Polysulfonylamine, CLXX [1]. Wasserstoffbrücken in kristallinen Onium-dimesylamiden: Drei Strukturen mit NH_2-substituierten 1,3,5-Triazinium-Kationen (einschließlich Melaminium)

Polysulfonylamines, CLXX [1]. Hydrogen Bonding in Crystalline Onium Dimesylamides: Three Structures Involving NH_2-Substituted 1,3,5-Triazinium Cations (Including Melaminium)

Karna Wijaya, Oliver Moers, Dagmar Henschel, Armand Blaschette und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, 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. **59b,** 747 – 756 (2004); eingegangen am 14. April 2004

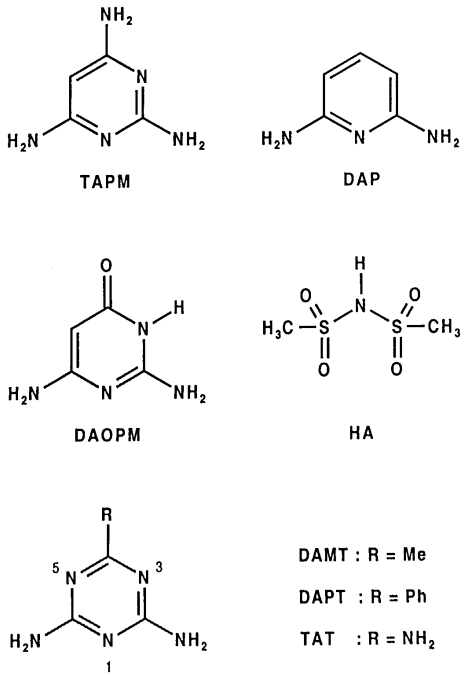
In order to study hydrogen bonding networks and packing arrangements, preparations and low-temperature X-ray structures are reported for three ionic solids of general formula $BH^+(MeSO_2)_2N^-$, where BH^+ is 2,6-diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin-1-ium (compound **1**, tetragonal, space group $P42_1c$, $Z = 8$), 2,4,6-triamino-1,3,5-triazinium or melaminium (**2**, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$), and 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazin-1-ium (**3**, triclinic, $P1$, $Z = 2$). The asymmetric units consist of cation-anion pairs that display in **1** a [DDD:AAA] three-point hydrogen bond pattern formed by two lateral N-H···O bonds and a central N^+-H···N interaction, in **2** a related pattern, in which the substantial lateral offset of the ions causes the two-centre H bonds to split up into three-centre bonds, and in **3** a [DD:AA] two-point pattern formed by an N-H···N and an N^+-H···O interaction. All NH donors that are not involved in the ion pairs use sulfonyl oxygen atoms and/or non-protonated nitrogen ring-atoms as acceptors to form, in **1** and **3**, discrete cation-anion strands, and in **2** similar strands associated into a three-dimensional network *via* one independent N-H···O bond. The packing topologies of the strands may be viewed as supramolecular analogues to molecular arrangements occurring in crystalline polyaromatic hydrocarbons, *viz*. the sandwich-herringbone pattern in **1** (sustained by $\pi\cdots\pi$ stacking of the triazine rings within the sandwiches and a phenyl-phenyl C-H···π interaction between orthogonal sandwiches), the flattened or γ-type herringbone pattern in **2** (sustained by the unique N-H···O interaction of orthogonal strands), and the pseudo-graphitic β-pattern in **3**. In each packing, weak C-H···A hydrogen bonds (A = O, N) originate from the activated methyl groups of the anions and act as structure-supporting links between the cation-anion strands.

Key words: Di(methanesulfonyl)amide, Nitrogen Heterocycles, Hydrogen Bonding, Cation-Anion Strands, Supramolecular Chemistry

Einleitung

Bei systematischen Untersuchungen über starke und schwache Wasserstoffbrücken in kristallinen Onium-dimesylamiden, $BH^+(MeSO_2)_2N^-$ (B = Base), haben wir unter anderem festgestellt, dass sich aus der W-förmigen Akzeptorsequenz O-S-N-S-O des konformativ weitgehend starren $(MeSO_2)_2N^-$-Ions und all-*syn*-konfigurierten Donorsequenzen H-N-C(sp^2)-N-H bzw. H-N-C(sp^2)-N(H)-C(sp^2)-N-H mit beachtlicher Treffsicherheit ein Zweipunktmuster des Typs [DD:AA] bzw. ein Dreipunktmuster der Art [DDD:AAA] zusammensetzen lässt. Als Nachweis für die Robustheit des Zweipunktmusters steht der Befund, dass in einem Kollektiv von zwölf planmäßig synthetisierten Onium-dimesylamiden mit null- bis dreidimensionalen Wasserstoffbrückensystemen keine einzige Fehlkonstruktion auftrat [2]; im antidromen Achtring des (N-H···O/N-H···N)-basierten Musters finden sich stets gut ausgebildete Zweizentrenbrücken, selbst dann, wenn im übrigen Teil des Netzwerks Mehrzentrenbrücken vorkommen. Für die Erzeugung des Dreipunktmusters [3] wurden von vornherein Kationen mit überschüssigem Wasserstoffbrückenpotential gewählt, so dass Brückensysteme höherer Dimensionalität zu erwarten waren, innerhalb derer sich das nulldimensionale Zielmuster durchzusetzen hatte. Die Reaktanten, die zur Darstellung von sechs

0932–0776 / 04 / 0700–0747 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 1.

Modellsubstanzen über Protontransferreaktionen verwendet wurden, sind in Schema 1 aufgeführt. Anders als im Fall des einfacheren Zweipunktmusters ergab diese Versuchsreihe lediglich eine Trefferquote von 4:6. Über die Strukturen mit BH^+ = 2,4,6-Triaminopyrimidinium ($TAPMH^+$), 2,6-Diaminopyridinium ($DAPH^+$) und 2,4-Diaminopyrimidin-6(1*H*)-on-3-ium ($DAOPMH^+$), in denen das Dreipunktmuster sauber ausgeprägt als Bestandteil eines 2D-, eines zweifach verwobenen 2D- und eines 3D-Wasserstoffbrücken-Netzwerks in Erscheinung tritt, wurde kürzlich berichtet [4]. Gegenstand der vorliegenden Mitteilung sind drei 1,3,5-Triazinium-Salze, deren Strukturen hinsichtlich des Dreipunktmusters einen weiteren glatten Treffer, einen Beinahetreffer und eine überraschende Fehlkonstruktion darstellen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Modellsubstanzen: Darstellung und asymmetrische Einheiten

Durch Protontransferreaktionen der starken Stickstoffsäure Dimesylamin (HA) mit äquimolaren Mengen der in Schema 1 aufgeführten Basen 2,6-Diamino-4-phenyl-l,3,5-triazin, 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin) bzw. 2,6-Diamino-4-methyl-1,3,5-triazin

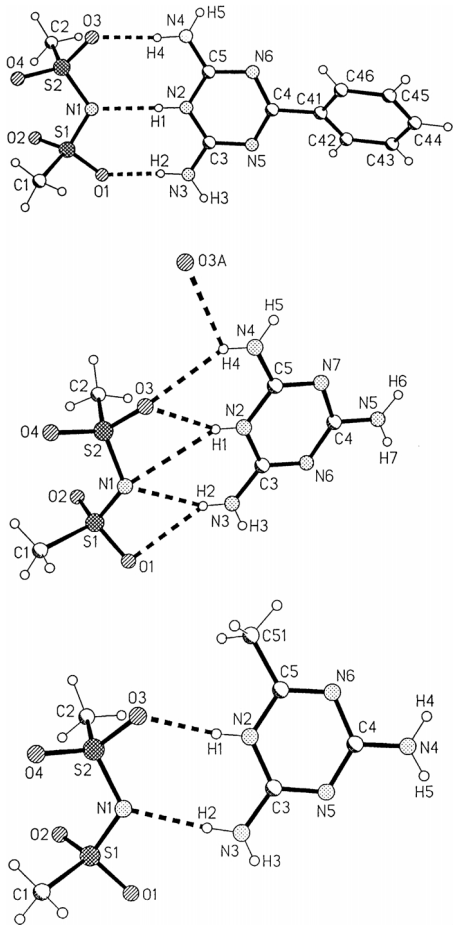


Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **1** (oben), **2** (Mitte, ergänzt mit einem äquivalenten Sauerstoffatom bei $-x+1$, $-y+1$, $-z$) und **3** (unten). Alle Atome sind mit willkürlichen Radien dargestellt.

entstanden die ionischen Verbindungen $[DAPTH]^+A^-$ (**1**), $[TATH]^+A^-$ (**2**) und $[DAMTH]^+A^-$ (**3**). Nach Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen bei tiefer Temperatur kristallisiert **1** tetragonal in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ (−130 °C), **2** monoklin in $P2_1/c$ (−100 °C), **3** triklin in $P\bar{1}$ (−130 °C). Der tetragonalen Symmetrie der Substanz **1** gebührt insofern Beachtung, als sie für die hier in Rede stehende Verbindungsklasse absolut untypisch ist. Von 114 Metall-, Organometall- und Onium-dimesylamiden, die wir strukturell untersucht haben, kristallisieren 32 (28,1 %) triklin, 62 (54,4 %) monoklin, 16 (14,0 %) orthorhombisch, aber nur vier (3,5 %) tetragonal. Bei den letzteren handelt es sich neben **1** um die Metallkomplexe $Na_4A_4 \cdot 3H_2O$ in der seltenen Raumgruppe $I4_1cd$ [5], $NaKA_2 \cdot 2H_2O$ in $P4_32_12$ [6] und HgA_2 in $I4_1/a$ [7].

Tab. 1. Ausgewählte Strukturdaten der Kationen in **1** – **3** (Angaben in pm oder °).

Parameter[a]	**1**	**2**	**3**
N(3)-C(3)	131,2(3)	131,8(3)	131,6(2)
N(4)-C(5)	131,7(3)	132,7(3)	
N(2)-C(3)	136,4(3)	136,5(3)	136,6(2)
N(2)-C(5)	136,2(3)	136,0(3)	135,4(2)
N(3)-C(3)-N(2)	118,5(2)	117,3(2)	118,1(1)
N(4)-C(5)-N(2)	119,1(2)	116,8(2)	
C(3)-N(2)-C(5)	119,3(2)	119,8(2)	119,5(1)
C(3)-N(*m*)-C(4)	115,8(2)	115,8(2)	116,1(1)
C(4)-N(*n*)-C(5)	115,9(2)	115,1(2)	115,7(1)
N(2)-C(3)-N(*m*)	121,1(2)	120,9(2)	120,8(1)
N(2)-C(5)-N(*n*)	121,2(2)	122,1(2)	122,2(1)
N(*m*)-C(4)-N(*n*)	126,3(2)	126,4(2)	125,0(1)
N(3)···N(2)	230,0(3)	229,1(3)	229,9(2)
N(4)···N(2)	230,9(3)	228,9(3)	
N(3)···N(2)···N(4)	178,7(1)	177,8(1)	

[a] Für **1** und **3**: $m = 5$, $n = 6$; für **2**: $m = 6$, $n = 7$.

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten der Anionen in **1** – **3** (Angaben in pm oder °).

Parameter	**1**	**2**	**3**
O(1)-S(1)	144,6(2)	144,4(2)	144,6(1)
O(3)-S(2)	145,0(2)	146,1(2)	145,7(1)
S(1)-N(1)	161,0(2)	159,7(2)	159,7(2)
S(2)-N(1)	160,3(2)	158,9(2)	159,8(1)
O(1)-S(1)-N(1)	105,3(1)	104,8(1)	105,4(1)
O(3)-S(2)-N(1)	105,2(1)	104,9(1)	104,3(1)
S(1)-N(1)-S(2)	118,3(1)	123,3(1)	121,3(1)
O(1)-S(1)-N(1)-S(2)	167,8(2)	173,9(1)	169,1(1)
O(2)-S(1)-N(1)-S(2)	40,4(2)	47,4(2)	41,7(1)
C(1)-S(1)-N(1)-S(2)	−78,0(2)	−71,1(2)	−76,5(1)
O(3)-S(2)-N(1)-S(1)	169,4(2)	-177,6(1)	176,5(1)
O(4)-S(2)-N(1)-S(1)	42,1(2)	56,7(2)	48,9(1)
C(2)-S(2)-N(1)-S(1)	−76,8(2)	−63,7(2)	−70,7(1)
$\Delta\tau_{SN}$	1,5	8,4	6,8
O(1)···N(1)	243,2(3)	241,1(2)	242,2(2)
O(3)···N(1)	242,6(3)	241,9(2)	241,3(2)
O(1)···N(1)···O(3)	172,6(1)	165,0(1)	167,6(1)

Die in Abb. 1 gezeigten asymmetrischen Einheiten geben Auskunft über Erfolg oder Misserfolg bei der beabsichtigten Konstruktion des Dreipunktmusters. Sie bestehen jeweils aus einem Kation-Anion-Paar, das von Wasserstoffbrücken N-H···O und N-H···N zusammengehalten wird. Während in Struktur **1** das Dreipunktmuster formvollendet realisiert ist, unterliegen in **2** die komplementären Komponenten des lonenpaars einer Lateralverschiebung, die so erheblich ist, dass jede Zweizentrenbrücke des potentiellen Dreipunktmusters – unter Einbeziehung eines vierten, symmetrieäquivalenten Akzeptors – zu einer asymmetrischen Dreizentrenbrücke entartet. Dieser Effekt ist offensichtlich nicht durch mangelnde Komplementarität der Bausteine hervorgerufen, sondern eine Konsequenz aus den kumulierten Anforderungen der Packungskräfte, in erster Linie des dreidimensionalen Wasserstoffbrücken-Gesamtnetzwerkes (s. unten). Neben Struktur **2**, die als „Beinahetreffer“ gelten mag, erweist sich **3** als die größere Überraschung. In diesem Fall wurde der Triazinring unter den gewählten Kristallisationsbedingungen (s. Experimenteller Teil) nicht am Stickstoffatom zwischen den Aminosubstituenten protoniert, sondern an einer der chemisch äquivalenten Positionen zwischen einer Aminogruppe und dem Methylsubstituenten. Dadurch reduziert sich das anvisierte [DDD:AAA]-Muster zwangsläufig zu einem [DD:AA]-System. Mit binären Graphensätzen [8] ausgedrückt führt die Evolution des Wasserstoffbrückensystems von zwei antidromen $R_2^2(8)$-Ringen in **1** über zwei antidrome $R_2^1(6)$- und zwei $R_1^2(4)$-Ringe in **2** zu einem einzelnen antidromen $R_2^2(8)$-Ring in **3**. Die letztere Struktur ergänzt die eingangs genannten zwölf Modellsubstanzen [2] um einen weiteren Vertreter. Hinsichtlich der Donor-Akzeptor-Korrelation, N^+-H···O und N-H···N, entspricht **3** beispielsweise 2-Amino-6-methylpyridinium-dimesylamid [2b], das in Nachbarschaft zum Anion die gleiche Substruktur mit einer sperrigen Methylgruppe aufweist; die inverse Korrelation, N^+-H···N und N-H···O, tritt unter anderem in 2-Aminopyridinium-dimesylamid [2b] auf. Für diese Art von Donor-Akzeptor-Korrelationswechsel haben wir die Bezeichnung „supramolekulare Bindungsisomerie“ vorgeschlagen [2b].

Ausgewählte intraionische Strukturdaten, aus denen unter anderem die Komplementarität der Bausteine hervorgeht, sind in den Tabn. 1 und 2 aufgeführt. Die Persistenz der Anionkonformation, mit zweizähliger Rotationssymmetrie um die Halbierende des S-N-S-Winkels, wird durch die Torsionswinkel O-S-N-S und C-S-N-S belegt; als Maß für die – durchweg geringfügige – Abweichung von idealer C_2-Symmetrie ist die mittlere Differenz $\Delta\tau_{SN}$ zwischen absoluten Torsionsbeträgen um die S-N-Bindungen angegeben. Im Hinblick auf die Analyse der Wasserstoffbrücken-Netzwerke ist es von Bedeutung, dass jede Sulfonylgruppe ein antiperiplanares (ap) und ein synclinales (sc) Sauerstoffatom aufweist und die chiralen Anionen in den drei Strukturen als Racemate vorliegen. Gütekriterien für die Komplementarität der Bausteine sind die (N···N)-Abstände von *ca.* 230 pm in den Kationen, mit denen die [O(ap)···N]-Abstände von *ca.* 240 pm in den Anionen geometrisch sehr gut harmonieren, und die annähernd linearen [DDD]- und [AAA]-Systeme in **1** und **2**. Ferner wird aus

Tab. 3. Zur Geometrie der cyclischen Wasserstoffbrückenmuster in den asymmetrischen Einheiten von **1** – **3**: Abstände der D- und A-Atome von ihrer mittleren Ebene (Angaben in pm, d = mittlerer Abstand).

Atom	**1**	**2**	**3**
N(3)	15,2(2)	4,9(1)	23,2(1)
N(2)	1,4(2)	−2,4(2)	−24,2(1)
N(4)	−16,4(2)	−3,1(1)	
O(1)	−15,4(2)	−1,0(1)	
N(1)	0,7(2)	−5,5(1)	−21,9(1)
O(3)	14,6(2)	7,1(1)	22,9(1)
d	12,6	4,5	23,1

Tab. 3 ersichtlich, dass der Grad an Koplanarität zwischen den Donor- und Akzeptorsätzen ohne weiteres die Knüpfung flexibler Wasserstoffbrücken zulässt; in zwei der früher beschriebenen Strukturen [4] treten gut ausgebildete Dreipunktmuster auf, obwohl die [DDD]- und [AAA]-Sätze dort erheblich stärker gegeneinander verdreht sind als in **1** und **2**.

Die Triazinringe der Kationen sind annähernd planar (mittlere Abweichung der Atome von ihrer Ausgleichsebene: 2,1 pm für **1**, 0,7 pm für **2**, 3,4 pm für **3**), weichen aber deutlich von idealer Sechseck-Geometrie ab (Tab. 1). Im Einklang mit dem VSEPR-Konzept sind die C-N-C-Winkel an den nichtprotonierten N-Ringatomen jeweils kleiner als derjenige, der das protonierte Atom N(2) einschließt (Mittelwerte für **1** – **3**: 115,7 *vs.* 119,5°). Andererseits ist der N-C-N-Winkel, in dem das protonierte Stickstoffatom nicht auftritt, jeweils größer als die zwei anderen Winkel der gleichen Art (Mittelwerte für **1** – **3**: 125,9 *vs.* 121,4°). Ähnliche Effekte wurden in zahlreichen Melaminium-Salzen beobachtet [9]; hingegen sind Vergleichsstrukturen für die Kationen von **1** und **3** unseres Wissens nicht bekannt.

Starke und schwache Wasserstoffbrücken: Überblick

Die in den Strukturen **1** – **3** identifizierten starken Wasserstoffbrücken [10, 11] sind in Tab. 4, die schwachen Wasserstoffbrücken [12] in Tab. 5, die zugehörigen Symmetrieoperatoren in Tab. 6 zusammengefasst. Die Strukturen folgen der allgemeinen Regel, dass in Kristallen alle guten Donoren und Akzeptoren Wasserstoffbrücken eingehen, soweit es das numerische Verhältnis D-H/A und die lokale Verteilung der Zentren erlauben [13]. Gute Donoren sind in den vorliegenden lonenpackungen sämtliche NH-Gruppen, seien sie Ringglieder oder Bestandteile exocyclischer Aminogruppen, gute Akzeptoren das Amid-Stickstoffatom, die Sulfonyl-Sauerstoffatome und die nichtprotonierten N-Ringatome.

Tab. 4. Starke Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1** – **3** (Angaben in pm oder °, Symmetrieoperatoren in Tab. 6).

Nr.	D-H···A	D-H	H···A	D···A	D-H···A
1/1	N(2)-H(1)···N(1)	84(3)	204(3)	288,0(3)	179(3)
2	N(3)-H(2)···-O(1)	87(4)	189(4)	275,4(3)	170(3)
3	N(4)-H(4)···O(3)	85(4)	192(4)	276,7(3)	174(3)
4	N(3)-H(3)···N(6^{i})	91(4)	216(4)	305,3(3)	168(3)
5	N(4)-H(5)···N(5^{ii})	87(3)	235(4)	321,1(3)	170(3)
2/1a	N(2)-H(1)···O(3)[a]	80(3)	203(3)	279,8(2)	160(2)
1b	N(2)-H(1)···N(1)[a]	80(3)	282(3)	347,2(2)	140(2)
2a	N(3)-H(2)···N(1)[a]	85(2)	222(2)	304,6(3)	162(2)
2b	N(3)-H(2)···O(1)[a]	85(2)	261(2)	324,6(2)	133(2)
3a	N(4)-H(4)···O(3)[a]	84(2)	243(2)	312,8(3)	141(2)
3b	N(4)-H(4)···O(3^{i})[a]	84(2)	252(3)	299,7(2)	117(2)
4	N(4)-H(5)···O(4^{i})	84(2)	224(2)	299,9(2)	151(2)
5	N(3)-H(3)···N(6^{ii})	84(2)	213(2)	297,1(2)	172(2)
6	N(5)-H(7)···O(1^{ii})	88(2)	206(2)	290,3(2)	162(2)
7	N(5)-H(6)···O(2^{iii})	87(2)	204(2)	288,5(2)	166(2)
3/1	N(2)-H(1)···O(3)	84(2)	197(2)	279,9(2)	171(2)
2	N(3)-H(2)···N(1)	84(2)	207(2)	290,3(2)	175(2)
3	N(4)-H(4)···N(6^{i})	86(2)	212(2)	297,1(2)	173(2)
4	N(3)-H(3)···N(5^{ii})	79(2)	226(2)	305,0(2)	175(2)
5	N(4)-H(5)···O(1^{ii})	81(2)	207(2)	285,6(2)	162(2)

[a] Komponenten von Dreizentrenbrücken; Winkelsumme an H(1): 357, an H(2): 354, an H(4): 360°.

Tab. 5. Schwache Wasserstoffbrücken in den Strukturen von **1** – **3** (Angaben in pm oder °, C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert, Symmetrieoperatoren in Tab. 6).

Nr.	D-H···A	H···A	D···A	D-H···A
1/a	C(2)-H(2A)···O(2^{iii})	253	343,0(3)	140
b	C(2)-H(2C)···O(1^{iii})	249	320,3(3)	122
c	C(1)-H(1C)···O(4^{iv})	238	338,4(4)	154
d	C(2)-H(2B)···N(5^{v})	263	355,9(4)	144
e	C(1)-H(1A)···O(3^{v})	280	349,0(4)	122
f	C(46)-H(46)···O(4^{vi})	256	334,6(3)	129
2/a	C(2)-H(2C)···O(4^{iv})	234	340,8(3)	172
b	C(2)-H(2A)···N(7^{v})	272	361,3(3)	140
c	C(1)-H(1C)···N(6^{vi})	270	357,1(3)	137
d	C(2)-H(2B)···O(1^{vii})	275	359,1(3)	135
3/a	C(1)-H(1A)···O(2^{iii})	250	328,7(2)	129
b	C(1)-H(1C)···O(4^{iii})	273	367,8(3)	146
c	C(2)-H(2C)···O(3^{iv})	249	356,5(2)	178
d	C(2)-H(2B)···O(1^{v})	258	363,9(3)	165

Für die starken Wasserstoffbrücken ergibt sich summarisch die folgende Bilanz: Alle Donoren bilden Wasserstoffbrücken N-H···O/N. Mit Ausnahme der drei Dreizentrenbrücken in **2** (Abb. 1) handelt es sich durchweg um asymmetrische Zweizentrenbrücken mit normalen Abstands- und Winkelparametern. Für **1** und **3**, beide mit D-H/A = 5/7, gilt insofern ein einheitliches Bild, als die fünf starken H-Brücken jeweils vom Amid-Stickstoffatom, den zwei antiperiplanaren Sauerstoffatomen und den beiden nichtprotonierten

Nr.	1	2	3
(i)	$-y+0,5,\ -x+0,5,\ z-0,5$	$-x+1,\ -y+1,\ -z$	$-x+1,\ -y,\ -z+2$
(ii)	$-y+0,5,\ -x+0,5,\ z+0,5$	$-x,\ -y+1,\ -z+1$	$-x+1,\ -y+1,\ -z+1$
(iii)	$y+0,5,\ x-0,5,\ z+0,5$	$-x,\ y-0,5,\ -z+0,5$	$-x,\ -y+1,\ -z$
(iv)	$y,\ -x+1,\ -z+1$	$x-1,\ y,\ z$	$-x,\ -y,\ -z+1$
(v)	$-y+1,\ x,\ -z+1$	$-x,\ -y+1,\ -z$	$-x,\ -y+1,\ -z+1$
(vi)	$x-0,5,\ -y+0,5,\ -z+1,5$	$-x+1,\ -y+1,\ -z+1$	
(vii)		$x,\ -y+1,5,\ z-0,5$	

Tab. 6. Symmetrieoperatoren für **1**–**3**.

N-Ringgliedern akzeptiert werden; aus dem Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen resultieren isolierte eindimensionale Kation-Anion-Bänder, die allerdings infolge der unterschiedlichen Stellungen des N^+-H-Donors im Triazinring keine supramolekulare Kongruenz aufweisen (vgl. Abbn. 3 und 8). Obwohl dem Melaminium-Salz **2** das numerisch ideale Verhältnis D-H/A = 7/7 zukommt, gestaltet sich das Wasserstoffbrücken-Netzwerk wegen der Dreizentrenbrücken deutlich komplizierter als erwartet. Diese werden vom Amid-N-Atom und den antiperiplanaren Sauerstoffatomen, die Zweizentrenbrücken von einem antiperiplanaren und den synclinalen Sauerstoffatomen sowie einem der N-Ringglieder akzeptiert. Demzufolge entstehen zwei gegabelte Brückensysteme der Art $(N\text{-}H\cdots)_2N$ bzw. $(N\text{-}H\cdots)_2O$ und ein dreifach gegabeltes System der Art $(N\text{-}H\cdots)_3O$, in denen die Akzeptoren multifunktionell wirken. Ungeachtet dieser Mängel zeigt Struktur **2** insoweit eine deutliche Analogie zu **1** und **3**, als sich die starken H-Brücken, hier jedoch mit einer Ausnahme, wiederum in einem linearen Kation-Anion-Band angehäuft finden (vgl. Abb. 6), wobei die Bänder von der überschüssigen Brücke zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft werden.

Schwache Wasserstoffbrücken $C\text{-}H\cdots O/N$ wurden mit den Ausschlusskriterien $d(H\cdots A) \leq 280$ pm und $\theta(C\text{-}H\cdots A) \geq 120°$ erfasst; der Methylsubstituent im Kation von **3** ließ Anzeichen von Rotationsunordnung erkennen und wurde nicht berücksichtigt. Jede der -I-aktivierten Methylgruppen in den Anionen tritt mit mindestens einem $H\text{-}C(sp^3)$-Fragment in eine schwache H-Brücke ein. Von der Phenylgruppe in **1** gehen eine schwache H-Brücke des Typs $C(sp^2)\text{-}H\cdots O$ und eine $(C\text{-}H\cdots\pi)$-Wechselwirkung aus. Erwartungsgemäß [13c] werden alle guten Akzeptoren, die in den Netzwerken starker H-Brücken nicht zum Zug kommen, mit schwachen Brücken entschädigt; im einzelnen handelt es sich in **1** und **3** um die synclinalen Sauerstoffatome O(2) und O(4), in **2** um das Ringatom N(7).

Bemerkenswerterweise wirken die schwachen Wasserstoffbrücken ausnahmslos als Verknüpfungselemente zwischen benachbarten Kation-Anion-Bändern, üben also trotz der Konkurrenz mit zahlreichen starken H-Brücken eine eigenständige strukturtragende Rolle [14a] aus. Im Wesentlichen beruht dieser Effekt darauf, dass die Anionen mit relativ großen Abständen, die eine gegenseitige Verknüpfung verhindern, an den Bandrändern angeordnet sind, und dass die synclinalen Methylgruppen nach oben und unten aus den mittleren Ebenen der flachen Bänder herausragen (vgl. Abbn. 3, 6 und 8).

*Kristallstruktur von [DAPTH]$^+$A$^-$ (**1**)*

Mit der ungewöhnlich hohen Kristallsymmetrie dieses tetragonalen Dimesylamids verbindet sich eine bestrickende Packungsarchitektur (Abb. 2). Wie erwähnt, führen die starken Wasserstoffbrücken zu eindimensionalen Kation-Anion-Bändern. Die Anordnung der Bänder, die sich parallel zur *z*-Achse durch Gleitspiegelung fortpflanzen, wird von den in gleicher Richtung orientierten zweizähligen Drehachsen bei $(x,y) = (1/2,0),(0,1/2)$ usw. und vierzähligen Drehspiegel-

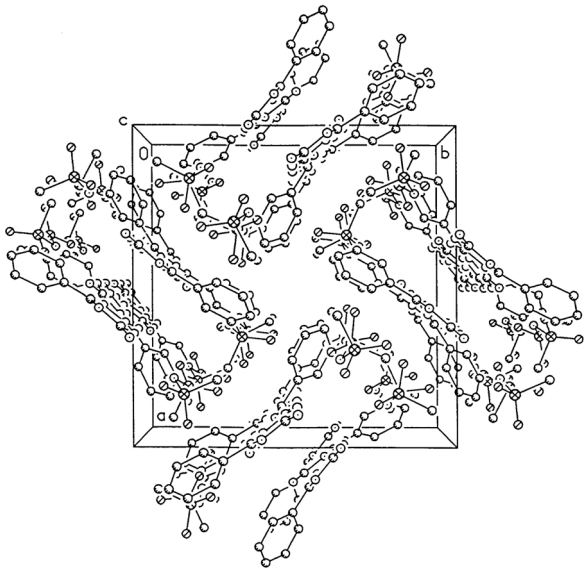


Abb. 2. Kristallstruktur von **1**: Querschnitt durch acht der in Abb. 3 dargestellten Kation-Anion-Bänder (ohne H-Atome).

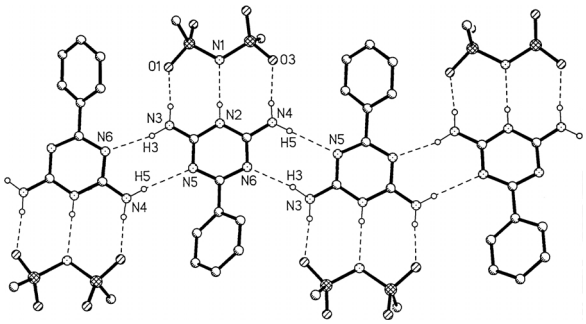


Abb. 3. Auf starken Wasserstoffbrücken beruhendes Kation-Anion-Band in der Struktur von **1** (CH- und CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

achsen bei $(x,y) = (0,0),(1/2,1/2)$ usw. gesteuert. Zunächst stapeln sich je zwei Bänder um die Drehachsen zu sandwichartigen Diaden, deren mittlere Ebenen mit der *xz*- oder *yz*-Fläche Winkel von 45° bilden. Die Diaden unterliegen der $\bar{4}$-Operation, mit dem Ergebnis, dass jeder Sandwich von vier Nachbardiaden in orthogonaler Anordnung umgeben ist. Als strukturtragende Packungsmotive wiederholen sich innerhalb des Sandwichs ein $(\pi\cdots\pi)$-Stapeldimer [15] aus Triazinringen, in den Kontaktzonen zwischen orthogonalen Diaden eine (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkung [14b] der Phenylgruppen und in beiden Bereichen jeweils mehrere schwache Wasserstoffbrücken (Tab. 5: Nr. **1**/a und **1**/b zwischen gestapelten Bändern, Nr. **1**/c bis **1**/f zwischen orthogonalen Bändern). Im ganzen gesehen handelt es sich um ein supramolekulares Analogon zum *Sandwich-Herringbone*-Packungsmuster [16], das auf molekularem Niveau bei einigen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, unter anderem Pyren [17a] und Perylen [17b], zu beobachten ist.

Die Struktur des Kation-Anion-Bandes von **1** (Abb. 3) zeichnet sich gegenüber den entsprechenden Bändern in **2** und **3** durch Schlichtheit aus, da die all-*syn*-konfigurierten [DDD]-Systeme der Kationen von den Wasserstoffbrücken des Dreipunktmusters in Anspruch genommen sind (Tab. 4: Nr. **1**/1 bis **1**/3) und die Akzeptoren der Anionen sich an der Catenierung nicht beteiligen. Die zum Band führenden Brücken (Nr. **1**/4 und **1**/5) gehen von den noch verfügbaren H-Atomen der Aminogruppen aus und benutzen die nichtprotonierten N-Ringatome als Akzeptoren, wobei Gleitspiegelung die geometrische Komplementarität der Bindungszentren optimal gewährleistet. Entlang der Bandachse wiederholt sich, mit alternierendem Drehsinn, ein homodromes Achtringmuster **A** des binären Graphensatzes $R_2^2(8)$. Das gleiche Muster **A**, dessen hohe Bildungswahrscheinlichkeit in Strukturen aminosubstituierter Azaaromaten statistisch belegt ist [18], findet sich in den Bändern von **2** und **3** mit zentrosymmetrischer Ausprägung wieder.

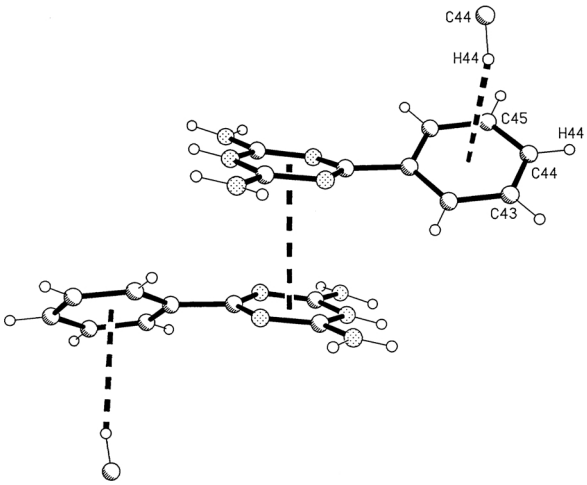


Abb. 4. Detailausschnitt aus der Struktur von **1**: $(\pi\cdots\pi)$-Stapeldimer aus Triazinringen und (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkung zwischen Phenylgruppen.

Abb. 4 zeigt das C_2-symmetrische $(\pi\cdots\pi)$-Stapeldimer innerhalb der Bänderdiaden und die (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkung zwischen orthogonalen Diaden (Symmetrieoperator für den zweiten Ring mit Bezug auf die asymmetrische Stammeinheit: $-x+1$, $-y$, z bzw. y, $-x$, $-z+1$). Im Stapeldimer beträgt der Interplanarwinkel der Ringe 4,3°, der Ringzentren-Abstand 343 pm, der Vertikalabstand zwischen Ringzentrum und Ausgleichsebene des zweiten Ringes 341 pm. Für die nicht vollkommen zentrierte (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkung gilt folgende Geometrie (C-H-Abstand normalisiert, M = Mittelpunkt des Akzeptorrings): a) Interplanarwinkel: φ(Phenyl/Triazin) = 33,9°, φ(Phenyl/Phenyl) = 71,4°; b) Winkel θ(C-H$\cdots$M) = 148°, Kippwinkel ω(H$\cdots$M/C_6-Achse) = 8°; c) Abstände d und Vertikalabstände d_V: d(C$\cdots$M) = 372, d_V(C$\cdots C_6$-Ebene) = 362, d(H$\cdots$M) = 276, d_V(H$\cdots C_6$-Ebene) = 273, d[H$\cdots$C(44)] = d[H$\cdots$C(45)] = 294 pm, sonstige d(H$\cdots$C) im Bereich 308 – 323 pm.

*Kristallstruktur von [TATH]$^+$A$^-$ (**2**)*

In der Packung des Melaminium-Salzes **2** (Abb. 5) pflanzen sich die Kation-Anion-Bänder in [10$\bar{1}$]-Richtung über zwei Arten von Symmetriezentren fort und bilden Stapel durch Translation paral-

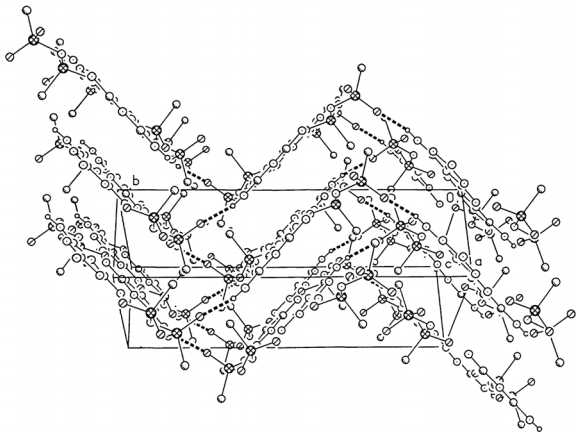


Abb. 5. Kristallstruktur von **2**: Querschnitt durch neun der in Abb. 6 dargestellten Kation-Anion-Bänder. Gestrichelte Linien veranschaulichen die Assoziation der Bänder über (N-H···O)-Wasserstoffbrücken, sonstige H-Atome sind nicht dargestellt.

lel zur *x*-Achse, wobei der Kippwinkel zwischen Stapelachse und mittlerer Bandebene *ca.* 45° beträgt. Mit der Stapelung der Bänder ist keine ($\pi\cdots\pi$)-Wechselwirkung der Triazinringe verbunden; aus dem Ringzentren-Abstand $a = 575$ pm und dem Vertikalabstand $d_V = 310$ pm ergibt sich eine Lateralverschiebung von 484 pm, die mit π-Stapelung nicht vereinbar ist. Benachbarte Stapel stehen über die *y*-orientierten zweizähligen Schraubenachsen und die *c*-Gleitspiegelung miteinander in Beziehung. Daraus resultiert eine orthogonale *Edge-to-Edge*-Anordnung, die an das abgeflachte oder γ-*Herringbone*-Packungsmuster [16] gewisser polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wie l,2-Benzopyren [19a] oder Kekulen [19b] erinnert und die Assoziation der Bänder zum dreidimensionalen Netzwerk über eine einzige unabhängige Art von (N-H···O)-Wasserstoffbrücken ermöglicht. Am Beispiel des zentralen Bandes in Abb. 5 wird sichtbar, dass jedes Band mit zwei aufeinanderfolgenden Bändern aus jedem Nachbarstapel verknüpft ist und pro Nachbarstapel einmal seine eigenen Donoren und einmal seine eigenen Akzeptoren in die Wasserstoffbrücken einbringt. Die Assoziation der Bänder wird von den in Tab. 5 aufgeführten schwachen H-Brücken unterstützt; Nr. **2**/a bis **2**/c verknüpfen aufeinanderfolgende Bänder in den Stapeln, Nr. **2**/d verbindet orthogonale Bänder aus Nachbarstapeln.

Die Bandstruktur (Abb. 6) beruht auf einem verhältnismäßig komplexen Netzwerk aus neun unabhängigen (N-H···O/N)-Wechselwirkungen, die acht

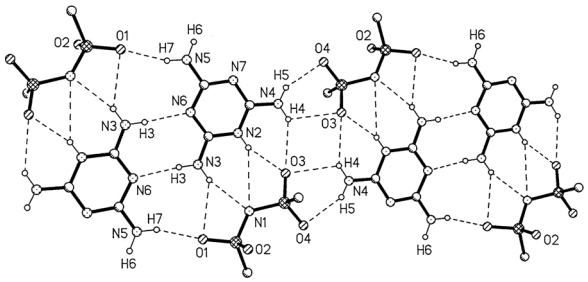


Abb. 6. Auf starken Wasserstoffbrücken beruhendes Kation-Anion-Band in der Struktur von **2** (CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

verschiedene Arten von Ringmustern erzeugen. Fünf Komponenten aus drei Dreizentrenbrücken befinden sich innerhalb der asymmetrischen Einheiten (Tab. 4: Nr. **2**/1a bis **2**/3a), die übrigen vier Wechselwirkungen gruppieren sich paarweise und unter jeweiliger Verdoppelung um zwei unabhängige Arten von alternierend auftretenden Symmetriezentren. Ein Symmetriezentrum erzeugt mit Hilfe der interkationischen Brücke **2**/5 das oben für **1** beschriebene homodrome Achtringmuster **A**, hier mit unitärem Graphensatz $R_2^2(8)$, und vollendet mit Hilfe der Kation-Anion-Brücke **2**/6 zwei äquivalente asymmetrische Achtringe des ternären Graphensatzes $R_3^2(8)$. Am anderen Symmetriezentrum erfolgt die Verknüpfung über die Kation-Anion-Brücken **2**/3b und **2**/4; beide gehen von der gleichen Aminogruppe aus, benutzen zwei geminale Sauerstoffatome als Akzeptoren und erzeugen einen zentrosymmetrischen Vierring des binären Graphensatzes $R_2^2(4)$ und zwei äquivalente asymmetrische Sechsringe mit binärem Graphensatz $R_2^2(6)$. Als nicht involvierte potentielle Bindungszentren für starke Wasserstoffbrücken verbleiben das Aminofragment N(5)-H(6) und das synclinale Sauerstoffatom O(2) auf exponierten Lagen an den Bandrändern sowie das Ringatom N(7) in den Einbuchtungen des Bandes. Die Orientierung der exponierten Zentren – N-H-Bindung in der Bandebene, S=O-Bindung annähernd senkrecht dazu – schafft die geometrischen Voraussetzungen für die reziproke Verknüpfung orthogonaler Bänder über die H-Brücke **2**/7 (Abb. 5). Dagegen geht der sterisch stärker abgeschirmte Akzeptor N(7) im Netzwerk starker Wasserstoffbrücken leer aus.

*Kristallstruktur von [DAMTH]$^+$A$^-$ (**3**)*

Im Gegensatz zu **1** und **2**, wo orthogonale Kation-Anion-Bänder einen markanten Packungsaspekt darstellen und mit Hilfe randständiger Bindungs-

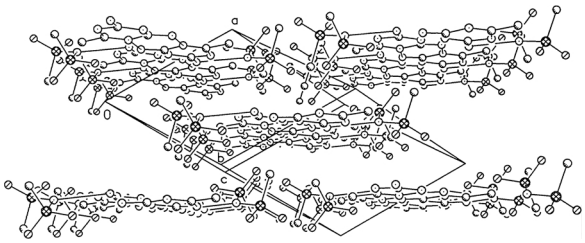


Abb. 7. Kristallstruktur von **3**: Querschnitt durch fünf der in Abb. 8 dargestellten Kation-Anion-Bänder (ohne H-Atome).

zentren zu strukturell bedeutsamen Zwischenband-Wechselwirkungen führen, sind in **3** sämtliche Bandebenen parallel zur Fläche $(\bar{1}11)$ ausgerichtet (Abb. 7). Die Bänder selbst pflanzen sich in $[0\bar{1}1]$-Richtung über zwei Arten von Symmetriezentren fort (vgl. die analoge Bandsymmetrie von **2**). Nachbarschichten aus koplanaren Bändern sind jeweils um eine halbe Bandbreite gegeneinander verschoben, so dass trotz des relativ geringen Schichtabstands von *ca.* 400 pm keine π-Stapelung der Triazinringe zustande kommt. Von den schwachen Wasserstoffbrücken (Tab. 5) wirken Nr. **3**/a bis **3**/c zwischen koplanaren Bändern, **3**/d zwischen Bändern aus Nachbarschichten. Will man auch diese Struktur als supramolekulares Analogon zu einem typischen Packungsmuster polyaromatischer Kohlenwasserstoffe ansehen, so entspricht sie topologisch den graphitoiden β-Strukturen [16] von beispielsweise Tetrabenzo[a,cd,j,lm]perylen [20a] und Diphenanthro[5,4,3-*abcd*:5',4',3'-*jklm*]perylen [20b], in denen die Interplanarwinkel der Moleküle 3 bzw. 0° betragen.

Das Assoziationsmuster des Kation-Anion-Bandes von **3** (Abb. 8) lässt gegenüber dem entsprechenden Band in **1** (Abb. 3) sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede erkennen; die letzteren sind auf die differierenden Positionen des NH-Ringglieds zurückzuführen. Beide Assoziate bestehen neben randständigen Anionen aus einer zentralen Kationkette, deren Glieder von den (N-H···N)-Wasserstoffbrücken des Achtringmusters **A** zusammengehalten werden. Während die Kettenfortpflanzung in **1** auf Gleitspiegelung beruht und dort für das Muster **A** nur eine unabhängige Variante mit binärem Graphensatz $R_2^2(8)$ auftritt, erfolgt die Catemerbildung in **3** über zwei alternierende unabhängige Symmetriezentren und demzufolge über zwei nichtäquivalente Varianten von **A** mit jeweils dem unitären Graphensatz $R_2^2(8)$. Berücksichtigt man, dass die zu **A** führenden Donoren und Akzeptoren im Triazinring von **1** die Abfolge DAAD, im

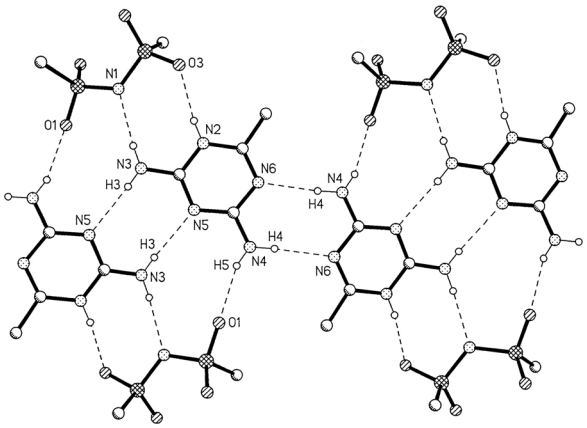


Abb. 8. Auf starken Wasserstoffbrücken beruhendes Kation-Anion-Band in der Struktur von **3** (CH_3-Gruppen ohne H-Atome).

Ring von **3** hingegen die Abfolge DADA aufweisen, kann man sich leicht davon überzeugen, dass im Fall **3** die notwendige Komplementarität durch Gleitspiegelung nicht zu erreichen ist. Ein weiterer Unterschied betrifft die Kation-Anion-Verknüpfungen: Jedes Anion ist in **1** über das [DDD:AAA]-Dreipunktmuster mit nur einem Kation, in **3** über das [DD:AA]-Zweipunktmuster und eine zusätzliche Wasserstoffbrücke des Typs N-H···O(ap) mit zwei in der Kette benachbarten Kationen verknüpft. Die geometrischen Wasserstoffbrücken-Merkmale für **3** sind in Tab. 4 aufgeführt (Nr. **3**/3 und **3**/4: zwei **A**-Muster zwischen Kationen, **3**/1 und **3**/2: Kation-Anion-Zweipunktmuster, **3**/5: zusätzliche Kation-Anion-Brücke).

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

*2,6-Diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin-1-ium-dimesylamid (**1**).* Eine Lösung von 0,43 g (2,5 mmol) Dimesylamin in 5 ml Methanol wurde mit 0,47 g (2,5 mmol) DAPT in 10 ml Methanol versetzt, das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, der feinteilige Rückstand in warmem Acetonitril + Diethylether (1/1) aufgenommen und die Lösung langsam auf R. T. abgekühlt; Ausbeute 0,86 g (95 %). – Schmp. 200 – 210 °C. – ^{1}H-NMR (200 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 2,76$ (s, 6 H, Me), 7,57 – 7,96 und 8,15 – 8,19 (5 H, Ph), NH-Signal nicht detektiert. – $C_{11}H_{16}N_6O_4S_2$ (360,4): ber. C 36,66, H 4,48, N 23,32, S 17,79; gef. C 36,57, H 4,49, N 23,46, S 17,60.

*2,4,6-Triamino-1,3,5-triazinium-dimesylamid (**2**).* Beim Versetzen einer Lösung von 0,52 g (3,0 mmol) Dimesylamin in 10 ml Methanol mit 0,38 g (3,0 mmol) TAT in 10 ml Methanol fiel nach wenigen Minuten das bei R. T. in MeOH

Tab. 7. Kristallographische Daten für **1** – **3**.

Verbindung	**1**	**2**	**3**
Formel	$C_{11}H_{16}N_6O_4S_2$	$C_5H_{13}N_7O_4S_2$	$C_6H_{14}N_6O_4S_2$
M_r	360,42	299,34	298,35
Habitus	farbloser Block	farbloses Prisma	farbloser Block
Kristallgröße [mm]	0,5×0,5×0,5	0,48×0,32×0,2	0,6×0,6×0,6
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten:			
a [pm]	1550,57(15)	574,89(6)	861,8(2)
b [pm]	1550,57(15)	1881,28(18)	927,1(3)
c [pm]	1261,8(3)	1147,84(11)	993,4(3)
α [°]	90	90	67,73(2)
β [°]	90	102,245(8)	65,79(2)
γ [°]	90	90	64,26(2)
V [nm^3]	3,0336(7)	1,2132(2)	0,6323(3)
Z	8	4	2
D_X[g cm^3]	1,578	1,639	1,567
μ [mm^{-1}]	0,38	0,46	0,44
$F(000)$	1504	624	312
T [°C]	−130	−100	−130
$2\theta_{max}$	55	50	55
Zahl der Reflexe:			
gemessen	3903	2458	2907
unabhängig	3490	2128	2892
R_{int}	0,028	0,013	
Parameter	231	193	187
Restraints	0	3	0
$wR(F^2$, alle Refl.)	0,091	0,078	0,086
$R(F, > 4\sigma(F))$	0,038	0,028	0,032
S	1,06	1,06	1,06
Max. $\Delta\rho$ [e nm^{-3}]	268	264	413

kaum lösliche Produkt aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in heißem Methanol aufgenommen und die Lösung bei R. T. offen stehend zur Kristallisation belassen; Ausbeute 0,82 g (91 %). – Schmp. 260 – 262 °C. – ^{1}H-NMR (200 MHz, DMSO-d$_6$): $\delta = 2,72$ (s, 6 H, Me), 7,69 (s breit, 7 H, NH). – $C_5H_{13}N_7O_4S_2$ (299,3): ber. C 20,06, H 4,38, N 32,76, S 21,42; gef. C 20,07, H 4,37, N 32,81, S 20,81.

*2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazin-1-ium-dimesylamid (**3**).* Eine Lösung von 0,87 g (5,0 mmol) Dimesylamin und 0,63 g (5,0 mmol) DAMT in 35 ml Methanol wurde einige Tage bei R. T. offen stehend zur Kristallisation belassen; Ausbeute 1,23 g (82 %). – Schmp. 235 – 282 °C. – ^{1}H-NMR (200 MHz, DMSO-d$_6$): $\delta = 2,29$ (s, 3 H, C-Me), 2,73 (s, 6 H, S-Me), 8,12 (s breit, 5 H, NH). – $C_6H_{14}N_6O_4S_2$ (298,4): ber. C 24,15, H 4,73, N 28,17, S 21,50; gef. C 24,24, H 4,87, N 28,36, S 21,50.

Röntgenstrukturbestimmungen

Die *Einkristalle* wurden aus den Syntheseprodukten entnommen. *Kristalldaten* und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Datensammlung: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1** und **3**: Stoe STADI-4, **2**: Siemens P4, jeweils mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter Mo-K$_\alpha$-Strahlung gemessen.

Strukturverfeinerung: Die Strukturen wurden anisotrop an F^2 verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Die H-Atome der NH-Ringglieder wurden frei verfeinert, die der Aminogruppen ebenfalls frei, jedoch mit N-H-Abstandsrestraints (SADI) für **2**. An Kohlenstoff gebundene H-Atome fanden Berücksichtigung mit einem Riding-Modell bzw. als Bestandteile starrer Methylgruppen. Startpositionen für die Methylgruppen waren aus Fourier-Synthesen deutlich erkennbar, außer bei der Methylgruppe $H_3C(51)$ von **3**, was auf Unordnung dieser H-Lagen hindeuten könnte. Für **1** wurde die absolute Struktur anhand des Flack-Parameters von $-0,02(9)$ bestimmt.

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-231423 (für **1**), -231424 (**2**) und -231425 (**3**) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int.+1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

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

[1] CLXIX. Mitt.: V. Lozano, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. **59b**, 661 (2004).
[2] a) K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **54b**, 1441 (1999); b) O. Moers, K. Wijaya, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **55b**, 738 (2000); c) K. Wijaya, O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **55b**, 753 (2000).
[3] K. Wijaya, Dissertation, TU Braunschweig (1999).
[4] K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **59b**, 17 (2004).
[5] E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[6] K.-H. Nagel, M. Näveke, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2877 (2002).
[7] A. Blaschette, P. G. Jones, A. Michalides, K. Linoh, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 392 (1993).
[8] Graphensatz-Notation für Wasserstoffbrückenmuster: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, Angew. Chem. **107**, 1689 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. **34**, 1555 (1995).

[9] a) H. Jing, M. Ströbele, M. Weisser, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 368 (2003); b) J. Janczak, G. J. Perpétuo, Acta Crystallogr. **C59**, o349 (2003); dort Literaturverweise auf sieben weitere Strukturen von Melaminium-Salzen.
[10] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997).
[11] T. Steiner, Angew. Chem. **114**, 51 (2002); Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 48 (2002).
[12] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999).
[13] a) M. C. Etter, Acc. Chem. Res. **23**, 120 (1990); b) M. C. Etter, J. Phys. Chem. **95**, 4601 (1991); c) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, Acta Crystallogr. **B57**, 591 (2001).
[14] Lit. 12: a) S. 97 – 100; b) S. 152 – 158.
[15] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. **115**, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1210 (2003).
[16] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, Acta Crystallogr. **B45**, 473 (1989).
[17] a) A. C. Hazell, F. K. Larsen, M. S. Lehmann, Acta Crystallogr. **B28**, 2977 (1972); b) A. Camerman, J. Trotter, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **279**, 129 (1964).
[18] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, New J. Chem. **23**, 25 (1999).
[19] a) J. Iball, S. N. Scrimgeour, D. W. Young, Acta Crystallogr. **B32**, 328 (1976); b) H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, Chem. Ber. **116**, 3504 (1983).
[20] a) Y. Kohno, M. Konno, Y. Saito, H. Inokuchi, Acta Crystallogr. **B31**, 2076 (1975); b) I. Oonishi, S. Fujisawa, J. Aoki, T. Danno, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 2256 (1978).