberatom ist von einem Anilin und dem Dimesylamid [8] verzerrt linear (N-Ag-N 164,03 (5)°) koordiniert, wobei die S-N-Bindungslängen von 1,6169(13) bzw. 1,6171(12) Å typisch für Disulfonylamidliganden sind [1]. Die Koordinationssphäre wird durch den Kontakt Ag···O4(1 + x, y, z) 2,7136(11) Å zu einer T-förmigen Geometrie erweitert, wobei das Silberatom 0,204(1) Å aus der Ebene der drei Donoratome versetzt liegt (Abb. 1). Allerdings gibt es vier weitere Ag…O-Kontakte zwischen 3,03 und 3,21 Å, einschließlich Ag…O1 und Ag…O3 innerhalb der asymmetrischen Einheit. Außerdem gibt es einen Kontakt Ag. H2A(1 - x, 1 - y, 1 - z) 2,89 Å zu einem Methylwasserstoffatom, der allerdings wegen seines engen Winkels von 120° als grenzwertig gelten muss. Dieser, die drei kürzesten Ag…O-Kontakte und die

beiden Ag–N-Bindungen bilden eine verzerrt oktaedrische Anordnung um das Silberatom. Auffällig ist die Konformation des Dimesylamidrests, bei dem die übliche W-förmige O–S–N–S–O-Sequenz mit idealen S–N–S–O-Torsionswinkeln von 180° nicht beobachtet wird; stattdessen sind die größten absoluten Torsionswinkel S1–N1–S2–O3 171,68(8) und S2–N1– S1–O1 138,91 (8)°, so dass auch ein ungewöhnlich großer absoluter O1–S1…S2–O3-Torsionswinkel von 63,57 (9)° (im Vergleich zum Normalwert von *ca*. 0°) zustande kommt. Plausible Gründe für diese Abweichung vom Normalverhalten sind wohl in den Ag…O-Wechselwirkungen und den Wasserstoffbrücken der Methylwasserstoffatome, insbesondere von C2 (s. u.) zu suchen.

Verbindung 2 (Abb. 2) ist ebenfalls als molekular zu bezeichnen; das Silberatom ist trigonal-planar von zwei Anilinmolekülen und einem Disulfonylamid koordiniert, wobei die S–N-Bindungslängen von 1,6125(12) und 1,6146(12) Å wieder typisch für Disulfonylamidliganden sind; es liegt 0,221(1) Å aus der Ebene der koordinierenden Stickstoffatome versetzt. Eine leichte Verzerrung in Richtung Tförmig ist allerdings bemerkbar, mit einer etwas



Abbildung 1. Die asymmetrische Einheit von 1, erweitert durch den Kontakt Ag…O4A (gestrichelte Bindung). Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Bindungslängen und -winkel am Silberzentrum [Å, °]: Ag–N1 2,1736(12), Ag–N10 2,1974(13); N1–Ag–N10 164,03(5), N1–Ag–O4A 100,41(4), N10–Ag–O4A 90,55(4). Der Torsionswinkel C12–C11–N10–Ag beträgt $-60,7(2)^{\circ}$. Symmetrieoperator: A 1 + *x*, *y*, *z*.

längeren Bindung zum Disulfonylamid-Stickstoffatom und einem etwas weiterem Winkel NAmin-Ag-NAmin. Die Koordinationsgeometrien in 2, den molekularen Strukturen in Lit. [1] und 1 weisen einen zunehmenden Grad an Verzerrung von trigonal-planar zu T-förmig auf. Als Kriterium für die Natur der Komplexe kann möglicherweise der Winkel zwischen den Vektoren S1…S2 und NAmin …NAmin dienen, der bei den zweifach koordinierten ionischen bzw. dreifach koordinierten molekularen Verbindungen aus Lit. [1] etwa Null bzw. deutlich ungleich Null war. Bei Verbindung 2 beträgt er jedoch trotz des molekularen Aufbaus nur 5°, was eventuell mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke (s. u.), aber vielleicht auch mit dem etwas kleineren sterischen Anspruch des Benzothiazolidliganden zusammenhängt. Die Konformation des Moleküls von 2 ist im Packungsaufbau deutlich durch die Dimerbildung (s. u.) bestimmt. Alle Reste sind zur selben Seite der zentralen AgN3-Fläche orientiert, so dass N-H- und S=O-Gruppen ohne sterische Hinderung in Kontakt treten können. Dadurch kommt es auch zu einer Abwinkelung des Tetraoxodithiazolids; der Winkel zwischen der NS2-Fläche und der $C_6H_4S_2$ -Fläche beträgt 27,02 (5)°. Stabilisiert wird diese Konformation (mit ihren etwa parallelen S1...S2und NAmin ···· NAmin ·· Vektoren) von der intramolekularen Wasserstoffbrücke q (Tabelle 3).



Abbildung 2. Die asymmetrische Einheit von **2**. Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Bindungslängen und -winkel am Silberzentrum [Å, °]: Ag–N1 2,3532(12), Ag–N10 2,2473(13), Ag–N20 2,2703(13); N1–Ag–N10 121,84(5), N1–Ag–N20 105,00(5), N10–Ag–N20 130,30(5). Torsionswinkel: C16–C11–N10–Ag–61,6(2)°, C22–C21–N20–Ag–74,6(2)°.



Abbildung 3. Die Formeleinheit von **3**, erweitert an den Kationen durch symmetrieäquivalente Liganden bei 1 - x, 2 - y, 1 - z (Ag1) bzw. 1 - x, -y, -z (Ag2); die asymmetrische Einheit ist hervorgehoben und beschriftet. Die Silberatome besetzen Inversionszentren. Ellipsoide sind mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Bindungslängen an den Silberzentren [Å]: Ag1–N30 2,153(2), Ag2–N40 2,164(3). Torsionswinkel: C36–C31–N30–Ag1 84,2(3)°, C46–C41–N40–Ag2 77,5(3)°.

Nr.		Symmetrieoperator	H…A	H…R	D–H···A	H…MR	D····A
a	C1-H1b····O4	x + 1, y, z	2,47		153,8		3,376(2)
b	C2-H2a···O3	-x+1, -y+1, -z+1	2,48		166,6		3,4380(19)
с	C2-H2a···Ag	-x+1, -y+1, -z+1	2,89		120,2		3,4919(14)
d	C2-H2cO3	-x, -y+1, -z+1	2,78		170,4		3,7520(19)
е	N10-H10a…O2	-x+1, -y+2, -z+1	2,178(18)		165(2)		2,9759(16)
f	N10-H10b…O1	-x+2, -y+2, -z+1	2,240(18)		154(2)		2,9996(16)
8	C12-H12···O1	-x+1, -y+2, -z+1	2,54		159,7		3,4448(18)
h	C1-H1c…M10	x, -y + 3/2, z - 1/2	3,093	2,738(2)	169,1	62,3	
i	C2-H2a…M10	-x+1, -y+1, -z+1	3,523	3,237(3)	79,6	66,7	
j	C2-H2b…M10	-x+1, -y+1, -z+1	2,866	2,855(4)	121,7	85,0	
k	C2-H2c…M10	-x+1, -y+1, -z+1	3,537	3,115(6)	78,8	61,7	
l	C15-H15M10	-x+2, y-1/2, -z+3/2	3,293	3,0666(18)	139,9	68,6	

Tabelle 2. Wasserstoffbrücken und CH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen [Å, °] in 1^a.

^a Für Tabellen 2–4 gilt: D = Donor, A = Akzeptor, R = Ring, M = Mittelpunkt.

Tabelle 3. Wasserstoffbrücken und sonstigen Wechselwirkungen [Å, °] in 2.

Nr.		Symmetrieoperator	H…A	H…R	D–H…A	$H \cdots MR$	D···A
m	С3-Н3…О4	-x+1, -y+1, -z	2,39		143,1		3,2017(19)
n	C6-H6…O3	<i>x</i> -1, <i>y</i> , <i>z</i>	2,36		168,9		3,2941(19)
0	N10-H011…O1	x + 1, y, z	2,304(18)		148(2)		3,0890(18)
р	N10-H012····O2	-x+1, -y+1, -z+1	2,305(19)		143(2)		3,0468(18)
q	N20-H021O1		2,428(18)		139,0(18)		3,1255(18)
r	N20-H021O2	-x, -y+1, -z+1	2,49(2)		124,7(17)		3,0582(17)
S	N20-H022····O4	-x+1, -y+1, -z+1	2,335(18)		145,2(19)		3,0977(19)
t	C13-H13M20	x+1, -y+1/2, z-1/2	3,135	2,989(2)	138,4	72,4	
и	C16-H16…M20		3,07	2,9963(18)	136,7	77,4	
v	C23-H23-M10	x - 1, y, z	3,000	2,9691(19)	125,6	81,8	
w	C24-H24M1	x, -y+1/2, z+1/2	2,681	2,6619(19)	151,2	83,2	
x	C25-H25M10	x, -y+1/2, z+1/2	3,126	3,0264(19)	123,9	75,5	
Nr.		Symmetrieoperator	M····M	R…R	<r r<="" td=""><td>d</td><td></td></r>	d	
у	M1…M1	-x, -y+1, -z	3,628	3,32	0	1,46	

Verbindung 3 (Abb. 3) ist eindeutig ionisch aufgebaut. Die beiden unabhängigen Silberatome besetzen Inversionszentren und sind somit exakt linear von zwei Anilinliganden koordiniert. Das Anion liegt auf einer allgemeinen Lage und weist eine gestreckte Konformation auf. Der Torsionswinkel von C11-S1...S2-C21 151,5(1)°, der S-N-S-Winkel von 119,97(14)° und die zur benachbarten S=O-Bindung ekliptischen Ringe sind als normale Kriterien dieser Anionen zu betrachten [2]. Die S-N-Bindungslängen von 1,589(2) und 1,590(2) Å sind signifikant kürzer als die entsprechenden Bindungen in 1 und 2 und somit typisch für ein freies Disulfonylamid-Ion ohne Ligandencharakter. Ein zusätzliches freies Anilinmolekül ist in die Packung integriert (s. u.). Eine solche Aufnahme freier Aminmoleküle haben wir bereits bei Aminkomplexen des Silbers [9] und des Golds [10] beobachtet.

Packungsaufbau

Die wichtigsten intermolekularen Kontakte für die Verbindungen **1–3** sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt. Für alle Packungsdiagramme gilt: (i) Nicht an Wechselwirkungen beteiligte Wasserstoffatome (und z. T. auch Phenylringe, s. einzelne Legenden) sind zu Gunsten besserer Übersichtlichkeit weggelassen; (ii) Operatoren symmetrieäquivalenter Atome werden in den Tabellen explizit angegeben.

Das Grundmotiv der Packung von 1 sind Stränge parallel zur *a*-Achse (Abb. 4). Als kleinste Wiederholungseinheit in diesen Strängen ist ein inversionserzeugtes Dimer zu identifizieren, dessen Moleküle durch die klassische Wasserstoffbrücke *e* und die nichtklassische *g* verbunden werden. In Abbildung 4 verlaufen drei solche Dimere diagonal und sind untereinander, ebenfalls *via* Inversion, durch die klassi-

Nr.		Symmetrieoperator	H…A	H…R	D–H…A	$H \cdots MR$	D····A
z	N30-H3a…O4	_	2,20(2)		169(3)		3,036(3)
aa	N30-H3b…O2	-x+1, -y+2, -z+1	2,21(2)		145(3)		2,958(3)
ab	N30-H3b…O2	_	2,69(3)		124(2)		3,243(3)
ac	N40-H4a…O3	-x+1, -y+1, -z+1	2,30(2)		152(3)		3,088(3)
ad	N40-H4a…O3	_	2,63(3)		132(3)		3,274(3)
ae	N40-H4b…O1	-x, -y+1, -z+1	2,47(2)		173(3)		3,309(3)
af	N50-H5a…O3	_	2,37(3)		155(3)		3,118(3)
ag	N50-H5bO4	-x+1, -y+1, -z+1	2,41(3)		170(3)		3,201(3)
ah	C12-H12N50	-x, -y+1, -z+1	2,69		136,4		3,438(4)
ai	C32-H32····O2	-x+1, -y+2, -z+1	2,71		136,0		3,454(3)
aj	C34-H34Br2	x, y, z - 1	3,00		127,4		3,656(3)
ak	C43-H43Br1	-x, -y+1, -z	3,03		136,8		3,777(3)
al	C53-H53-Br1	-x+1, -y+1, -z+1	3,16		141,6		3,951(3)
	C13-H13M5	-x, -y+1, -z+1	2,868	2,753(3)	122,7	73,7	
	C15-H15M3		3,062	2,909(3)	113,6	71,8	
	C16-H16…M3		3,483	2,586(4)	100,3	47,9	
	C23-H23····M3	-x+2, -y+2, -z+1	2,878	2,867(3)	153,7	85,0	
	C32-H32M2	-x+1, -y+2, -z+1	3,090	3,076(3)	132,7	84,6	
	C33-H33M2	-x+1, -y+2, -z+1	3,491	2,819(4)	116,5	53,9	
	C35-H35M1	x + 1, y, z	3,374	2,990(4)	110,1	62,4	
	C36-H36…M1	x + 1, y, z	3,013	2,903(3)	123,2	74,5	
	C45-H45M5	-x+1, -y+1, -z+1	2,928	2,859(3)	129,9	77,5	
	C52-H52M1	-x+1, -y+1, -z+1	3,356	3,355(3)	129,9	88,7	
	C56-H56…M4	$-x_{1}-y+1_{2}-z+1$	2.894	2.851(3)	144.1	80.1	

Tabelle 4. Wasserstoffbrücken und CH $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen [Å, °] in 3.



Schema 1. Wechselwirkungsmotive aus Lit. [11]. Oben: Motiv 1; unten: Abwandlung zu Methylgruppen.

sche Wasserstoffbrücke f sowie die nicht-klassische *a* verknüpft. Begleitet werden diese durch die oben bereits beschriebenen, die Silberkoordinationssphäre erweiternden Ag…O4-Kontakte. Die Verknüpfung der Ketten zur Schicht parallel zu (001) findet über die organischen Reste statt. Der C–H…Ag-Kontakt c bildet die sechste Oktaederecke am Silberatom, außerdem



Abbildung 4. Stränge parallel zur *a*-Achse in 1. Die dimeren Einheiten (s. Text) verlaufen diagonal. Blickrichtung parallel zur *b*-Achse. Klassische Wasserstoffbrücken sind dick, sonstige Wechselwirkungen dünn gestrichelt.

bilden sich C–H···O-Brücken *b* und *d* zwischen den Dimesylamiden aus (Abb. 5), sowie eine C–H··· π -Wechselwirkung *j* mit Nebenkomponenten *i* und *k* (Abb. 6). Von *b* wird dabei ein Muster gebildet, das der in [11] beschriebenen Abwandlung von Motiv 1 entspricht (Schema 1, Abb. 5). In Summe sind diese nicht-klassischen Wechselwirkungen stark genug, um das Streben nach einer dichtesten Packung der Stränge zu überwiegen. Berechnet man, wie in [3] beschrieben, die Winkel der von den strangbildenden Inversionszen-



Abbildung 5. Wechselwirkungen zwischen den Disulfonylamidliganden in 1. Die Kontakte b und d tragen zur Verknüpfung benachbarter Stränge zur Schicht bei; a ist innerhalb der Stränge (vgl. Abb. 4) zu finden.



Abbildung 6. Schichtbildende Wechselwirkungen zwischen den Strängen in 1. Links ist ein Strang durch offene Bindungen hervorgehoben. In den Strängen sind nur die klassischen Wasserstoffbrücken (dick gestrichelt) dargestellt. Nicht-klassische Wechselwirkungen zwischen den Strängen (vertikaler Streifen, Mitte der Abb.) sind dünn gestrichelt.

tren geformte Raute, so stellt man fest, dass diese deutlich von denen einer idealen hexagonalen Packung abweichen. Mit 138,4° und 41,6° ist die Raute deutlich in Richtung der Wechselwirkungen innerhalb der Schicht gestaucht. Diese Schichten sind über C–H··· π -Kontakte *h* und *l* zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 7).

Auch die Packung von 2 lässt sich in Stränge parallel zur *a*-Achse als kleinste Baueinheit zerlegen, die ebenfalls aus inversionssymmetrischen Dimeren aufgebaut sind. Die in Abbildung 8 dargestellten Dimere werden durch die Wasserstoffbrücken *s* und *p* gebildet. Ebenfalls ist im Zentrum des Dimers ein 3,1116(3) Å langer Ag…Ag-Kontakt zu finden,



Abbildung 7. Wechselwirkungen zwischen den Schichten von 1. Die Blickrichtung ist etwa parallel zur *a*-Achse und somit auch zu den Strängen. Die obere Schicht ist durch offene Bindungen hervorgehoben. Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind dick, Wechselwirkungen innerhalb der Schichten dünn gestrichelt dargestellt.



Abbildung 8. Ein inversionssymmetrisches Dimer von 2 als kleinste Baueinheit der Packung. Das Molekül rechts ist mit dicken Bindungen hervorgehoben. Phenylringe der Anilinliganden sind (auch bei Abb. 9) aus Gründen der Übersichtlichkeit nur durch ihre *ipso*-Kohlenstoffatome vertreten. Wasserstoffbrücken sind dick, der Ag...Ag-Kontakt ist dünn gestrichelt.

bei dem es sich aufgrund der klassischen Wasserstoffbrücken aber nicht notwendigerweise um eine attraktive Wechselwirkung handeln muss. Mit Ausnahme von H011 sind durch die Dimerbildung und die intramolekulare Brücke q damit bereits alle Donoren



Abbildung 9. Strangbildung in **2** aus benachbarten Dimeren. Ein Dimer (in der Mitte, etwa senkrecht stehend) ist durch offene Bindungen hervorgehoben. Klassische Wasserstoffbrücken sind dick, nicht-klassische dünn gestrichelt. Die Silberatome der Dimere überlappen sich teilweise.

abgesättigt. H011 bildet mit O1 die Wasserstoffbrücke o und trägt so zum Aufbau der Stränge aus den Dimeren bei (siehe Abb. 9). Eine zweite von H021 ausgehende Brücke r sowie die nicht-klassische Wasserstoffbrücke n vervollständigen das Arrangement. Die geometrischen Daten der letzteren deuten auf eine starke Wechselwirkung hin; der H…A-Abstand liegt mit 2,36 Å in einem eher für klassische Wasserstoffbrücken typischen Bereich und weist mit 168,9° den größten D–H…A-Winkel aller Wechselwirkungen



Abbildung 10. Schichtbildung in Verbindung **2**, hier als Schnitt durch die Schicht dargestellt. Blickrichtung etwa parallel zur *a*-Achse. Der rechte Strang ist mit offenen Bindungen gezeigt. Wechselwirkungen in den Strängen sind dünn, zwischen den Strängen dick gestrichelt dargestellt.

auf. Begleitet werden diese strangbildenden Wechselwirkungen von C-H··· π -Kontakten (u und v, nicht abgebildet; siehe Tabelle 3) zwischen den Phenylringen der Anilinliganden. Die Stränge werden dann durch Wechselwirkungen der Reste des Disulfonylamids zu Schichten parallel zu (010) verbunden. Dabei handelt es sich im Einzelnen um die nicht-klassische Wasserstoffbrücke m, die ebenfalls kurz ist und das in [11] als Motiv 1 beschriebene Muster (Schema 1)



Abbildung 11. Reißverschlussartige Aneinanderlagerung der Schichten von **2**. Die untere Schicht ist durch offene Bindungen hervorgehoben. Die Wechselwirkungen in den Schichten sind dünn, diejenigen zwischen den Schichten dick gestrichelt dargestellt.





Abbildung 12. (a, oben): Eine Schicht als kleinstes Strukturmotiv der Packung von **3**, in der Draufsicht [ohne freie Anilinmoleküle, Blickrichtung etwa senkrecht zu (001)]. Zur besseren Übersicht sind die Schichten formal in parallele Zickzackketten zerlegbar (eine mit dickeren Bindungen hervorgehoben, siehe Text). Die Wechselwirkungen in diesen Ketten sind dünn, diejenigen zwischen ihnen dick gestrichelt. (b, unten): Eine Zickzackkette als formale Zerlegung der Schichten von **3**. Anionen sind mit dicken, Kationen mit dünnen Bindungen dargestellt. Klassische Wasserstoffbrücken sind dick, sonstige Wechselwirkungen dünn gestrichelt. Phenylringe der Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur durch ihre *ipso*-Kohlenstoffatome vertreten (gilt auch für Abb. 13).

bildet, und um die $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung *y*, bei der die Parallelverschiebung der Ringe 1,46 Å und der Intercentroidabstand 3,63 Å betragen (Abb. 10). Die Phenylreste der Anilinliganden ragen zu beiden Seiten aus den Schichten heraus und greifen reißverschlussartig an den Schichtgrenzen ineinander (siehe Abb. 11). Diese Anordnung wird durch die C–H… π -Wechselwirkungen *x* und *t* stabilisiert. Neben den Anilinliganden ist auch das π -System des Disulfonylamidliganden als Akzeptor von *w* an der Verbindung der Schichten beteiligt.

Das zentrale Strukturmotiv der Packung von **3** sind durch klassische Wasserstoffbrücken aufgebaute Schichten parallel zu (001) (Abb. 12a in Draufsicht). Formal lassen diese sich zur einfacheren Beschreibung in parallele Zickzackketten zerlegen (Abb. 12b). Der

Abbildung 13. Freie Anilinmoleküle der Verbindung **3** klammern zwei Zickzackketten über Wasserstoffbrücken aneinander und sorgen für eine geschlossene Oberfläche der Schichten.

Aufbau dieser Ketten ist durch die Wasserstoffbrücken ae und ad (ausgehend vom Ag2-Kation) und aa, sowie einem 2,878(2) Å langen Ag--O-Kontakt (ausgehend vom Ag1-Kation) geprägt. Außerdem ist der Abstand zwischen Ag2 und N1 näher zu betrachten. Mit einer Länge von 3,146 Å ist durchaus eine attraktive Wechselwirkung möglich, genauso gut kann dieser Abstand aber auch einfache Konsequenz der Wasserstoffbrücken ad und ae sein. Die vollständige Schicht (Abb. 12a) umfasst des weiteren die Wasserstoffbrücken z, ab und ac, die zwischen den herausgegriffenen Zickzackketten zu finden sind. Die Atome H3b und H4a sind Donoren für Dreizentrenbrücken und zeigen entsprechend kleinere Bindungswinkel am Wasserstoff. Wie den Abbildungen 12 und 14 zu entnehmen ist, befinden sich alle Heteroatome im Zentrum der Schicht und die Phenylreste der Liganden und die Anionen an den Schichtaußenseite. Die Bedeckung der Oberfläche weist jedoch Lücken auf, die sich über und unter dem von ac und ad gebildeten Viereck befinden. Diese Stellen werden von den freien Anilinmolekülen besetzt, die durch die Wasserstoffbrücken af und ag zwei benachbarte Zickzackketten aneinanderklammern (Abb. 13). Auf diese Weise erhält die Schicht eine geschlossene Oberfläche. Zwischen den Schichten sind lediglich



Abbildung 14. Gesamtansicht der Packung von **3**. Eine Schicht ist hervorgehoben. Schwache Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind mit dicken gestrichelten Linien dargestellt, alle anderen Wechselwirkung zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

zwei, aufgrund ihrer geometrischen Parameter als schwach einzustufende, C–H···Br-Wechselwirkungen (*ak* und *al*, Abb. 14) zu beobachten, so dass der Zusammenhalt der Schichten primär auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten zurückzuführen ist. Aufgrund der parallelen Anordnung der Phenylringe ist es nicht verwunderlich, dass es zwischen den *ortho-* und *meta*-ständigen Wasserstoffatomen und dem π -System benachbarter Ringe zu Wechselwirkungen kommt (nicht abgebildet, siehe Tabelle 4). Diese werden den Zusammenhalt der Schicht sicher verstärken, aber im Vergleich zu den klassischen Wasserstoffbrücken im Kern der Schicht geringen packungsbestimmenden Einfluss haben.

Packungsvergleich

Gemein ist den Packungen der Anilinkomplexe vor allem die deutliche Separation von polaren und unpolaren Molekülbestandteilen. Abhängig vom sterischen Anspruch der Reste ist bei 1 und 2 eine eindimensionale Zusammenlagerung der Heteroatome im Zentrum der Stränge zu beobachten, wohingegen bei 3 eine zweidimensionale Aggregation im Kern der Schichten stattfindet. Durch die verzerrte Konformation des Dimesylamids in 1 liegt eine starke räumliche Trennung der Heteroatome von den Methylresten vor, die ansatzweise mit der gefalteten Form der Phenylderivate vergleichbar ist. Neben der oben gegebenen Erklärung für die ungewöhnliche Konformation ist also auch eine Optimierung der Trennung von polaren und unpolaren Teilen der Struktur als Ursache denkbar. Die eindimensionale Aggregation der Heteroatome in 1 und 2 und der geringere sterische Anspruch der Reste der Anionen lassen es zu, dass hier die Reste in größerem Maße an packungsbestimmenden Wechselwirkungen beteiligt sind. Darüber hinaus ist in der Struktur von 3 eine Parallele zur Struktur von Bis(diethylamin)[di(methansulfonyl)amido]silber(I) (3 in Lit. [1]) aus dem ersten Teil dieser Serie zu entdecken. Das von aa und dem Kontakt zwischen Ag1 und O1 gebildete Wechselwirkungsmuster (Abb. 12b) ist genauso in der Packung von Bis(diethylamin)[di(methansulfonyl)amido]silber(I) zu finden. In dieser Struktur wird es alternativ zum in Schema 1 in Lit. [1] dargestellten Muster gebildet, da der Stickstoff des Disulfonylamids durch Koordination ans Silber blockiert ist. Bei 3 liegt das Disulfonylamid zwar als freies Ion vor, durch die Wasserstoffbrücken ad und ae ist es jedoch so an ein Kation gebunden, dass der Zugang zum Stickstoff versperrt ist. Zwei N-H--O-Brücken scheinen unter den gegebenen Umständen

günstiger zu sein als ein Ag…O-Kontakt und eine N–H…N-Brücke. In letzterem Falle bliebe ein N–H-Donor ohne Akzeptor, da er durch die Phenylringe an den Grenzen der Schicht von weiteren Heteroatomen abgeschirmt wäre. Warum es nicht zum selben Muster wie in Schema 1 in Lit [1] kommt, ist anhand der vorhandenen Daten nicht eindeutig zu klären; man könnte die Ursache aber in den speziellen Lagen der Silberatome suchen.

Experimenteller Teil

0,2 g des Silberdisulfonylamids werden in 5 mL des Amins unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt, bis sich ein klare Lösung bildet. Diese Lösung wird auf zehn Proberöhrchen (Fassungsvermögen *ca.* 2 mL) verteilt und mit Diethylether als Fällungsmittel überschichtet und verschlossen. Nach mehrtägiger Lagerung im Dunkeln bilden sich farblose, lichtempfindliche Kristalle.

(Anilin)[di(methansulfonyl)amido]silber(I) (1)

Ausbeute: 0,2 g (42%), Schmelzpunkt: 154 °C. – $C_8H_{13}AgN_2O_4S_2$ (373,19): ber. C 25,73, H 3,51, N 7,51; gef. C 25,43, H 3,45, N 7,33%.

Bis(anilin)(1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazolido)silber(I)(2)

Ausbeute: 0,2 g (63%), Schmelzpunkt: 157 °C (Zers.) – $C_{18}H_{18}AgN_3O_4S_2$ (512,34): ber. C 42,20, H 3,54, N 8,20; gef. C 41,60, H 3,51, N 7,95%.

- E.-M. Zerbe, C. Wölper, P. G. Jones, Z. Naturforsch. 2011, 66b, 449–458. Gleichzeitig Teil CXCIII der Reihe Polysulfonylamine.
- [2] C. Wölper, A. Rodríguez-Gimeno, K. Chulvi Iborra, I. Dix, M. Freytag, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. 2011, 67b, 1161–1174; Teil CXCII der Reihe Polysulfonylamine.
- [3] C. Wölper, M. D. Polo Bastardés, I. Dix, D. Kratzert, P. G. Jones, Z. Naturforsch. 2010, 65b, 647–673.
- [4] E.-M. Zerbe, Dissertation, TU Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2006.
- [5] I. A. K. Afridi, N. S. Arayne, Ind. J. Chem. 1983, 22A, 425–426.
- [6] CSD: Cambridge Structural Database Version 5.32 Stand Nov. 2011. siehe F. H. Allen, *Acta Cryst.* 2002, *B58*, 380–388.
- [7] B. Ahrens, Dissertation, TU Braunschweig, 1999.

Bis(anilin)silber(I)-di(p-brombenzolsulfonyl)amid : Anilin (1:1)(3)

Daten zu dieser Verbindung sind leider verschollen [12].

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden aus der Mutterlauge entnommen, in Inertöl präpariert und darin auf Glasfäden montiert. Die Beugungsdaten wurden mit einem Bruker SMART 1000 CCD Diffraktometer bei 133 K aufgenommen. Es wurde monochromatisierte Mo K_{α} -Strahlung verwendet. Absorptionskorrekturen wurden nach dem Multiscan-Verfahren mit dem Programm SADABS durchgeführt. Die Strukturmodelle wurden anisotrop gegen F^2 mit dem Programm SHELXL-97 [13, 14] verfeinert. Die NH-Wasserstoffatome wurden in den Differenzsynthesen gefunden und "frei" verfeinert, wobei allerdings die NH-Bindungslängen mit Ausnahme der des freien Anilinmoleküls in 3 mit Hilfe des SADI-Restraints aneinander angeglichen wurden. Die übrigen Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reitermodell oder als starre Gruppen (Methylwasserstoffatome; alle konnten gut lokalisiert werden) verfeinert. Auf eine Normierung der Wasserstoffbindungslängen wurde verzichtet. Daten zu den Strukturbestimmungen sind in Tabelle 1 zu finden.

CCDC 853320 (1), 853321(2), 853322 (3) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif.

Dank

Wir danken Prof. Dr. A. Blaschette, dem Gründer dieser Veröffentlichungsreihe "Polysulfonylamine", für seine stetige Unterstüzung.

- [8] Die Verbindung HN(SO₂CH₃)₂ hat den vollständigen Namen Di(methansulfonyl)amin, Kurzform Dimesylamin (analoge Kurzform des Anions: Dimesylamid).
- [9] C. Wölper, S. Durán Ibáñez, P. G. Jones, Z. Naturforsch. 2010, 65b, 1249-1257.
- [10] C. Döring, P. G. Jones, Z. Naturforsch. Teil B, in Vorbereitung.
- [11] C. Wölper, Dissertation, TU Braunschweig, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, 2009.
- [12] Die anderen Autoren haben leider den Kontakt zu Frau Zerbe verloren. Aus diesem Grunde fehlen die analytischen Ergebnisse zu Verbindung 3.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) 1997.
- [14] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2008, A64, 112– 122.