Polysulfonylamine, CLIX [1].
Eine Vielfalt supramolekularer Synthone in zwei Molekülkomplexen von Di(4-halogenbenzolsulfonyl)aminen mit Sauerstoffbasen

Polysulfonylamines, CLIX [1].
A Variety of Supramolecular Synthons in Two Molecular Complexes of Di(4-halobenzenesulfonyl)amines with Oxygen Bases

Thomas Hamann, Karna Wijaya, Oliver Moers, Armand Blaschette und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette oder Prof. Dr. P. G. Jones. Fax: +49(0) 5313915387. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **57b,** 1152–1164 (2000); eingegangen am 3. Juli 2002

Supramolecular Structures, Non-covalent Bonding, Di(arenesulfonyl)amines

Formation pathways and low-temperature crystal structures are reported for the molecular complexes $[(DFBSA)_2 \cdot (Me_2N)_2CO]$ (**1**; monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z' = 1$) and $[(DCBSA)_2 \cdot Me_2SO] \cdot MeNO_2$ (**2**; triclinic, $P\bar{1}$, $Z' = 1$), where DFBSA = di(4-fluorobenzenesulfonyl)amine and DCBSA = di(4-chlorobenzenesulfonyl)amine. In both compounds, the aromatic disulfonylamines display extended conformations contrasting with the folded conformations recently described for three lamellar 1:1 complexes of composition $(ArSO_2)_2NH \cdot B$ (B = oxygen base). The components of **1** and **2** are three-dimensionally associated by a multitude of supramolecular synthons comprising a) in **1** and **2** two conventional N–H···O hydrogen bonds accepted by the carbonyl or sulfoxide function, b) in **1** fourteen and in **2** eleven weak C–H···O hydrogen bonds, c) in **1** three close C–H···F contacts, d) in **2** seven C–H···Cl hydrogen bonds, e) in **2** one Cl···Cl and two Cl···O interactions, f) in both structures a triad of aromatic rings that are π-stacked in the face-to-face mode. The interhalogen contact in **2** is of the type II, as characterized by C–Cl···Cl angles of 161 and 102°.

1. Einleitung

Di(arensulfonyl)amine und ihre konjugierten Anionen zeigen in Kristallstrukturen einen auffälligen Konformationsdualismus [2]. Je nach molekularer Umgebung findet man sie vorzugsweise entweder mit *gestreckter* Geometrie und lokaler Punktgruppensymmetrie C_2 oder in *gefalteter* Haarnadelform mit C_s-Symmetrie. Übergangszustände zwischen diesen Grenzkonformationen wurden vergleichsweise selten beobachtet. Kürzlich beschrieben wir drei (1:1)-Molekülkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(4\text{-X}–C_6H_4SO_2)_2NH \cdot B$ mit X/B = F/Pyridin-N-oxid, Cl/Dimethylformamid bzw. Br/1,3-Dimethylharnstoff [3]. Herausstechende Merkmale der Strukturen sind a) lamellare Schichten, in denen innere polare Lamellen aus B-Molekülen und $(SO_2)_2NH$-Gruppen von den seitlich abstehenden Arylringen der *gefalteten* $(ArSO_2)_2NH$-Bausteine umhüllt sind, b) eine Fülle unterschiedlicher supramolekularer Synthone [4], sowohl mit schichtbildender Wirkung im Inneren der Lamellen als auch mit schichtverknüpfender Funktion in den interlamellaren Bereichen, und c) eine Differenzierung der halogengestützten Synthone in Abhängigkeit von der Natur des Halogenatoms (X = F: nur C–H···F, X = Cl oder Br: C–H···X und X···X). Im folgenden berichten wir über zwei andersgeartete Addukte von Di(arensulfonyl)aminen mit Sauerstoffbasen, wobei die Zusammensetzung nicht der genannten (1:1)-Stöchiometrie entspricht, die Aminkomponenten in der *gestreckten* Form vorliegen und der lamellare Charakter der Molekülpackungen folgerichtig verlorengeht. Im einzelnen handelt es sich um einen (2:1)-Komplex von Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin mit Tetramethylharnstoff und ein (2:1:1)-Heterosolvat von Di(4-chlorbenzolsulfonyl)amin mit Dimethylsulfoxid und Nitromethan, in Kurzschreibweise

 © 2002 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

$[(DFBSA)_2 \cdot TMU]$ (**1**) bzw. $[(DCBSA)_2 \cdot Me_2SO] \cdot MeNO_2$ (**2**).

2. Die Substanzen: Bildung, asymmetrische Einheiten und konventionelle Wasserstoffbrücken

Beide Assoziate gelangten auf unsystematische Weise in unsere Hände. Der (2:1)-Komplex **1** kristallisierte aus einer Dichlormethan-Lösung, in welcher die Komponenten im Stoffmengenverhältnis 1:1 enthalten waren, während mehrere andere Di(arensulfonyl)amine unter diesen Bedingungen die anivisierten (1:1)-Komplexe $(ArSO_2)_2NH \cdot TMU$ ergaben [5]. Das gleiche Ausnahmeverhalten des DFBSA-Bausteins wurde in der Reihe entsprechender Dimethylsulfoxid-Addukte beobachtet, die Struktur von $[(DFBSA)_2 \cdot Me_2SO]$ (**3**) ist veröffentlicht [6]. Die Bildung des ternären Komplexes **2** war ein reines Zufallsergebnis. Im Rahmen von Untersuchungen über Molekülkomplexe von Di(organosulfonyl)aminen mit Kronenethern [7] hatten wir unter anderem ein ternäres Addukt der Zusammensetzung $18C6 \cdot 2\ Me_2SO \cdot 2$ DFBSA (**4**) isoliert, in welchem 18-Krone-6 auf jeder Seite des Makrocyclus über schwache Wasserstoffbrücken des Typs C–H···O(Krone) ein Dimethylsulfoxid-Molekül anlagert und jedes Me_2SO mittels konventioneller (N–H···O=S)-Brücken ein Molekül Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin bindet [8]. Die Substanz kristallisierte mit 64 % Ausbeute, als eine Lösung der stöchiometrisch eingewogenen Komponenten in Nitromethan langsam bei Raumtemperatur eingeengt wurde. Beim Versuch, das Cokristallisationsexperiment unter den gleichen Bedingungen auf Di(4-chlorbenzolsulfonyl)amin zu übertragen, entstand überraschenderweise nicht ein isolierbarer Kronenether-Komplex, sondern das Heterosolvat **2**. Es liegt nahe, die selektive, den Kronenether vom Kristallisationsprozeß ausschließende Bildung dieser Phase mit dem bekannten Umstand in Zusammenhang zu bringen, daß X–C-Gruppen mit X = Cl, Br, I entschieden stärker als F–C-Funktionen dazu neigen, in supramolekulare Synthone der Art X···O und X···X einzutreten.

Im Gegensatz zum labilen Heterosolvat **2** ist der binäre Komplex **1** bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unbegrenzt lagerfähig. Beide wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur charakterisiert. **1** kristallisierte monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$, **2** triklin in $P\bar{1}$, jeweils mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1 und 2). Die gestreckten aromatischen Komponenten bilden V-förmige Dimere, die durch

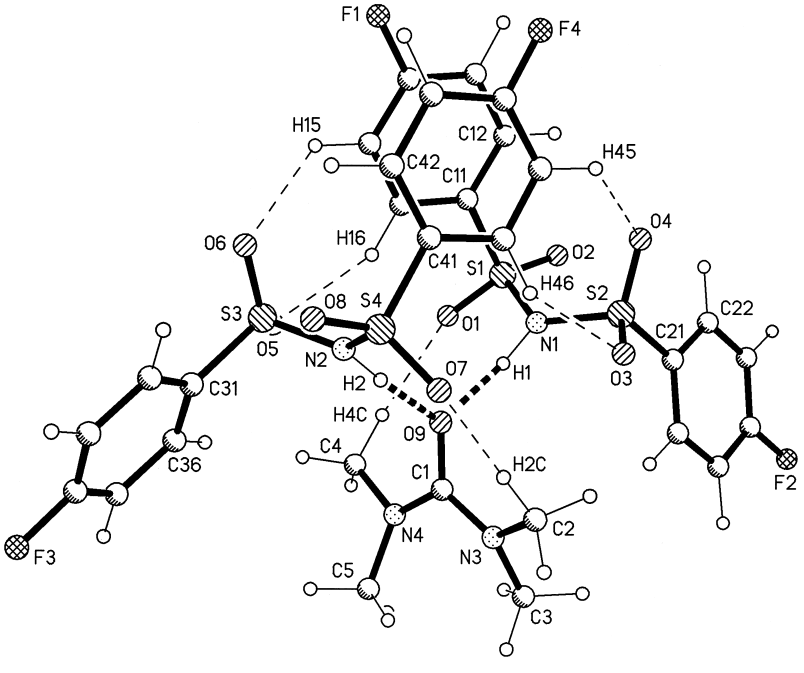

Abb. 1. Asymmetrische Einheit von **1** (willkürliche Atomradien; starke H-Brücken dick, schwache dünn gestrichelt).

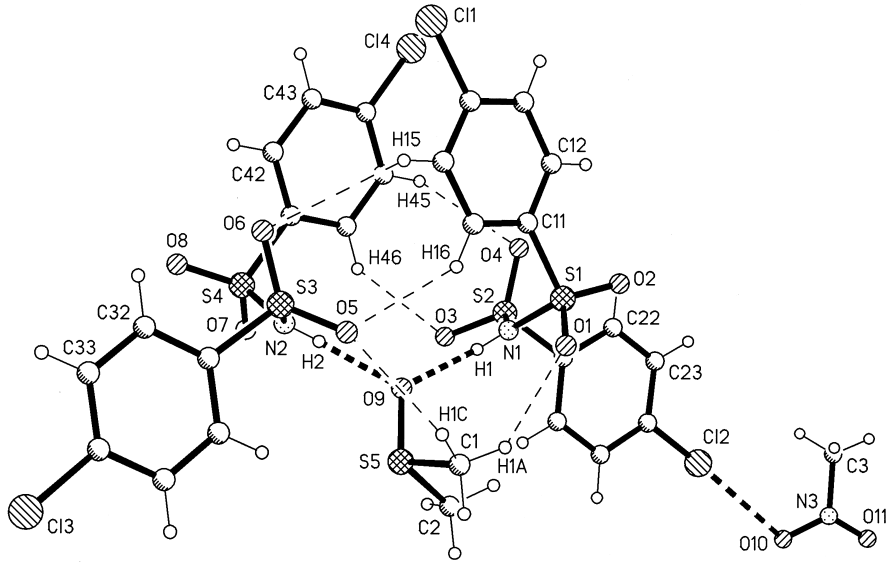

Abb. 2. Asymmetrische Einheit von **2** (willkürliche Atomradien; starke H-Brücken und Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkung dick, schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

$\pi-\pi$-Wechselwirkung zweier Arylringe an der V-Spitze und durch vier intermolekulare schwache Wasserstoffbrücken des Typs $C_{Ar}-H\cdots O{=}S$ stabilisiert werden. Zwischen den Schenkeln des V befindet sich das TMU- bzw. das Me_2SO-Molekül und ist dort über zwei konventionelle Wasserstoffbrücken $N-H\cdots O{=}C/O{=}S$ sowie zwei schwache „Rückbindungen" der Art $C_{Me}-H\cdots O{=}S$ verankert. Die Akzeptoren O(9) der starken H-Brücken erreichen in sehr guter Näherung eine trigonalplanare Umgebung (s. Fußnote zu Tab. 1). Die gesamte Formeleinheit von **1** und die Einheit von **2** mit Ausnahme der S-Methylgruppen und des $MeNO_2$-Moleküls haben zweizählige Pseudosymmetrie, wobei die Drehachse durch C(1)–O(9) bzw. S(5)–O(9) verläuft. Eine völlig analoge Topologie haben wir vor längerer Zeit für das monoklin in *C*2/*c* kristallisierende Addukt **3** beschrieben [6]; allerdings wurden, der damaligen Interessenlage entsprechend, weder schwache H-Brücken noch andere spezifische Aspekte der Molekülpackung im einzelnen gewürdigt. In der Formeleinheit von **2** ist das zusätzliche $MeNO_2$-Molekül über eine attraktive $(Cl\cdots O)$-Wechselwirkung an ein Schenkelende des V gebunden. Die geometrischen Parameter der starken H-Brücken sind in Tab. 1 angegeben; auf die schwachen H-Brücken und die $(Cl\cdots O)$-Wechselwirkung wird in Abschnitt 3 eingegangen.

In Tab. 2 finden sich ausgewählte intramolekulare Strukturdaten der Disulfonylamin-Komponenten. Alle Bindungslängen und -winkel dieser Moleküle fallen in normale Bereiche [2, 9]. Die *ipso*-Kohlenstoffatome der Arylringe sind auf unterschiedlichen Seiten der NS_2-Ebene angeordnet, entsprechend einer gestreckten Konformation mit annähernder C_2-Symmetrie des $(CSO_2)_2N$-Gerüsts (Kriterien: gleiche Vorzeichen für C–S–N–S′, antiperiplanare Torsion $C-S\cdots S'-C'$). Im Einklang mit der erwähnten zweizähligen Symmetrie der Formeleinheiten enthält jede von ihnen zwei homochirale $(ArSO_2)_2NH$-Bausteine. Die geringfügige Abweichung der einzelnen Aminmoleküle von idealer C_2-Symmetrie wird durch $\Delta\tau_{SN} < 8°$ quantifiziert ($\Delta\tau_{SN}$ = mittlere Differenz zwischen absoluten Rotationsbeträgen um die S–N-Bindungen). Wegen der bekannten Rotationshinde-

Tab. 1. Konventionelle Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1** und **2** (Angaben in pm oder °).

Nr.	D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
1[a]	N(1)–H(1)···O(9)	82(2)	195(2)	275,8(2)	174(2)
	N(2)–H(2)···O(9)	81(2)	194(3)	275,4(2)	176(2)
2[b]	N(1)–H(1)···O(9)	81(2)	191(2)	270,7(3)	172(3)
	N(2)–H(2)···O(9)	80(2)	199(2)	278,6(3)	178(3)

[a] H(1)···O(9)–C(1) 122(1), H(2)···O(9)–C(1) 128(1), H(1)···O(9)···H(2) 110(1)°, Winkelsumme an O(9): 360°; [b] H(1)···O(9)–S(5) 123(1), H(2)···O(9)–S(5) 108(1), H(1)···O(9)···H(2) 128(1)°, Winkelsumme an O(9): 359°.

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten der $(ArSO_2)_2NH$-Moleküle in **1** und **2** (Angaben in pm oder °).

Parameter	**1**	**2**	Parameter	**1**	**2**
S(1)–N(1)	165,5(2)	165,0(2)	S(3)–N(2)	165,3(2)	165,1(2)
S(2)–N(1)	164,4(2)	164,0(2)	S(4)–N(2)	165,6(2)	164,9(2)
S(1)–N(1)–S(2)	124,8(1)	125,1(1)	S(3)–N(2)–S(4)	125,7(1)	125,7(1)
H(1)–N(1)–S(1)	118(2)	118(2)	H(2)–N(2)–S(3)	118(2)	116(2)
H(1)–N(1)–S(2)	117(2)	116(2)	H(2)–N(2)–S(4)	116(2)	114(2)
O(1)–S(1)–N(1)–S(2)	158,4(1)	–158,5(2)	O(5)–S(3)–N(2)–S(4)	158,6(1)	–157,7(2)
O(2)–S(1)–N(1)–S(2)	29,1(2)	–28,7(2)	O(6)–S(3)–N(2)–S(4)	29,2(2)	–27,9(2)
C(11)–S(1)–N(1)–S(2)	–87,4(1)	87,1(2)	C(31)–S(3)–N(2)–S(4)	–87,4(1)	89,3(2)
O(3)–S(2)–N(1)–S(1)	164,5(1)	–165,7(2)	O(7)–S(4)–N(2)–S(3)	160,8(1)	–162,6(2)
O(4)–S(2)–N(1)–S(1)	35,4(2)	–36,9(2)	O(8)–S(4)–N(2)–S(3)	31,4(2)	–32,9(2)
C(21)–S(2)–N(1)–S(1)	–80,9(1)	79,8(2)	C(41)–S(4)–N(2)–S(3)	–84,9(1)	84,1(2)
$\Delta\tau_{SN}$	6,3	7,6	$\Delta\tau_{SN}$	2,3	5,6
C(11)–S(1)···S(2)–C(21)	–155,2(1)	153,9(1)	C(31)–S(3)···S(4)–C(41)	–158,4(1)	160,9(1)
O(2)–S(1)–C(11)–C(12)	–16,2(2)	9,4(3)	O(6)–S(3)–C(31)–C(32)	–29,5(2)	1,4(3)
O(4)–S(2)–C(21)–C(22)	–14,2(2)	5,6(3)	O(8)–S(4)–C(41)–C(42)	–17,6(2)	13,2(3)
φ(Aryl/Aryl)	29,4	12,6	φ(Aryl/Aryl)	46,5	14,4

rung in $(CSO_2)_2N$-Gruppen [2a] weist jede Sulfonylgruppe eine antiperiplanare und eine synclinale S=O-Bindung mit $|O-S-N-S'| = 158-168°$ bzw. 30–37° auf; in den Abbildungen und Tabellen sind die O(ap)-Atome einheitlich mit ungeraden, die O(sc)-Atome mit geraden Nummern bezeichnet. In der Regel orientieren sich in Di(arensulfonyl)-aminen die Ebenen der Arylringe ekliptisch zur benachbarten S=O(sc)-Bindung, so daß kleine Interplanarwinkel φ(Aryl/Aryl) resultieren [2]. In Struktzur **2** ist dieses Merkmal sehr gut ausgeprägt, während im Fall **1** größere, offenbar pakkungsbedingte Abweichungen auftreten (s. Torsionen O–S–C–C in Tab. 2; die absolute Summe dieser Torsionspaare ist ungefähr gleich dem Interplanarwinkel φ).

Im TMU-Molekül von **1** wird die sterisch erzwungene und für reines TMU gut bekannte [10] Pyramidalisierung der NC_3-Gruppen beobachtet. Allerdings ist die Pyramidenhöhe im komplexierten Molekül deutlich geringer als im Falle des reinen kristallinen Tetramethylharnstoffs [**1**: 10,3(2) und 10,4(2) pm; TMU: zweimal 20,1(1) pm]; die Basisflächen der Pyramiden sind in der komplexierten Spezies um 45,8(1)° gegeneinander verdreht. Unter dem Einfluß der zwei starken Wasserstoffbrücken wird die $C(sp^2)$=O-Bindung von 122,6(2) pm in kristallinem TMU auf 126,8(2) pm in **1** gedehnt, womit eine kompensierende Verkürzung der $C(sp^2)$–N-Bindungen einhergeht [reines TMU: zweimal 137,1(1) pm; **1**: C(1)–N(3) 135,5(2) C(1)–N(4) 134,6(2) pm]. In **2** und im strukturell verwandten Komplex **3** wurde die S=O-Bindungslänge des Me_2SO-Moleküls zu jeweils 153,7(2) pm ermittelt, während im Komplex **4**, wo die Sulfoxidfunktion statt zweier nur eine starke H-Brücke akzeptiert, die entsprechende Bindung auf 151,9(1) pm verkürzt ist. Ein zuverlässiger Vergleich mit reinem kristallinen Dimethylsulfoxid ist nicht möglich; zwei ältere Strukturbestimmungen ergaben die inkonsistenten Werte d(S=O) = 147,1(8) pm [11a] und 153,1(5) pm [11b], von denen der erstgenannte der plausiblere zu sein scheint. Für das $MeNO_2$-Molekül in **2** ließen sich wegen erheblicher Thermalbewegung keine genauen Werte der Bindungslängen und -winkel ermitteln.

3. Die Molekülpackungen

3.1. Überblick und Vorbemerkungen

Die hier zu erörternden Molekülpackungen sind bei weitem nicht so übersichtlich strukturiert wie die der eingangs genannten lamellaren (1:1)-Komplexe. Der scheinbare Molekül-Wirrwarr läßt sich jedoch auf pragmatische Weise entschlüsseln, indem man die dreidimensional verflochtenen Aggregate in äquivalente schichtförmige Segmente zerlegt, mit der Maßgabe, daß die Schichten aus vollständigen Formeleinheiten bestehen und nach Art und Zahl ein Maximum an supramolekularen Synthonen enthalten. Tatsächlich bleibt nach Abschluß dieser Prozedur nur ein kleiner Restbe-

stand von Synthonen übrig, die als Quervernetzung zwischen äquivalenten Schichten zu interpretieren sind. Im Gegensatz zu den lamellaren Komplexen sind in **1** und **2** die C_{Ar}–S-Bindungen und die Ringebenen nicht senkrecht, sondern annähernd parallel zur mittleren Schichtebene orientiert; das ergibt sich unmittelbar aus den gestreckten Molekülkonformationen und kommt der Realisierung dichter Packungen entgegen.

Durch sorgfältige Inspektion der Packungen wurden die folgenden supramolekularen Synthone identifiziert (Komponenten von Dreizentren-Wasserstoffbrücken einzeln gezählt): a) In **1** und **2** je zwei konventionelle Wasserstoffbrücken N–H···O [12]; b) in **1** vierzehn und in **2** elf schwache Wasserstoffbrücken der prototypischen Art C–H···O [13]; c) in **1** drei enge Kontakte des Typs C–H···F [14] mit Wasserstoffbrücken-Geometrie; d) in **2** sieben schwache H-Brücken des Typs C–H···Cl [15]; e) in **2** zwei Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkungen Cl···O [16] und eine Chlor-Chlor-Wechselwirkung Cl···Cl [17]; f) in **1** und **2** je eine Triade gestapelter Arylringe mit zwei π–π-Wechselwirkungen des „*face-to-face*"-Typs [18]. Demnach beruht die Kohäsion der ungeladenen Moleküle in Struktur **1** (Struktur **2**) auf 21 (25) individuellen Synthonen aus vier (sechs) unterschiedlichen Gattungen. Da den O/Hal-Zentren ein großer Überschuß an C–H-Donoren gegenübersteht (**1**: C–H/A ≈ 2,3; **2**: C–H/A ≈ 1,8), akzeptieren viele der ersteren zwei oder sogar drei schwache H-Brücken. Bemerkenswert ist außerdem, daß in **1** nur drei, in **2** hingegen sieben (C–H···Hal)-Sequenzen mit eindeutiger Wasserstoffbrücken-Geometrie auftreten. Dieser Befund harmoniert mit dem statistisch belegten, wenn auch der Intuition zuwiderlaufenden Umstand, daß F–C-Gruppen wesentlich schlechtere Akzeptoren darstellen [14, 20] als Cl–C-Gruppen [15].

Vorbemerkungen:

1. Als Vergleichsgrundlage für die im folgenden tabellierten Längen nichtkovalenter Bindungen schicken wir die entsprechenden Van-der-Waals-Radiensummen d_W nach Bondi [19a]/Emsley [19b] voraus (in pm): H···O 272/260, H···F 267/255, H···Cl 295/301, Cl···O 327/321, Cl···Cl 350/362. Es sei daran erinnert, daß diese (nicht einmal selbstkonsistenten) Parameter keine exklusiven Obergrenzen für elektrostatisch bedingte Anziehungswechselwirkungen darstellen.
2. Bei den Packungsdiskussionen werden die verschiedenen Arylringe nach der Nummer ihres Halogensubstituenten mit R1, R2, R3 oder R4 bezeichnet.

3.2. Molekülpackung von [(DFBSA)$_2$·TMU]

In Tab. 3 sind alle schwachen Wasserstoffbrücken, die im Kristall von **1** identifiziert wurden, mit fortlaufender Numerierung zusammengestellt. Die ersten sechs, naturgemäß alle zu O=S-Akzeptoren gerichtet, befinden sich zusammen mit den zwei konventionellen H-Brücken im Inneren der V-förmigen Formeleinheit (Abb. 1). Bemerkenswert sind die verhältnismäßig kurzen Kontakte Nr. 5 und 6, die von induktiv aktivierten [21] Methyldonoren des TMU-Moleküls ausgehen und sich von den stärker gewinkelten (C_{Ar}–H···O)-Wechselwirkungen Nr. 1 bis 4 durch annähernde Linearität abheben.

Als nächstes sind eine ebenfalls kurze, aber deutlich geknickte (C_{Me}–H···O)-Wechselwirkung und die Äste einer Dreizentrenbrücke des Typs

Tab. 3. Schwache Wasserstoffbrücken in der Struktur von **1** (Angaben in pm oder °, C–H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert).

Nr.	D–H···A[a]	H···A	D···A	D–H···A
1	C(15)–H(15)···O(6)	267	349,5(3)	133
2	C(16)–H(16)···O(5)	231	328,1(3)	148
3	C(45)–H(45)···O(4)	263	344,3(3)	132
4	C(46)–H(46)···O(3)	238	333,6(3)	147
5	C(2)–H(2C)···O(7)	237	343,6(3)	171
6	C(4)–H(4C)···O(1)	238	344,8(3)	168
7	C(5)–H(5A)···O(8^{i})	242	336,6(3)	146
8	C(43)–H(43)···O(1^{ii})[b]	252	340,0(3)	138
9	C(43)–H(43)···O(2^{ii})[b]	267	352,2(3)	136
10	C(3)–H(3A)···O(2^{iii})	262	351,6(3)	140
11	C(13)–H(13)···O(7^{iv})	266	339,5(3)	125
12	C(2)–H(2B)···F(4^{v})	260	333,7(3)	125
13	C(36)–H(36)···O(6^{vi})	251	332,3(3)	131
14	C(33)–H(33)···F(3^{vii})	247	346,8(3)	152
15	C(5)–H(5B)···F(3^{viii})	267	339,0(3)	124
16	C(23)–H(23)···O(4^{ix})	228	329,9(3)	156
17	C(2)–H(2A)···O(3^{x})	268	362,2(3)	145

[a] Symmetrieoperatoren: (i) x, $y + 1$, z; (ii) x, $y - 1$, z; (iii) x, $-y + 1{,}5$, $z - 0{,}5$; (iv) x, $-y + 0{,}5$, $z + 0{,}5$; (v) x, $-y + 0{,}5$, $z - 0{,}5$; (vi) $-x$, $y + 0{,}5$, $-z + 0{,}5$; (vii) $-x$, $-y$, $-z$; (viii) $-x$, $-y + 1$, $-z$; (ix) $-x + 1$, $y + 0{,}5$, $-z + 1{,}5$; (x) $-x + 1$, $-y + 1$, $-z + 1$; [b] Bestandteile einer Dreizentrenbrücke, Winkelsumme an H(43): 331°.

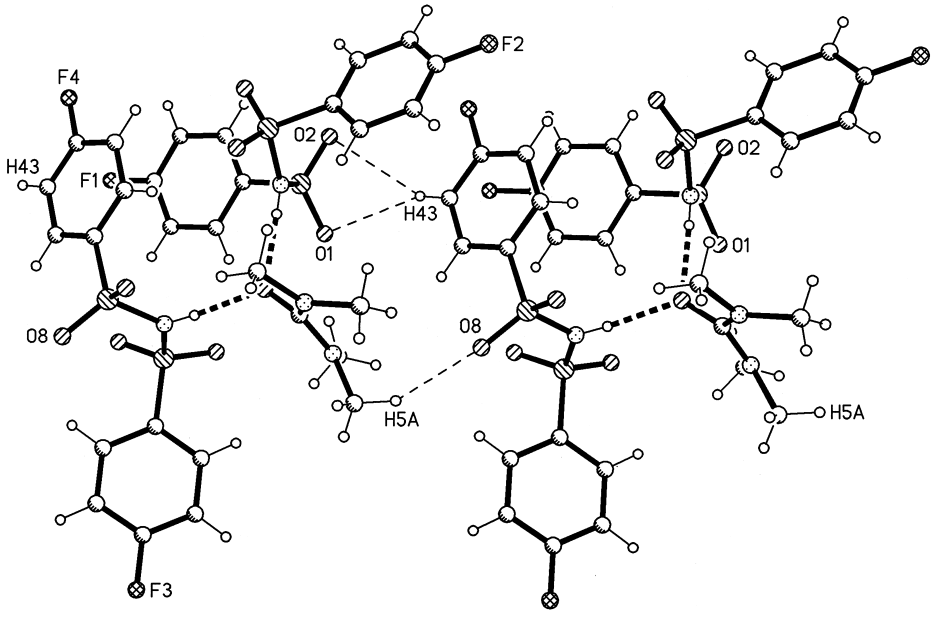

Abb. 3. Ausschnitt aus Struktur **1**: Auf *y*-Translation beruhende Kette von Formeleinheiten (starke H-Brücken dick, kettenerzeugende schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

$C_{Ar}-H(\cdots O)_2$ aufgeführt. Diese Gruppe erzeugt *y*-orientierte Ketten von translatierten Formeleinheiten (Abb. 3), wobei die im V-Motiv gestapelten Arylringe R1 und R4 in einem relativ schmalen Band angeordnet sind, während R2 und R3 in *x*- bzw. *z*-Richtung als isotaktische Seitenarme vom Band abstehen. Die vorhin in Aussicht gestellte Schicht-Substruktur (Abb. 4) erstreckt sich parallel zur *yz*-Ebene und resultiert aus Ketten, die durch *z*-Gleitspiegelung miteinander in Beziehung stehen und von der ($C_{Me}-H\cdots O$)-Brücke Nr. 10, der ($C_{Ar}-H\cdots O$)-Brücke Nr. 11 und dem ($C_{Me}-H\cdots F$)-Kontakt Nr. 12 quervernetzt werden. Zwar sind diese Wechselwirkungen geometrisch nicht besonders prominent, doch schieben sich darüber hinaus die als Seitenarme der Ketten fungierenden R3-Ringe in der Weise unter die von R1/R4 gebildeten V-Spitzen der Nachbarketten, daß Triaden von π-gestapelten Cyclen zustande kommen (Abb. 5 und Tab. 4). Die Interplanarwinkel φ der typisch gegeneinander versetzten Ringe sind kleiner als 20°, für die in Abb. 5 hervorgehobenen Kohlenstoffatome werden drei Abstände $C\cdots R$ zu benachbarten Ringebenen im charakteristischen π-Stapelbereich von 340 bis 360 pm beobachtet, das Ausmaß der Ringversetzung geht aus den Intercentroidabständen d_{IC} hervor. Der Abstand d[F(1)···F(4)] = 347 pm im Dreierstapel (und in der asymmetrischen Einheit) ist der kürzeste Fluor-Fluor-Abstand der gesamten Struktur und liegt deutlich oberhalb der Van-der-Waals-Grenze.

In der endgültigen Packung sind die schichtförmigen Segmente in *x*-Richtung gestapelt, Nachbarschichten stehen über Symmetriezentren und zweizählige Schraubenachsen parallel zu *y* miteinander in Beziehung. Da die Schichten selbst nur durch Translation und Gleitspiegelung erzeugt werden, hat jede von ihnen zwei chemisch unterschiedliche Seiten S1 und S2, so daß bei der Stapelung die Juxtapositionierungen S1/S1 und S2/S2 resultieren. Abb. 6 zeigt drei Schichten im Querschnitt sowie die zwischen ihnen wirkenden schwachen H-Brücken Nr. 13–17. Im Bereich S1/S1 bei $x \approx 0$ finden sich die ($C_{Ar}-H\cdots O$)-Brücke Nr. 13, der geometrisch sehr gut ausgebildete ($C_{Ar}-H\cdots F$)-Kontakt Nr. 14 und die weniger prominente ($C_{Me}-H\cdots F$)-Wechselwirkung Nr. 15, im Bereich S2/S2 bei $x \approx 0{,}5$ die auffallend kurze und großwinklige ($C_{Ar}-H\cdots O$)-Brücke Nr. 16 und der verhältnismäßig lange ($C_{Me}-H\cdots O$)-Kontakt Nr. 17. Durch die Schichtstapelung werden keine zusätzlichen $\pi-\pi$-Wechselwirkungen zwischen Arylringen hervorgerufen.

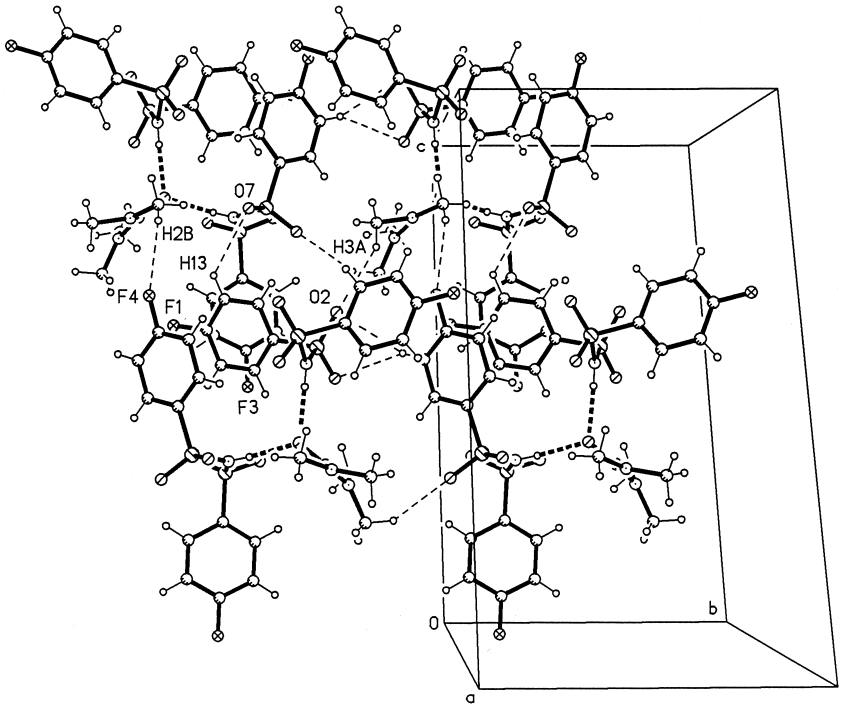

Abb. 4. Ausschnitt aus Struktur **1**: Durch *z*-Gleitspiegelung transformierte Ketten bilden eine Schicht parallel zur *yz*-Ebene (starke H-Brükken dick, ketten- und schichterzeugende schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

3.3. Molekülpackung von [(DCBSA)$_2$·Me$_2$SO]·MeNO$_2$

Im Gegensatz zur Struktur **1**, wo die Fluorsubstituenten nur marginal als Akzeptoren einiger (C–H···F)-Kontakte in Erscheinung treten, übernehmen in der Packung von **2** die Chloratome wegen ihrer stärker entwickelten Fähigkeit, supramolekulare Synthone zu erzeugen, eine deutlich markantere Rolle. Zwei bilden einen Interhalogenkontakt, die beiden anderen je eine Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkung, und außerdem sind alle in schwache Wasserstoffbrücken des Typs C–H···Cl eingebunden. Tab. 5 enthält sämtliche schwachen H-Brücken, die in der Struktur identifiziert wurden, Tab. 6 den (Cl···Cl)-Kontakt und die (Cl···O)-Wechselwirkungen. Die (C–H···O=S)-Brücken Nr. 1 bis 6 befinden sich im Inneren der asymmetrischen Einheit (Abb. 2) und erzeugen gemeinsam mit den starken Wasserstoffbrücken ein ähnliches Netzwerk, wie es im Assoziat **1** auftritt; der einzige Unterschied von Belang besteht darin, daß in **2** eine der beiden (C_{Me}–H···O)-Bindungen wegen der asymmetrischen Orientierung der Methylgruppen nicht zum Akzeptor O(7), sondern zum näher liegenden Atom

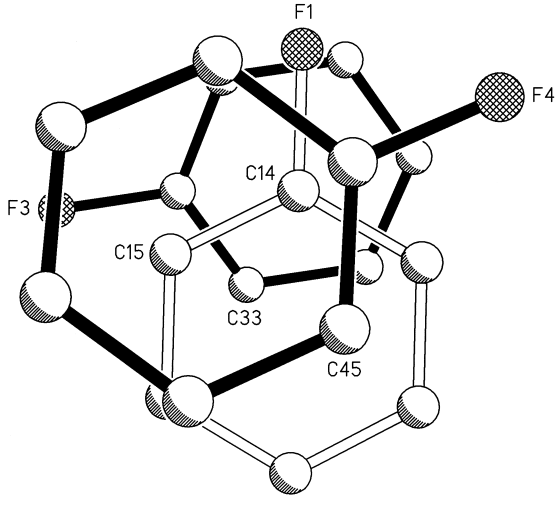

Abb. 5. Detailausschnitt aus Abb. 4: Triade von Arylringen mit π–π-Wechselwirkungen (ohne H-Atome).

O(5) geknüpft wird. Wie aus den Symmetrieoperatoren hervorgeht, sind mit einer Ausnahme die zwischen Formeleinheiten wirkenden Bindungen um Symmetriezentren gruppiert, so daß energetisch günstige homodrome Ringmotive mit anti-

Tab. 4. Topologie der $\pi-\pi$-Stapelung in Struktur **1** (Angaben in pm oder °, Erläuterungen im Text).

φ(R4/R1)	12,5	C(45)···R1	358
φ(R1/R3)	17,5	C(15)···R4	353
d_{IC}(R4/R1)	376	C(14)···R3	344
d_{IC}(R1/R3)	390	C(33)···R1	379

paralleler Ausrichtung der Bindungsdipole resultieren.

Abb. 7 zeigt eine schichtförmige Teilstruktur, die aus vollständigen Formeleinheiten aufgebaut ist und nahezu alle supramolekularen Synthone umfaßt. Im unteren Teil des Bildes erkennt man eine Kette von $[(DCBSA)_2 \cdot Me_2SO]$-Einheiten, in welcher die starken H-Brücken, zwölf der achtzehn schwachen H-Brücken, die Chlor-Chlor- und eine von zwei Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkungen enthalten sind. Die Ketten verlaufen parallel zur Flächendiagonalen [101] und pflanzen sich über zwei unabhängige Arten von Symmetriezentren in der Weise fort, daß alternierend für die Atompaare Cl(4)/O(2) und Cl(1)/Cl(3) topologische Komplementarität erreicht wird. Die geometrischen Merkmale des Chlor-Sauerstoff-Kontakts, $R = d/d_W \approx 0{,}95$, $\theta_1 = 168°$ und $\theta_2 = 149°$, weisen diese Wechselwirkung eindeutig als anziehend aus [16a]. Höchstwahrscheinlich gilt das gleiche auch für den Chlor-Chlor-Kontakt. Er gehört mit $R = d/d_W \approx 0{,}99$, $\theta_1 = 161°$ und $\theta_2 = 102°$ zum sogenannten Typ II (idealtypisch: $\theta_1 = 180°$, $\theta_2 = 90°$), der nach statistischer Evidenz [17] bindenden Charakter besitzt und vermutlich auf polarisationsbedingter Anziehung gemäß $Cl^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$ basiert. Eine ($C_{Ar}-H\cdots O$)- und mehrere ($C_{Ar}-H\cdots Cl$)-Brücken, überwiegend unter zentrosymmetrischer Verdoppelung, unterstützen den Zusammenhalt der Kette. Die Brücken Nr. 7 bis 10 begleiten den Chlor-Sauerstoff-Kontakt (Abb. 8), Nr. 11 befindet sich in der Nähe des Chlor-Chlor-Kontakts (Abb. 9), Nr. 12 verknüpft jedes Kettenglied mit einem übernächsten, durch Translation generierten Glied, wie es in den Abb. 8 und 9 durch entsprechende Akzeptor- bzw. Donorfragmente angedeutet ist und an Hand von Abb. 7 überprüft werden kann.

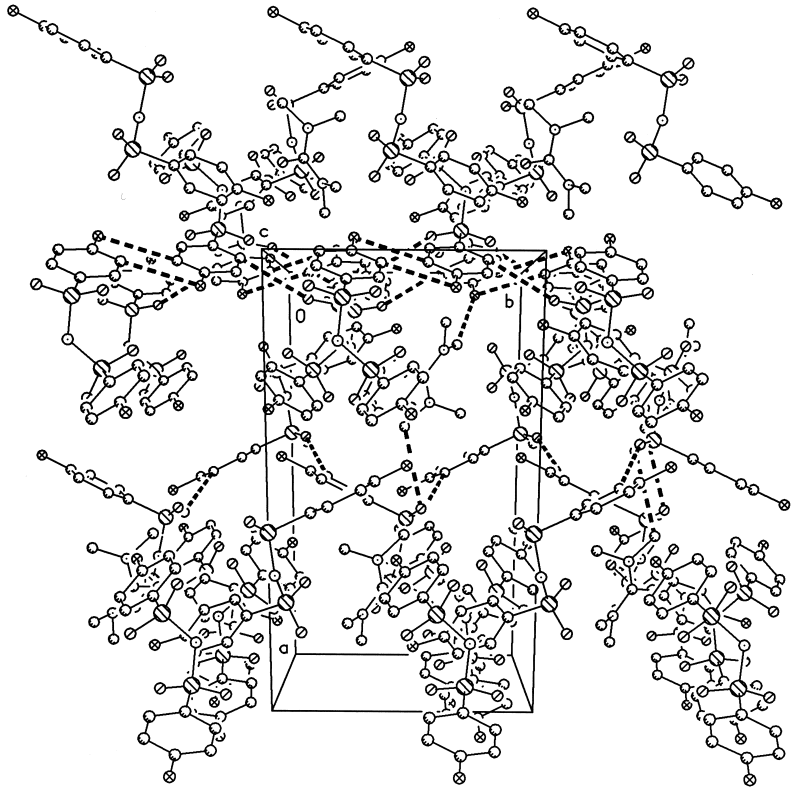

Abb. 6. Molekülpackung von **1**: Querschnitt durch drei Schichten von Formeleinheiten (ohne H-Atome, schichtverknüpfende schwache H-Brücken dick gestrichelt).

Tab. 5. Schwache Wasserstoffbrücken in der Struktur von **2** (Angaben in pm oder °, C–H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert).

Nr.	D–H···A[a]	H···A	D···A	D–H···A
1	C(15)–H(15)···O(6)	289	378,1(3)	140
2	C(16)–H(16)···O(5)	264	356,6(3)	143
3	C(45)–H(45)···O(4)	247	340,4(3)	144
4	C(46)–H(46)···O(3)	260	351,6(3)	143
5	C(1)–H(1A)···O(1)	230	321,5(4)	142
6	C(1)–H(1C)···O(5)[b]	256	345,7(4)	140
7	C(13)–H(13)···O(4^{i})	237	341,6(3)	162
8	C(12)–H(12)···Cl(4^{i})	283	389,9(3)	170
9	C(22)–H(22)···Cl(4^{i})[b]	298	385,0(3)	138
10	C(22)–H(22)···Cl(1^{i})[b]	299	372,1(3)	126
11	C(33)–H(33)···Cl(1^{ii})	292	385,7(3)	146
12	C(23)–H(23)···Cl(3^{iii})	278	380,8(3)	159
13	C(3)–H(3A)···O(11^{iv})	272	361,4(6)	140
14	C(35)–H(35)···O(11^{v})	245	329,4(5)	134
15	C(1)–H(1B)···O(10^{v})	256	329,4(4)	124
16	C(2)–H(2B)···Cl(2^{v})	285	393,1(3)	175
17	C(1)–H(1C)···O(5^{vi})[b]	260	350,0(4)	140
18	C(43)–H(43)···Cl(4^{vii})	286	369,1(3)	134

[a] Symmetrieoperatoren: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $x+1, y, z+1$; (iv) $-x+3, -y+2, -z+2$; (v) $-x+2, -y+2, -z+1$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $-x, -y+1, -z+2$; [b] Bestandteile von Dreizentrenbrücken; Winkelsumme an H(1C): 348°, an H(22): 343°.

An zwei weiteren Arten unabhängiger Symmetriezentren werden die flachen Ketten in der Weise transformiert, daß sie sich „koplanar" in Schichten parallel zur Fläche ($\bar{1}21$) ordnen, wobei die Nitromethan-Moleküle als zentrosymmetrische Dimere im Zwischenbereich eingelagert werden (Abb. 7; die Orientierung der Schichten relativ zur triklinen Zelle geht aus Abb. 10 hervor). Nach aller Evidenz spielt der $(MeNO_2)_2$-Baustein bei der Ketten-Quervernetzung die Hauptrolle, indem er von Bindungszentren an den Kettenrändern zwei Paare schwacher Wasserstoffbrücken und ein Paar (Cl···O)-Kontakte akzeptiert. Bedauerlicherweise wurde die quantitative Charakterisierung dieser Wechselwirkungen durch die erhebliche Thermalbewegung des $MeNO_2$-Moleküls und die mangelhafte Auflösung der zugehörigen Methylgruppe beeinträchtigt, die tabellierten Daten beziehen jedoch ein hinreichendes Maß an Plausibilität aus der auffällig komplementären Anordnung der $MeNO_2$-Moleküle untereinander und zu den implizierten Bindungszentren der Kettenränder. Als schwache Wasserstoffbrücken sind die folgenden Sequenzen in Tab. 5 aufgenommen und in Abb. 7 eingezeichnet: Eine Brücke innerhalb des $(MeNO_2)_2$-Dimers (Nr. 13), eine (C_{Ar}–H···O)- und eine (C_{Me}–H···O)-Brücke vom Kettenrand zu den Akzeptoratomen der Nitrogruppe [Nr. 14 und 15; man beachte die identischen (C···O)-Abstände!], schließlich eine zuverlässig gesicherte direkte (C_{Me}–H···Cl)-Wechselwirkung zwischen den Rändern benachbarter Ketten (Nr. 16). Der Kontakt Cl(2)···O(10) fügt sich mit $R = d/d_W \approx 0{,}97$, $\theta_1 = 177°$ und $\theta_2 = 116°$ glatt in den statistischen analysierten Bereich für attraktive ($Cl\cdots O_{Nitro}$)-Bindungen [16b] ein; das gilt auch für den Abstand des Chloratoms von der CNO_2-Ebene (*ca.* 50 pm), die charakteristisch geringe Elevation des Vektors Cl(2)···O(10) über der gleichen Ebene (*ca.* 10°) und den typischen *syn*-Charakter der Torsion Cl(2)···O(10)–N(3)–C(3) ≈ 10°. Überdies ist bemerkenswert, daß O(10) als Bestandteil der (Cl···O)-Wechselwirkung einen deutlich geringeren Auslenkungsparameter aufweist als das andere Sauerstoffatom der Nitrogruppe [$U_{äq}$ = 790 pm² gegenüber 1280 pm² für O(11)].

Vom umfangreichen Repertoire schwacher Wasserstoffbrücken bleiben nach Vollendung der Schicht-Substruktur nur der (C_{Me}–H···O)-Kontakt Nr. 17 und die (C_{Ar}–H···Cl)-Brücke Nr. 18 übrig. Diese verknüpfen, wiederum unter zentrosymmetrischer Verdoppelung, die benachbarten Schichten im endgültigen Stapel (Abb. 10). Außerdem wird die Kohäsion der Schichten dadurch gefördert, daß das in π–π-Wechselwirkung stehende R1/R4-Fragment der asymmetrischen Einheit bei der Stapelung durch einen R2-Ring ergänzt wird, so daß auch in dieser Struktur eine Triade von π-gestapelten Cyclen resultiert (Abb. 11 und Tab. 7).

W–X···Y–Z[a]	d(X···Y)	θ_1(W–X···Y)	θ_2(Z–Y···X)
C(24)–Cl(2)···O(10)–N(3)	315,1(4)	176,6(1)	116,2(3)
C(44)–Cl(4)···O(2^{i})–S(1^{i})	306,9(2)	168,4(1)	149,1(1)
C(14)–Cl(1)···Cl(3^{ii})–C(34^{ii})	350,9(2)	160,6(1)	101,5(1)

Tab. 6. Enge Chlor-Sauerstoff- und Chlor-Chlor-Kontakte in der Struktur von **2** (Angaben in pm oder °).

[a] Symmetrieoperatoren: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

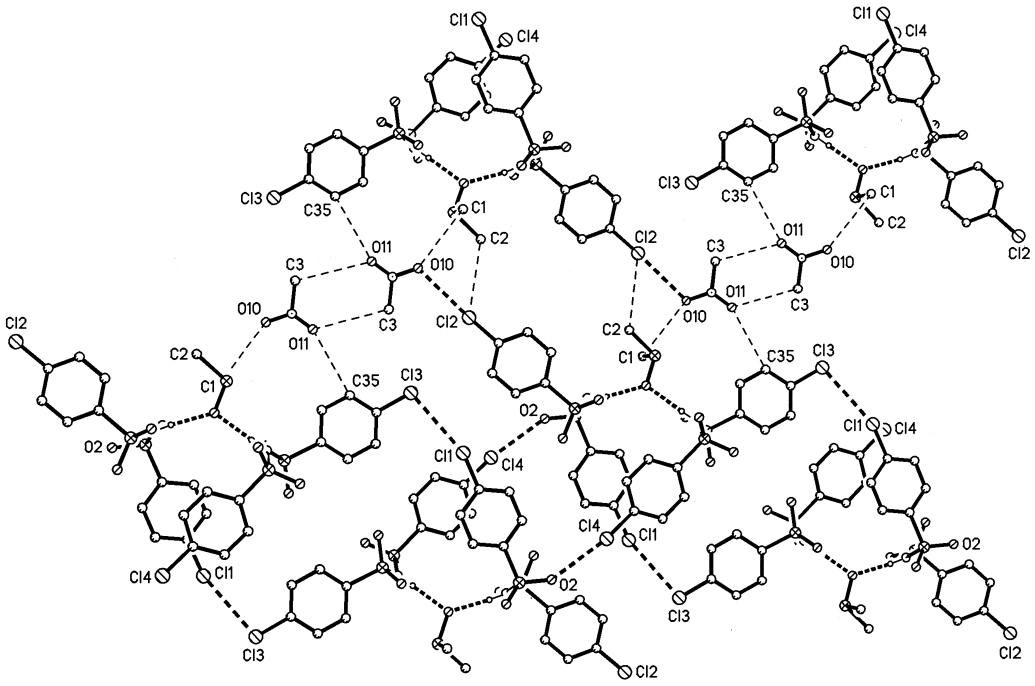

Abb. 7. Ausschnitt aus Struktur **2**: An Symmetriezentren tranformierte Formeleinheiten bilden eine Schicht parallel zur ($\bar{1}21$)-Fläche (ohne H-Atome; starke H-Brücken, Chlor-Chlor- und Chlor-Sauerstoff-Wechselwirkungen dick, ausgewählte schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

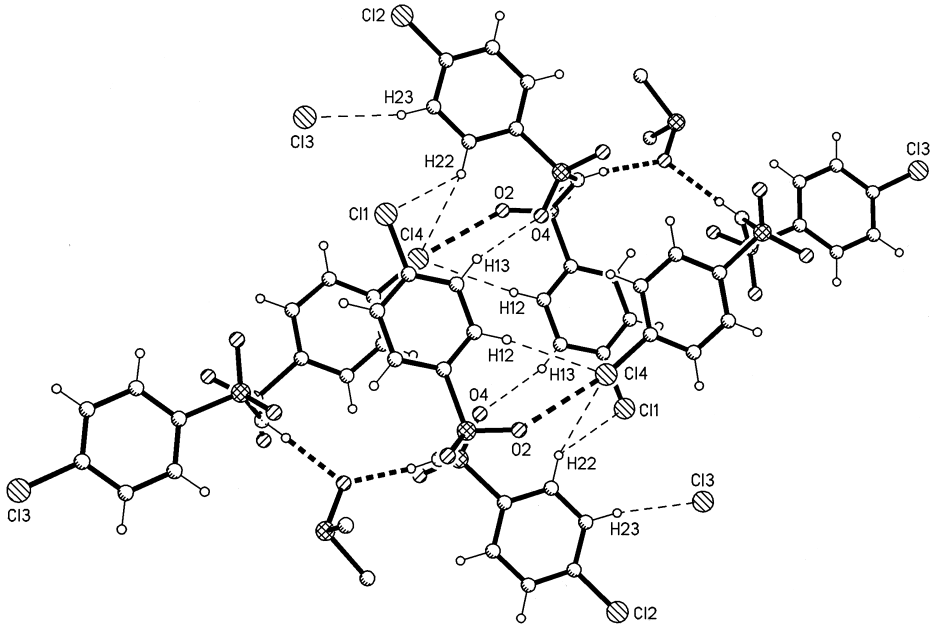

Abb. 8. Detailausschnitt aus Abb. 7 (schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

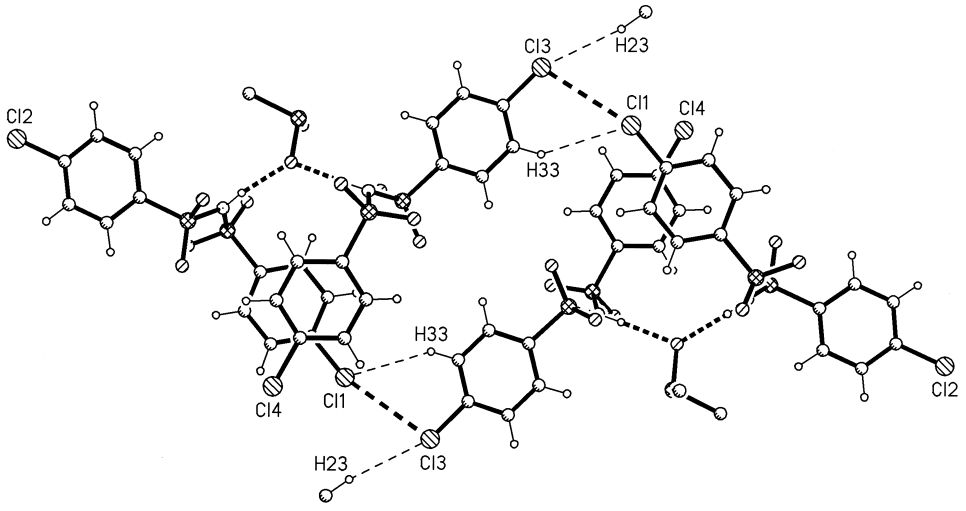

Abb. 9. Detailausschnitt aus Abb. 7 (schwache H-Brücken dünn gestrichelt).

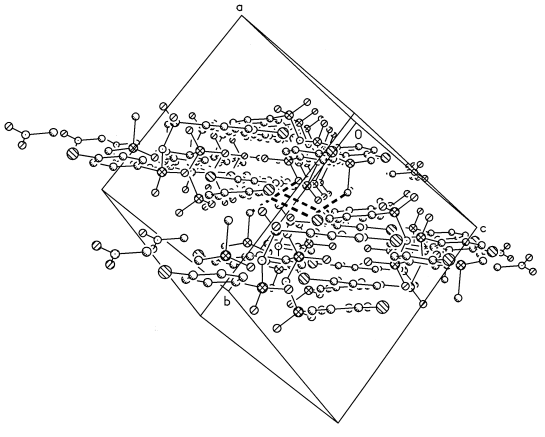

Abb. 10. Molekülpackung von **2**: Querschnitt durch zwei Schichten von Formeleinheiten (ohne H-Atome, schichtverknüpfende schwache H-Brücken dick gestrichelt).

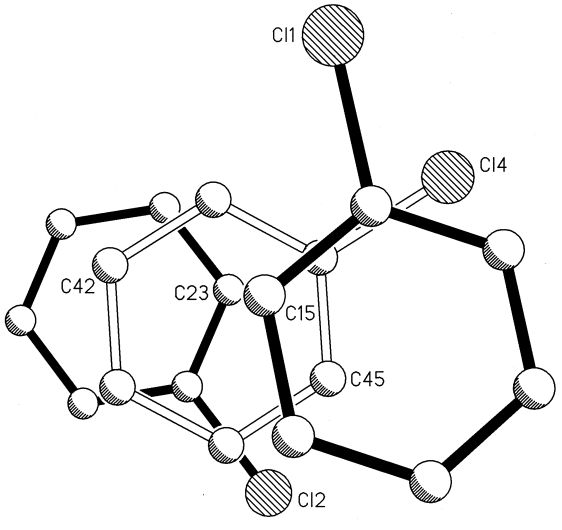

Abb. 11. Detailausschnitt aus Struktur **2**: Triade von Arylringen mit $\pi-\pi$-Wechselwirkungen (ohne H-Atome).

Wie ein Vergleich der Daten zeigt, besteht zwischen den Triaden in **1** und **2** hinsichtlich der Interplanarwinkel φ, der Intercentroidabstände d_{IC} und der Atom-Ring-Abstände C···R kein prinzipieller Unterschied, obwohl das $\pi-\pi$-Synthon im ersten Fall schichtinternen, im zweiten schichtübergreifenden Charakter hat.

Tab. 7. Topologie der $\pi-\pi$-Stapelung in Struktur **2** (Angaben in pm oder °, Erläuterungen im Text).

φ(R1/R4)	9,8	C(15)···R4	360
φ(R4/R2)	8,9	C(45)···R1	361
d_{IC}(R1/R4)	390	C(42)···R2	375
d_{IC}(R4/R2)	389	C(23)···R4	357

4. Experimenteller Teil

4.1. Substanzen und Einkristalle

Für die Darstellung der Di(4-halogenbenzolsulfonyl)amine wurde auf Literaturangaben [22] zurückgegriffen; die Sauerstoffbasen waren Handelsprodukte und kamen wie geliefert zum Einsatz.

[(DFBSA)$_2$·TMU] (**1**)

Eine Suspension von 1,00 g (3,00 mmol) Di(4-fluorbenzolsulfonyl)amin in 20 ml Dichlormethan wurde mit 0,35 g (3,00 mmol) Tetramethylharnstoff versetzt. Nach *ca.* 2 h Rühren bei R.T. war eine klare Lösung entstanden. Diese wurde bis zur bleibenden Trübung mit Petrolether versetzt und einige Tage bei −20 °C zur Kristallisation belassen; Ausbeute 0,80 g (68 % bezogen auf die Aminkomponente). – Farblose Kristalle, Schmp. ab 130 °C, breites Schmelzintervall bis *ca.* 150 °C; Schmp. der reinen Komponenten zum Vergleich: DFBSA 182 °C, TMU −1,2 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3CN): δ = 2,78 (s, 12 H, Me), 6,90–7,38 und 7,60–8,04 (16 H, C_{Ar}–H), 10,75 (s, 2 H, NH). – ^{19}F-NMR (188,3 MHz, CD_3CN, $CFCl_3$ ext.): δ = −104,6. – $C_{29}H_{30}F_4N_4O_9S_4$ (782,8): ber. C 44,49, H 3,86, N 7,16, S 16,38; gef. C 44,75, H 3,97, N 7,15, S 16,82. – *Einkristall* für die Strukturbestimmung: Durch Dampfdiffusion von Petrolether in eine Dichlormethan-Lösung der Substanz.

Tab. 8. Kristallographische Daten für **1** und **2**.

Verbindung	**1**	**2**
Formel	$C_{29}H_{30}F_4N_4O_9S_4$	$C_{27}H_{27}Cl_4N_3O_{11}S_5$
M_r	782,81	871,62
Habitus	farblose Tafel	farbloser Block
Kristallgröße [mm]	0,75 × 0,7 × 0,4	0,6 × 0,45 × 0,45
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten:		
a [pm]	1928,9(5)	1037,1(2)
b [pm]	1006,4(3)	1247,7(3)
c [pm]	1957,3(5)	1550,0(3)
α [°]	90	67,538(10)
β [°]	115,27(2)	84,384(10)
γ [°]	90	80,441(15)
V [nm^3]	3,4360(16)	1,8261(6)
Z	4	2
D_x [g/cm^3]	1,513	1,585
μ [mm^{-1}]	0,36	0,67
F(000)	1616	892
T [°C]	−95	−130
$2\theta_{max}$	50	50
Zahl der Reflexe:		
gemessen	7989	6832
unabhängig	6021	6445
R_{int}	0,017	0,014
Parameter	463	462
Restraints	0	2
wR (F^2, alle Refl.)	0,088	0,100
R (F, > 4σ(F))	0,032	0,039
S	1,03	1,05
max. $\Delta\varrho$ [e nm^{-3}]	326	474

[(DCBSA)$_2$·Me$_2$SO]·MeNO$_2$ (**2**)

In einer Lösung von 0,18 g (0,68 mmol) 18-Krone-6 in 10 ml Nitromethan wurden 0,50 g (1,4 mmol) Di(4-chlorbenzolsulfonyl)amin suspendiert. Nach Zugabe von 0,10 ml (1,4 mmol) Dimethylsulfoxid entstand eine homogene Lösung, aus welcher sich bei langsamem Einengen (R.T.) farblose Kristalle ausschieden. Außerhalb der Mutterlauge findet rasche Zersetzung statt, so daß keine analytischen Daten zu erhalten waren. Der *Einkristall* für die Strukturbestimmung wurde direkt aus der Mutterlauge entnommen und ohne Verzug in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht.

*4.2. Röntgenstrukturbestimmungen**

Zur Bildung der *Einkristalle* s. Abschnitt 4.1; *Kristalldaten* und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tab. 8 aufgeführt.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1**: Nicolet R3, **2**: Stoe STADI-4; jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-Kα-Strahlung gemessen. Gitterkonstanten wurden aus *ca.* 60 Reflexen bis 2θ = 25° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome von NH-Gruppen wurden frei verfeinert, jedoch für **2** mit N–H-Abstandsrestraints, sonstige H-Atome mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen berücksichtigt.

Dank

Die Untersuchungen wurden vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Promotionsstipendium für K. W.) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

* Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-188450 (für **1**) und CCDC-188451 (für **2**) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[1] CLVIII. Mitt.: K.-H. Nagel, M. Näveke, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] a) P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, Acta Crystallogr. Ser. B **52**, 720 (1996); b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2388 (2000).
[3] T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1051 (2002).
[4] G. R. Desiraju, Angew. Chem. **107**, 2541 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 2311 (1995).
[5] T. Hamann, Dissertation, TU Braunschweig (1992).
[6] A. Blaschette, T. Hamann, D. Henschel, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 1945 (1993).
[7] Letzte Veröffentlichung mit Verweisen auf frühere Arbeiten: D. Henschel, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **55b**, 299 (2000).
[8] K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Acta Crystallogr. Ser. C **54**, 1707 (1998).
[9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1987**, S1.
[10] a) Einkristall-Röntgenbeugung bei −73 °C: C. S. Frampton, K. E. B. Parkes, Acta Crystallogr. Ser. C. **52**, 3246 (1996); b) Elektronenbeugung am Gas: L. Fernholt, S. Samdal, R. Seip, J. Mol. Struct. **72**, 217 (1981); c) Ab-initio-Berechnungen: K. Tóth, P. Bopp, M. Peräkylä, T. A. Pakkanen, G. Jancsó, J. Mol. Struct. (Theochem) **312**, 93, (1994).
[11] a) Einkristall-Röntgenbeugung bei −60 °C: M. A. Viswamitra, K. K. Kannan, Nature **209**, 1016 (1966); b) Einkristall-Röntgenbeugung bei 5 °C: R. Thomas, C. B. Shoemaker, K. Eriks, Acta Crystallogr. **21**, 12 (1966).
[12] a) G. A. Jeffrey: An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997); b) T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 50 (2002); Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
[13] G. R. Desiraju, T. Steiner: The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, S. 29–121, Oxford University Press, Oxford (1999).
[14] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. **120**, 8702 (1998).
[15] C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó, New J. Chem. **23**, 145 (1999).
[16] a) J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3108 (1996); b) F. H. Allen, J. P. M. Lommerse, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, Acta Crystallogr. Ser. B **53**, 1006 (1997).
[17] 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.
[18] Lit. 4; dort weitere Hinweise in Fußnote 58.
[19] a) A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, (1964); b) J. Emsley: Die Elemente, Walter de Gruyter, Berlin–New York (1994).
[20] a) J. D. Dunitz, R. Taylor, Chem. Eur. J. **3**, 89 (1997); b) M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **3**, 135 (2000).
[21] Lit. 13, S. 50.
[22] a) A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple, I. Steppuhn, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 912 (1993); b) Lit. 2b sowie die dort angegebenen Verweise.