# Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen von 4-Halogenbenzolsulfonamiden (Halogen = Fluor, Chlor, Brom, Iod) und 4-Methylbenzolsulfonamid

Intermolecular Interactions in the Crystal Structures of 4-Halobenzenesulfonamides (Halogen = Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine) and 4-Methylbenzenesulfonamide

Eva-Maria Zerbe, Oliver Moers, Peter G. Jones und Armand Blaschette

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

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

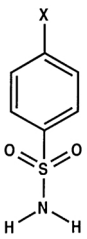
Z. Naturforsch. **60b,** 125 – 138 (2005); eingegangen am 14. September 2004

Low-temperature single-crystal X-ray structures of the following 4-X-benzenesulfonamides have been studied in order to compare the effects of the 4-substituents on the molecular packings: X = F (**1**, orthorhombic, *Pbca*, $Z' = 1$, structure previously reported), X = Cl (**2**, monoclinic, $P2_1/n$, $Z' = 1$), X = Br (**3**, isostructural with **2**), X = Me (**4**, isomorphous with **2** and **3**, room-temperature structure previously reported, accurate redetermination in this work), X = I (**5**, monoclinic, *Pc*, $Z' = 2$ molecules with markedly different conformations). As a common feature, the five structures display molecular layers comprising an internal polar lamella of $H_2NSO_2$ groups engaged in N-H···O hydrogen bonding, and hydrophobic peripheral regions consisting of the 4-X-substituted phenyl rings. Whereas each molecule in **1 – 4** is linked to four adjacent congeners by ordinary two-centre hydrogen bonds, the sterically demanding iodo substituent in **5** causes all N-H···O interactions to split up into longer N-H(···O)$_2$ three-centre bonds that are used to connect each molecule to six adjacent molecules. Important packing differences between **1** and the other structures appear to emanate from the high electronegativity of fluorine. In **2 – 5**, the polar lamellae are approximately planar, and the aromatic groups protrude obliquely (**2 – 4**) or vertically (**5**) from the lamellae to form translation-generated parallel stacks separated by broad voids. Contiguous layers are packed *via* stack-void interlocking, thus creating high packing density and, concomitantly for **2**, **3** and **5**, interlayer halogen bonds of the type Cl···O, Br···O or I···N, respectively; none of the four structures exhibits $\pi\cdots\pi$ stacking interactions between aromatic rings or short halogen-halogen contacts. This simple packing architecture does not hold in the case of **1**. Here, the polar lamella adopts a zigzag profile with acute angles of *ca.* 60°, allowing high packing density to be achieved by intralayer $\pi\cdots\pi$ stacking between parallel rows of geometrically convergent aryl rings. The electronegative fluorine atoms, efficiently shielded from the polar lamellae, are segregated into the regions between adjacent layers and form short F···F interlayer contacts about crystallographic centres of inversion.

*Key words:* Sulfonamides, Layer Structures, Hydrogen Bonding, Halogen Bonding, $\pi\cdots\pi$ Stacking

## Einleitung

Wir befassen uns seit geraumer Zeit mit kovalenten Derivaten, Molekülverbindungen und Metallkomplexen von Di(arensulfonyl)aminen/-amiden der allgemeinen Konstitution $(ArSO_2)_2NH/(ArSO_2)_2N^-$ [1]. Die als Synthese-Ausgangsmaterialien benötigten Stammsubstanzen $(ArSO_2)_2NH$ werden routinemäßig durch zweistufige Eintopf-Kondensation von Arensulfochloriden mit $NH_4Cl$(aq)/NaOH(aq) und anschließende Protolyse der entstandenen Natrium-di(arensulfonyl)amide mit konzentrierter Salzsäure erzeugt [2].




| | X |
|---|---|
| **1** | F |
| **2** | Cl |
| **3** | Br |
| **4** | Me |
| **5** | I |

Schema 1.

Gelegentlich kommt es vor, dass das Rohprodukt mit dem entsprechenden Sulfonamid $ArSO_2NH_2$ verunreinigt ist, das bei der Eintopf-Reaktion als nicht

0932–0776 / 05 / 0200–0125 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristallographische Daten für **2 – 5**[a].

| Verbindung | **2** | **3** | **4** | **5** |
|---|---|---|---|---|
| Formel | $C_6H_6ClNO_2S$ | $C_6H_6BrNO_2S$ | $C_7H_9NO_2S$ | $C_6H_6INO_2S$ |
| $M_r$ | 191,63 | 236,09 | 171,21 | 283,08 |
| Habitus | farbloses Plättchen | farbloses Prisma | farbloses Prisma | farbloses Plättchen |
| Kristallgröße [mm] | $0,3 \times 0,2 \times 0,04$ | $0,28 \times 0,19 \times 0,17$ | $0,21 \times 0,19 \times 0,16$ | $0,39 \times 0,07 \times 0,02$ |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | $Pc$ |
| Gitterkonstanten: $a$ [pm] | 664,79(4) | 656,84(4) | 662,30(6) | 834,29(8) |
| $b$ [pm] | 1603,47(12) | 1629,09(10) | 1626,34(14) | 1045,54(10) |
| $c$ [pm] | 745,58(6) | 760,76(4) | 759,15(6) | 974,28(8) |
| $\beta$[°] | 92,955(4) | 92,351(4) | 91,743(4) | 91,914(4) |
| V [nm$^3$] | 0,79371 | 0,81337 | 0,81732 | 0,84937 |
| $Z$ | 4 | 4 | 4 | 4 |
| $D_x$ [g cm$^{-3}$] | 1,604 | 1,928 | 1,391 | 2,214 |
| $\mu$ [mm$^{-1}$] | 0,69 | 5,26 | 0,34 | 3,97 |
| $F(000)$ | 392 | 464 | 360 | 536 |
| $T$ [°C] | −140 | −140 | −140 | −100 |
| $2\theta_{max}$ | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Gemessene Reflexe | 16409 | 16704 | 16839 | 17497 |
| Unabhängig Reflexe | 2331 | 2376 | 2393 | 4895 |
| Durchlässigkeiten | 0,666 – 0,802 | 0,614 – 0,802 | | 0,652 – 0,802 |
| $R_{int}$ | 0,043 | 0,031 | 0,046 | 0,030 |
| Parameter | 108 | 108 | 109 | 215 |
| Restraints | 0 | 1 | 0 | 8 |
| $wR(F^2$, alle Refl.) | 0,095 | 0,075 | 0,099 | 0,042 |
| $R(F, > 4\sigma(F))$ | 0,036 | 0,030 | 0,036 | 0,023 |
| $S$ | 1,02 | 1,06 | 1,09 | 0,96 |
| Max. $\Delta\rho$ [e nm$^{-3}$] | 512 | 1138 | 494 | 851 |

[a] Zelldaten für **1** bei −100 °C [3]: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $a = 828,7(2)$, $b = 794,5(2)$, $c = 2224,4(6)$ pm, $V = 1,4645$ nm$^3$, $Z = 8$, $D_x = 1,589$ g cm$^{-3}$.

isoliertes Zwischenprodukt auftritt. Aus diesem Umstand resultierte vor Jahren eine zufällige Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung für 4-Fluorbenzolsulfonamid [3] und neuerdings – ebenso unbeabsichtigt – für 4-Iodbenzolsulfonamid (s. Schema 1: Verbindungen **1** und **5**).

Da weder **5** noch die 4-Chlor- und 4-Bromhomologe **2** und **3** in der CSD [4] registriert waren, haben wir uns von den Zufallsfunden dazu anregen lassen, die kristallographische Charakterisierung der 4-Halogenbenzolsulfonamide durch Röntgenstrukturbestimmungen für **2** und **3** zu vervollständigen; außerdem wurde das analoge 4-Methylbenzolsulfonamid **4** berücksichtigt, um einen Nichthalogen-Substituenten ähnlicher Größe in den beabsichtigten Strukturvergleich einzubeziehen (Abstufung des Gruppenvolumens [5]: F < Cl ≈ Me < Br < I). Angesichts des zunehmenden Interesses, das sowohl Wasserstoffbrückenmuster in Molekülkristallen [6] als auch intermolekulare Wechselwirkungen „organisch“, d. h. an Kohlenstoff gebundener Halogenatome [7] finden, war es das Ziel unserer Studie, erstens die Wasserstoffbrückenmuster zu identifizieren, die in **1 – 5** von den zwei N-H-Donoren und den zwei S=O-Akzeptoren der 1-ständigen Sulfonamid-Funktion erzeugt werden, und zweitens Informationen darüber zu erlangen, welchen Einfluss die nach Größe, Elektronegativität und Polarisierbarkeit variierten 4-ständigen Substituenten auf die Molekülpackungen im Allgemeinen und auf die Wasserstoffbrückenmuster im Besonderen ausüben. In der Literatur [8] finden sich Beispiele dafür, dass aus derartigen Strukturvergleichen in homologen Reihen instruktive Erkenntnisse über das Packungsverhalten von Halogensubstituenten zu gewinnen sind, die sich jeweils in der gleichen Kovalenzumgebung befinden, jedoch in Abhängigkeit von der Ordnungszahl abgestufte Potenziale für intermolekulare Wechselwirkungen aufweisen.

## Ergebnisse

### *Die asymmetrischen Einheiten*

Die Einkristall-Röntgenstrukturbestimmungen erfolgten bei tiefen Temperaturen (Kristalldaten in Tab. 1). Die Fluorverbindung **1** kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül in der asymmetrischen Ein-

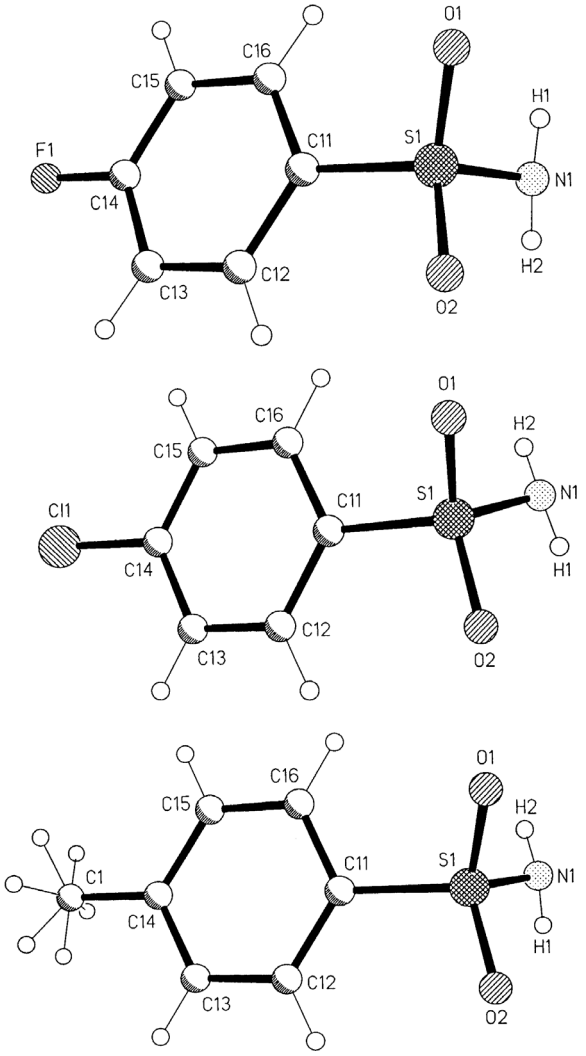



Abb. 1. Asymmetrische Einheiten von **1**, **2** und **4** (von oben nach unten, **2** stellvertretend auch für **3**), jeweils mit willkürlichen Atomradien und einheitlicher Atomnummerierung. Die ungeordnete Methylgruppe von **4** ist auf zwei Lagen verfeinert.

heit (Abb. 1, oben). Diese Struktur wurde vor längerer Zeit in unserem Laboratorium ermittelt und ohne nähere Beschreibung der Molekülpackung in einer Kurzmitteilung veröffentlicht [3]; der Packungsanalyse in der vorliegenden Arbeit liegen die Originaldaten zugrunde. 4-Chlorbenzolsulfonamid **2**, 4-Brombenzolsulfonamid **3** und die analoge Methylverbindung **4** kristallisieren isotyp („isostrukturell") in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, jeweils mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1, Mitte: Molekül von **2**, stellvertretend

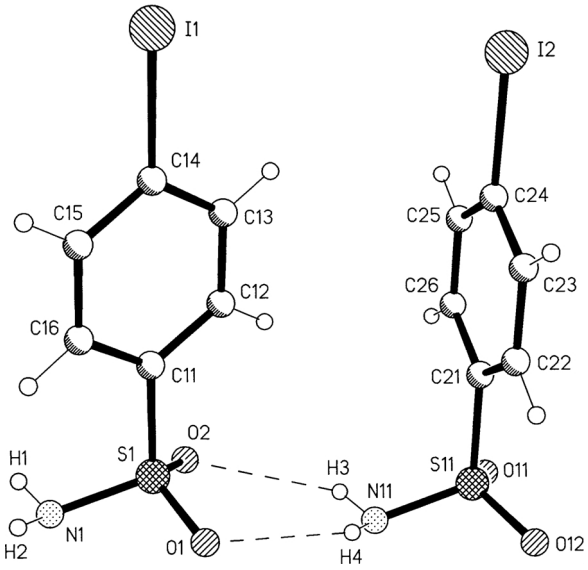



Abb. 2. Asymmetrische Einheit von **5** mit Atomnummerierung (willkürliche Atomradien, Wasserstoffbrücken gestrichelt).

auch für **3**; unten: Molekül von **4** mit fehlgeordneter Methylgruppe). Während es sich bei **2** und **3** um Erstbestimmungen handelt, waren für **4** bereits eine Röntgenstrukturermittlung aus Pulverbeugungsdaten [9] und eine weitere aus Einkristalldaten bei Raumtemperatur [10] bekannt, erstere naturgemäß ohne die Wasserstofflagen, letztere mit zweifelhaften Lagen der NH-Wasserstoffatome (und nicht erkannter Fehlordnung der Methylgruppe). Um einen zuverlässigen Vergleich mit **2** und **3** zu gewährleisten, wurde die Bestimmung für **4** durch Einkristall-Röntgenbeugung bei tiefer Temperatur wiederholt, wobei plausible NH-Wasserstofflagen resultierten. Abgesehen von Temperatureffekten stimmen die drei unabhängigen Strukturbestimmungen für **4** hinsichtlich der Zellparameter und der intermolekularen Bindungslängen und -winkel in befriedigender Weise überein. Das erstmalig untersuchte 4-Iodhomolog **5** schließlich kristallisiert monoklin in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pc* und enthält, anders als die übrigen Glieder der Reihe, zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2).

Die inneren Bindungslängen und -winkel der Moleküle von **1**–**5** liegen in normalen Bereichen, es treten jedoch infolge von Drehungen um die S-C-Bindungen deutlich unterschiedliche Molekülkonformationen auf (Tab. 2). Während für **1**–**4** die häufig zu beobachtende Vorzugskonformation aromatischer Sulfonami-

Tab. 2. Konformationen der Moleküle von **1 – 5** (Angaben in °).

| Torsionswinkel | **1** | **2** | **3** | **4** | **5**[a] | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C(12)-C(11)-S(1)-O(2) | −14,2(2) | −7,8(2) | −7,2(2) | −10,8(1) | −35,5(3) | −20,9(3) |
| C(16)-C(11)-S(1)-O(2) | 167,1(2) | 173,4(1) | 174,5(2) | 172,8(1) | 146,5(3) | 159,7(2) |
| C(12)-C(11)-S(1)-O(1) | −143,6(2) | −137,2(2) | −136,7(2) | −140,4(1) | 91,5(2) | −148,8(2) |
| C(16)-C(11)-S(1)-O(1) | 37,7(2) | 44,0(2) | 45,0(2) | 43,3(1) | −86,5(3) | 31,8(3) |
| C(12)-C(11)-S(1)-N(1) | 101,1(2) | 108,2(2) | 108,7(2) | 104,6(1) | −152,7(2) | 95,1(3) |
| C(16)-C(11)-S(1)-N(1) | −77,7(2) | −70,7(2) | −69,6(2) | −71,8(1) | 29,3(3) | −84,3(3) |

[a] Rechte Spalte gilt sinngemäß für das höher nummerierte Molekül.

de zutrifft, bei der eine S-O-Bindung [hier S(1)-O(2)] annähernd parallel zum Arylring orientiert ist, nehmen die unabhängigen Moleküle der Iodverbindung **5** erheblich voneinander abweichende Konformationen an, die insofern auch nicht mit der genannten Standardkonformation übereinstimmen, als im niedriger nummerierten Molekül die Ebene O(1)-S(1)-C(11), im höher nummerierten die Ebene N(11)-S(11)-C(21) ungefähr senkrecht zur Ringebene gerichtet ist (vgl. hierzu auch Abb. 8 und die zugehörigen Erläuterungen im Text).

*Die Kristallstrukturen im Überblick*

In den Molekülpackungen der Arensulfonamide **1 – 5** spielen starke Wasserstoffbrücken des Typs N-H···O=S die strukturbestimmende Rolle, während die Abwandlung der 4-Substituenten an den Arylringen lediglich sekundäre, wenn auch zum Teil gravierende Veränderungen in bestimmten Einzelheiten der Packungsarchitekturen hervorruft. In sämtlichen Strukturen verflechten sich die Wasserstoffbrücken zu zweidimensionalen Netzwerken, wofür die $H_2NSO_2$-Gruppe mit dem Donor-Akzeptor-Verhältnis von 2:2 und annähernder Koplanarität der auf engem Raum konzentrierten Wasserstoff- und Sauerstoffatome ideale Voraussetzungen mitbringt. Diese 2D-Netzwerke bilden die Grundlage für lamellare Hybridschichten, in denen die innere polare Lamelle aus Sulfonamid-Gruppen besteht, die umhüllenden Schichtregionen von den Arylringen gebildet werden und die 4-Substituenten sich an den Schichtoberflächen befinden. Der Substituenteneffekt äußert sich in der Feinstruktur der Wasserstoffbrückensysteme (zwei Zweizentrenbrücken in **1 – 4**, vier Dreizentrenbrücken in **5**), ferner in der Wellung der Schichten, im Verteilungsmuster der Ringe auf die beiden Schichtseiten und in der Natur der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten.

Der chemisch interessanteste Aspekt betrifft die Art und Weise, wie bei der Stapelung der Schichten im Kristallverband möglichst hohe Packungsdichten erreicht werden. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Fluorverbindung **1** grundlegend von den Strukturen **2 – 5**, wobei die auffällige Differenzierung offenbar nicht durch den kleineren Radius des Fluoratoms, sondern durch dessen extreme Elektronegativität und geringe Polarisierbarkeit bedingt ist. In **2 – 5** wird optimale Packungsdichte auf dem Wege realisiert, dass sich die Arylgruppen in gestaffelter Anordnung mit den Arylgruppen der Nachbarschichten verzahnen (vgl. Abbn. **3** und **6**). Dadurch gelangen die 4-ständigen Substituenten mit Sauerstoff- oder Stickstoffatomen der Nachbarschichten in enge Kontakte, die im Fall von **2**, **3** und **5** als Halogenbrücken [7a] des Typs C-X···O (X = Cl, Br) bzw. C-I···N anzusehen sind. Im Gegensatz dazu wird dieses Packungsprinzip bei Struktur **1** strikt vermieden, indem sich die Fluoratome in den Grenzbereichen zwischen den nicht verzahnten Schichten segregieren und große Abstände zu den polaren Lamellen der Nachbarschichten wahren (vgl. Abb. 9).

Um trotzdem eine dichte Packung zu verwirklichen, nehmen die Schichten in **1** eine stark gewellte Form an, die schichtinterne ($\pi\cdots\pi$)-Stapelung der Arylringe [11] zulässt, wie sie in **2 – 5** weder innerhalb der Schichten noch zwischen Nachbarschichten vorkommt. Infolge der unterschiedlichen Stapelungsmodi treten kurze Halogen-Halogen-Kontakte paradoxerweise nur in **1** auf, nicht jedoch bei den höheren Homologen, obwohl im Allgemeinen die Tendenz zur Ausbildung derartiger Wechselwirkungen mit der Polarisierbarkeit, d. h. mit der Ordnungszahl der Halogenatome zunimmt [7b]. Aus Sicht des Kristall-Engineerings sei erwähnt, dass es durchaus möglich ist, ähnliche lamellare Schichtverbände mit generell auftretenden Halogen-Halogen-Zwischenschichtkontakten zu erzeugen. Hierzu muss man die Flächenkonzentration der 4-Halogenaryl-Gruppen zu beiden Seiten der polaren Lamelle erhöhen und so die gegenseitige Penetration der Schichten durch sterische Hinderung unterbinden. Vor einiger Zeit haben wir Moleküladdukte

aus Di(arensulfonyl)aminen und Sauerstoffbasen [1e] sowie Metall-di(arensulfonyl)amide [1c, d] beschrieben, die eine entsprechende Packungsarchitektur mit kurzen Zwischenschichtkontakten der Art C-X···X-C (X = Cl, Br, I) aufweisen.

Von den 4-ständigen Halogenatomen in **1**, **2**, **3** und **5** ist keines in der Lage, mittels halogenspezifischer Wechselwirkungen [7] die dominierenden starken H-Brücken wirksam zu konterkarieren und das allgemeine Bauprinzip der lamellaren Schichten aufzubrechen. Dieser Effekt tritt erst dann ein, wenn der 4-Substituent selbst über ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückendonor- oder/und -akzeptor-Potenzial verfügt, so zum Beispiel schon bei 4-Nitrobenzolsulfonamid [9b], dessen Struktur aus dünnen Molekülschichten („Blättern") auf der Grundlage einer (N-H···O=S)- und einer (N-H···O-N)-Brücke besteht. Ob und inwieweit die für **1–5** charakteristischen lamellaren Schichten bei den stellungsisomeren Sulfonamiden erhalten bleiben, ist gegenwärtig nicht zu überblicken. Eine entsprechende Suche in der CSD [4] ergab lediglich einen vereinzelten Hinweis auf 2-Methylbenzolsulfonamid [9b]. In der betreffenden Struktur sind die Moleküle über (N-H···O=S)-Brücken zu einem drei- statt einem zweidimensionalen Netzwerk assoziiert, so dass zumindest in diesem Fall ein tief greifender, offenbar durch sterische Hinderung hervorgerufener Einfluss der Substituentenposition auf die Packung sichtbar wird.

*Vorbemerkungen zu den Strukturbeschreibungen*

Im Folgenden sollen zunächst die vergleichsweise einfacheren Strukturen der isotypen Verbindungen **2–4** betrachtet werden. Anschließend wird erörtert, welche Veränderungen in den Packungen eintreten, wenn man das größte verfügbare bzw. das kleinste Halogenatom in die 4-Position des Arylrings einführt. Zur Bewertung kurzer intermolekularer Atomabstände werden die konventionellen isotropen Van-der-Waals-Radien [12] und, dem Modell der polaren Abflachung [13] folgend, für die schwereren Halogenatome die fallweise adäquateren polaren Kleinradien herangezogen (isotrope Radien: C 170, N 155, O 152, F 147, Cl 175, Br 185, I 198 pm, H 120 pm [12a] bzw. 110 pm [12b]; polare Kleinradien: Cl 158, Br 154, I 176 pm). Den graphentheoretischen Analysen der Wasserstoffbrückenmuster liegen die Richtlinien von Bernstein *et al.* [6c] zugrunde. Für schwache H-Brücken des Typs C-H···A (Tabn. 4, 5, 7, 8) wurden die C-H-Bindungslängen auf 108 pm normalisiert [14a].

Tab. 3. Starke Wasserstoffbrücken in den lamellaren Schichten von **2–4** (Angaben in pm oder °).

| D-H···A | Nr. | D-H | H···A | D···A | D-H···A |
|---|---|---|---|---|---|
| N(1)-H(1)···O(1$^{i}$) | **2** | 81(2) | 210(2) | 289,6(2) | 168(2) |
| | **3** | 85(2) | 205(2) | 289,3(3) | 172(3) |
| | **4** | 83(2) | 206(2) | 288,3(2) | 170(2) |
| N(1)-H(2)···O(2$^{ii}$) | **2** | 81(2) | 211(3) | 290,7(2) | 169(2) |
| | **3** | 86(2) | 209(3) | 291,6(2) | 160(3) |
| | **4** | 80(2) | 212(2) | 291,5(2) | 173(2) |

Symmetrieoperatoren: $^{i}$ $x+0{,}5, -y+1{,}5, z-0{,}5$; $^{ii}$ $x-0{,}5, -y+1{,}5, z-0{,}5$.

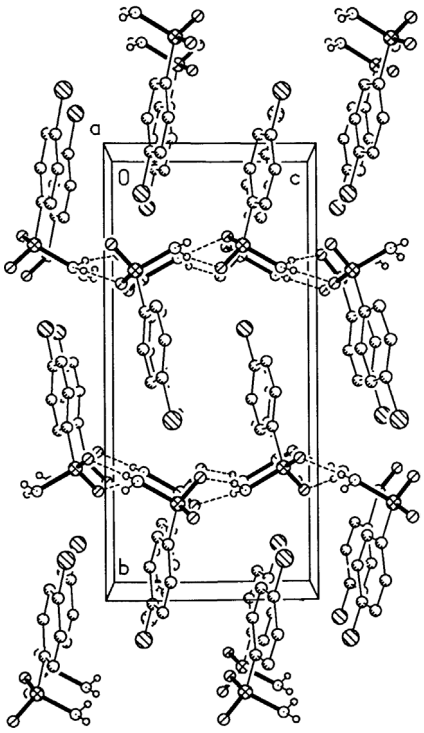



Abb. 3. Kristallstruktur von **2**: Querschnitt durch zwei vollständige und zwei partiell dargestellte lamellare Schichten (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt, CH-Gruppen ohne H-Atome).

*4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Methylbenzolsulfonamid*

Das Packungsprinzip der isotypen Verbindungen **2–4** ist in Abb. 3 am Beispiel des Chlorhomologs **2** dargestellt [15]. Die Moleküle sind parallel zur *xz*-Fläche über zwei Wasserstoffbrücken des Typs N-H···O (Tab. 3) zu lamellaren Schichten assoziiert. Diese Verbände werden durch *n*-Gleitspiegelung erzeugt, so dass durch jede Elementarzelle zwei Schich-

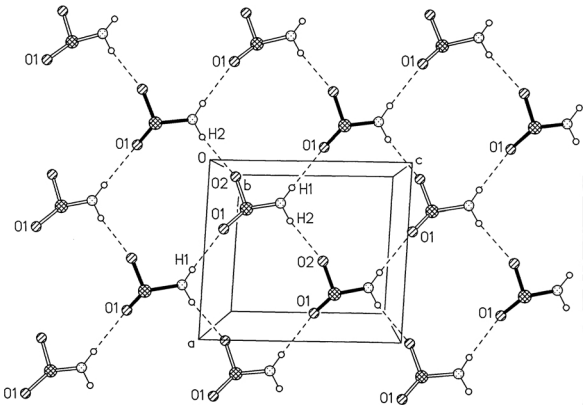



Abb. 4. Senkrechter Blick auf eine polare Lamelle in der Schichtstruktur von **2** (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt). An den Fragmenten mit vollen bzw. hohlen Bindungsbalken ragen die nicht gezeigten Arylringe nach oben bzw. nach unten aus der Lamelle heraus.

ten bei $y \approx 1/4$ und $y \approx 3/4$ verlaufen. In den polaren Lamellen, in Abb. 4 exemplarisch für **2** dargestellt, führt jede unabhängige H-Brücke zu einer linearen Molekülkette mit dem unitären Graphensatz C(4). Aus der Kombination der Ketten, die sich transversal zueinander in $[10\bar{1}]$- bzw. [101]-Richtung fortpflanzen, resultiert ein Maschendrahtmuster aus äquivalenten Ringen des binären Graphensatzes $R_4^4(14)$. Demnach ist jedes Molekül mit vier Nachbarn über Zweizentrenbrücken verknüpft; ein graphentheoretisch analoges Netzwerk findet sich in der Struktur der Fluorverbindung **1** (s. dort). Im Gegensatz zu **1** (Abb. 9) sind die inneren Lamellen bei **2**–**4** nur schwach gewellt, so dass die Arylringe mit vergleichsweise geringerer Schräglage (Inklination) von den Zentrallamellen abstehen. Die Ringe ordnen sich über *x*-Translation der Periode $a \approx 660$ pm zu parallelen Stapeln, die durch Gleitspiegelung alternierend auf die beiden Schichtseiten verteilt werden und auf jeder Seite durch geräumige Mulden der Breite $c \approx 745$ pm (**2**) bzw. 760 pm (**3** und **4**) voneinander getrennt sind. Die Inklination der Arylgruppen kann durch den Kippwinkel der Bindungen C(14)-X (X = 4-Substituent) relativ zur *xz*-Fläche (*ca.* 35°, Einzelwerte in Tab. 4), die Orientierung der Ringe bezüglich der *xy*-Fläche durch den Winkel zwischen der *x*-Achse und der Senkrechten auf die Ringebene (*ca.* 70°) beschrieben werden.

Benachbarte Schichten stehen über die Symmetriezentren und die *y*-orientierten zweizähligen Schraubenachsen miteinander in Beziehung (Abb. 3) und erreichen eine optimale Packungsdichte durch gestaffelte Verzahnung der Ringstapel im Abstand von $c/2$,

Tab. 4. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Nachbarschichten in den Strukturen von **2**–**4** (Angaben in pm oder °).

| Parameter | **2** (X = Cl) | **3** (X = Br) | **4** (X = C) |
|---|---|---|---|
| H(13)···N($1^{iii}$) | 252 | 258 | 259 |
| C(13)···N($1^{iii}$) | 358,3(2) | 364,0(3) | 362,5(2) |
| C(13)-H(13)···N($1^{iii}$) | 169 | 166 | 160 |
| H(1)-N(1)-S(1) | 114(2) | 117(2) | 115(1) |
| H(2)-N(1)-S(1) | 112(2) | 110(2) | 115(1) |
| H(1)-N(1)-H(2) | 118(2) | 119(3) | 113(2) |
| H($13^{iv}$)···N(l)-S(l) | 111 | 114 | 114 |
| H($13^{iv}$)···N(1)-H(1) | 103 | 105 | 107 |
| H($13^{iv}$)···N(1)-H(2) | 96 | 89 | 90 |
| mittlerer Winkel an N(1) | 109 | 109 | 109 |
| X(1)···O($1^{v}$) | 312,6(1) | 312,0(2) | 341,1(2) |
| C(14)-X(1)···O($1^{v}$) | 168,2(1) | 168,9(1) | 161,3(1) |
| X(1)···O($1^{v}$)-S($1^{v}$) | 130,9(1) | 130,1(1) | 132,5(1) |
| $\tau^{a}$ | 36,4 | 36,9 | 32,6 |

Symmetrieoperatoren: $^{iii}$ $-x+1{,}5,\ y-0{,}5,\ -z+1{,}5$; $^{iv}$ $-x+1{,}5,\ y+0{,}5,\ -z+1{,}5$; $^{v}$ $-x+0{,}5,\ y-0{,}5,\ -z+1{,}5$; $^{a}$ $\tau$ = Kippwinkel der Bindung C(14)-X(1) relativ zur *xz*-Fläche.

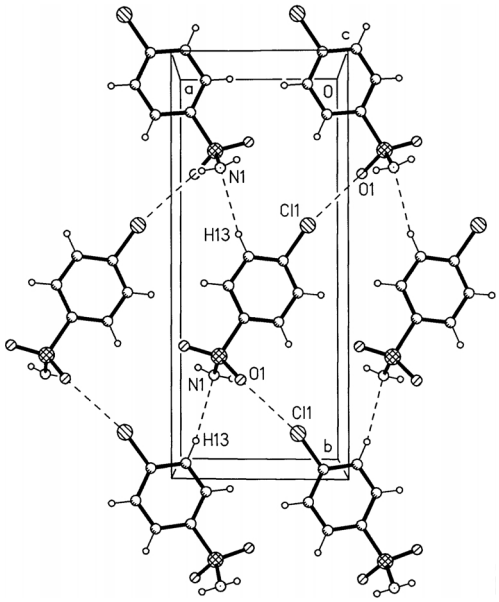



Abb. 5. Intermolekulare Wechselwirkungen (gestrichelt) zwischen benachbarten Schichten in der Struktur von **2**.

wobei die Ringe so tief, wie es sterisch möglich ist, in die Mulden der Nachbarschichten eindringen. Mit dieser Anordnung sind weder ($\pi\cdots\pi$)- oder (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen [11] noch kurze intermolekulare Halogen-Wasserstoff-Kontakte [7c], (Halogen$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen [7d] oder Halogen-Halogen-Kontakte [7b] verbunden. Stattdessen verursacht die Verzahnung der Schichten anders geartete Anziehungswechselwirkungen zwischen den Molekülen, die in Abb. 3 par-

allel zu den zweizähligen Schraubenachsen in *y*-Richtung aufgereiht sind. In jeder der drei Strukturen existiert eine schwache Wasserstoffbrücke $C_{ar}$-H···N [14b], in **2** und **3** außerdem eine Halogenbrücke C-Cl/Br···O [7a]. Die zugehörigen geometrischen Daten sind in Tab. 4 zusammengefasst; man beachte die zur Linearität tendierenden Brückenwinkel von 160–170° und die (verzerrt) tetraedrischen Konfigurationen der Stickstoffatome. Wie es Abb. 5 für das Chlorhomolog **2** veranschaulicht, führt in den Halogenverbindungen das Zusammenspiel der zwei Wechselwirkungen zu Molekülblättern mit 20-gliedrigen Ringmotiven, wobei jede Kontaktart für sich allein eine $2_1$-symmetrische Zickzack-Kette in *y*-Richtung erzeugt, jedes Molekül den Knoten einer (C-H···N)- und einer (C-X···O)-basierten Kette darstellt und das resultierende Blatt sich parallel zur *xy*-Fläche erstreckt. Bei den Halogenbrücken fällt auf, dass der Abstand d(Br···O) = 312,0(2) pm nicht länger, sondern andeutungsweise kürzer als d(Cl···O) = 312,6(1) pm ist, ein Phänomen, das sinngemäß auch für Halogen-Halogen-Kontaktabstände in anderen isostrukturellen Chlor- und Bromverbindungen beobachtet wurde [8a] und mit der polaren Abflachung der schwereren Halogenatome [13] zu erklären ist. In Bezug auf die isotropen Van-der-Waals-Radien unterschreiten die (X···O)-Abstände in **2** und **3** die entsprechende Radiensumme um 14 pm (4 %) bzw. 25 pm (7 %). Legt man hingegen für die Halogenatome die polaren Kleinradien zugrunde, so stellen sich die (C-X···O)-Sequenzen eher als normale Van-der-Waals-Kontakte mit schwachem Halogenbrücken-Charakter dar; befriedigend ist dabei, dass die andeutungsweise zu erkennende Abstandsreihung d(Br···O) < d(Cl···O) mit der Radienabfolge r(Br) < r(Cl) im Einklang steht.

Aus Abb. **5** könnte man folgern, dass die Inklination der Moleküle relativ zur *xz*-Fläche hauptsächlich dazu dient, die geometrische Komplementarität der Bindungszentren in den (C-H···N)- und (C-Cl/ Br···O)-Wechselwirkungen zu optimieren. Diese Deutung, die im Fall der Halogenverbindungen durchaus plausibel erscheint, verliert jedoch an Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, dass sich das Methyl-Analogon hinsichtlich der Inklination und der Lage des 4-Substituenten relativ zum Sauerstoffatom $O(1^V)$ nicht wesentlich von den Halogenverbindungen unterscheidet (s. Tab. 4). Demnach bietet sich an, den tatsächlichen Grund für die Inklination in der sterisch günstigen, weil alternierend gestaffelten Anordnung der $H_2NSO_2$- und X-Gruppen in den Kontaktzonen der Molekülschichten zu sehen (in Abb. 5 bei $y \approx 1/4$ und $y \approx 3/4$). Gegenüber diesem strukturprägenden Raumerfüllungsbestreben scheinen die gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen nur stabilisierende Sekundäreffekte darzustellen und mit ihrer geometrischen Optimierung allenfalls die Feinjustierung der Inklination zu beeinflussen. Letzteres äußert sich vor allem in den Winkeln C-H···N und C-X···O (X = Cl, Br, C) sowie dem Inklinationswinkel $\tau$, die für **2** und **3** jeweils sehr ähnliche, für **4** jedoch signifikant davon abweichende Werte aufweisen, also einen deutlichen Zusammenhang mit der Existenz oder Nichtexistenz der Halogenbrücke erkennen lassen. Bedauerlicherweise musste die Methylgruppe von **4** wegen Rotationsunordnung auf zwei Lagen verfeinert werden (Abb. 1), so dass keine zuverlässigen Informationen über die eventuelle Beteiligung dieser Gruppe an schwachen Wasserstoffbrücken C-H···O/N zu erhalten waren. Ungeachtet dessen ist deutlich geworden, dass die vergleichende Strukturuntersuchung homologer Halogenverbindungen an Informationswert gewinnen kann, wenn man die entsprechende Methylverbindung in den Vergleich einbezieht. Im vorliegenden Fall, wo **4** günstigerweise der Chlor-Methyl-Austauschregel [5b] gehorcht und isotyp zu **2** (und **3**) kristallisiert, konnte die Frage, ob den Halogenbrücken eine strukturprägende Primärrolle zukommt, mit angemessener Sicherheit verneint werden. In den Strukturen zweier polymorpher Formen von Di(4-brombenzolsulfonyl)amin [1g] hingegen, in denen das Verhältnis NH/OS auf 1:4 gegenüber 2:2 für **3** verringert ist, beteiligen sich intermolekulare Halogenbrücken gleichberechtigt mit starken Wasserstoffbrücken an der Packungsgestaltung, obwohl sie mit d(Br···O) = 320–338 pm deutlich länger sind als die entsprechende, strukturell untergeordnete Wechselwirkung in **3**.

*4-Iodbenzolsulfonamid*

In der Struktur des Iodhomologs **5** (Abb. 6) erstrecken sich die lamellaren Schichten parallel zur *xz*-Fläche. Durch jede Elementarzelle verläuft eine einzelne Schicht entsprechend der *c*-Gleitspiegelebene bei $y = 1/2$. Die zwei unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit, mit gleichsinnig gerichteten Arylringen, sind durch *x*-Translation der Periode $a =$ 834 pm zu Doppelstapeln aufgereiht, die sich als Ergebnis der Gleitspiegelung alternierend auf die beiden Seiten der inneren Lamelle verteilen. Letztere ist nur geringfügig gewellt, die Kippwinkel der Bin-

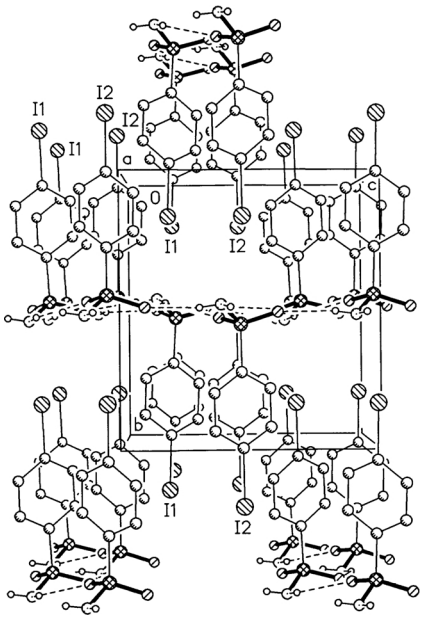



Abb. 6. Kristallstruktur von **5**: Querschnitt durch eine vollständige und zwei partiell dargestellte lamellare Schichten (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt, CH-Gruppen ohne H-Atome).

dungen C(14)-I(1) und C(24)-I(2) relativ zur *xz*-Fläche betragen 8,7 bzw. 8,3°. Benachbarte Schichten sind aufgrund von *y*-Translation gestapelt und erreichen dichte Packung durch gestaffelte Verzahnung der Ringdoppelstapel. Abgesehen von der Existenz der Doppelstapel besteht weitgehende Ähnlichkeit mit den Packungen von **2**–**4** (Abb. 3). Dementsprechend finden sich in Struktur **5** weder ($\pi\cdots\pi$)- oder (C-H$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen noch kurze intermolekulare Halogen-Wasserstoff-Kontakte, (Halogen$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen oder Halogen-Halogen-Kontakte; der kürzeste Iod-Iod-Abstand, d[I(1)···I(2)] = 495,5 pm mit I(2) bei $x+1$, $y$, $z$ innerhalb des Doppelstapels, übertrifft den isotropen Van-der-Waals-Durchmesser des Iodatoms um 100 pm.

Ungeachtet der weitgehenden Übereinstimmung in der Schichtstapelung unterscheidet sich das Wasserstoffbrücken-Netzwerk in **5** (Abb. 7 und Tab. 5) tief greifend von den isostrukturellen Netzen in **2**–**4**. Während bei den letzteren jedes Molekül über Zweizentrenbrücken mit vier Nachbarn verknüpft ist, erhöht sich im Netzwerk von **5** die entsprechende Koordinationszahl aller Moleküle auf sechs. Um den größeren Bedarf an (N-H···O)-Wechselwirkungen zu decken, wirkt in **5** jeder der vier unabhängigen Donoren als

Tab. 5. Starke Wasserstoffbrücken und kurze Kontakte C-H···A in der lamellaren Schicht von **5** (Angaben in pm oder °).

| Nr. | D-H···A | D-H | H···A | D···A | D-H···A |
|---|---|---|---|---|---|
| 1a | N(l)-H(l)···O(11$^{i}$) | 78(2) | 241(3) | 302,7(3) | 137(3) |
| 1b | N(1)-H(l)···O(12$^{ii}$) | 78(2) | 231(2) | 296,3(3) | 143(3) |
| 2a | N(l)-H(2)···O(12$^{i}$) | 81(2) | 241(3) | 311,2(3) | 145(3) |
| 2b | N(l)-H(2)···O(2$^{iii}$) | 81(2) | 237(3) | 302,8(3) | 138(3) |
| 3a | N(11)-H(3)···O(2) | 77(2) | 243(3) | 304,5(3) | 138(3) |
| 3b | N(11)-H(3)···O(1$^{iv}$) | 77(2) | 229(2) | 294,4(3) | 143(3) |
| 4a | N(11)-H(4)···O(1) | 80(2) | 243(3) | 312,7(3) | 146(3) |
| 4b | N(11)-H(4)···O(11$^{iii}$) | 80(2) | 235(3) | 297,3(3) | 136(3) |
| 5 | C(l6)-H(l6)···O(2$^{iii}$) | 108 | 282 | 359,6(3) | 129 |
| 6 | C(26)-H(26)···O(1$^{iv}$) | 108 | 265 | 347,0(4) | 133 |

Symmetrieoperatoren: $^{i}$ $x+1$, $-y+1$, $z-0{,}5$; $^{ii}$ $x+1$, $y$, $z$; $^{iii}$ $x$, $-y+1$, $z-0{,}5$; $^{iv}$ $x$, $-y+1$, $z+0{,}5$.

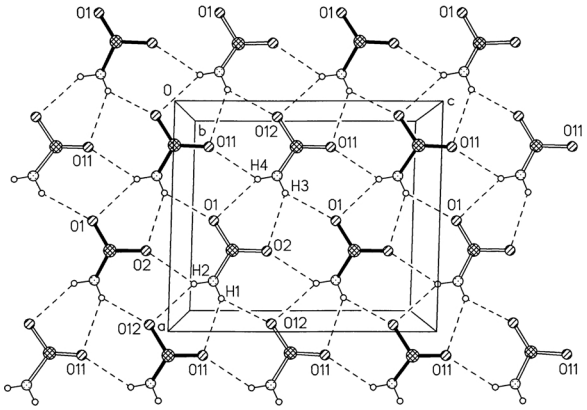



Abb. 7. Senkrechter Blick auf eine polare Lamelle in der Schichtstruktur von **5** (Erläuterungen s. Legende zu Abb. 4).

Bestandteil einer annähernd symmetrischen Dreizentrenbrücke N-H(···O)$_2$ und, komplementär dazu, jede der vier unabhängigen S=O-Gruppen als Akzeptor einer einfach gegabelten Brücke (N-H···)$_2$O. Da der mittlere (N···O)-Abstand der H-Brücken von 290 pm in **2**–**4** (Bereich: 288–292 pm) sprunghaft auf 303 pm in **5** (Bereich: 294–313 pm) ansteigt, liegt es nahe, den Umbruch des Brückenmusters auf den größeren Raumbedarf der Iodatome zurückzuführen. Das neue Muster stellt sich als lückenloses Mosaik aus zwei chemisch verschiedenen Arten von Sechsringen dar. Die erste Ringart wird von der $NH_2$- und der $SO_2$-Gruppe benachbarter Moleküle gebildet und ist mit dem binären Graphensatz $R_2^2(6)$ zu beschreiben, die Ringe der zweiten Art enthalten jeweils ein HNSO-Fragment, ein H-Atom und ein O-Atom aus drei verschiedenen Molekülen und entsprechen dem Graphensatz $R_2^2(6)$ erst auf drittem Niveau. In kristallographischer Hinsicht existieren zwei unabhängige Ringe der ersten und vier unabhängige Ringe der zweiten Art. Die der ersten Art

Tab. 6. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Nachbarschichten in der Struktur von **5** (Angaben in pm oder °).

| | | | |
|---|---|---|---|
| I(1)···N(1$^{v}$) | 320,1(2) | I(2)···N(11$^{v}$) | 329,0(3) |
| C(14)-I(1)···N(1$^{v}$) | 173,0(1) | C(24)-I(2)···N(11$^{v}$) | 165,2(1) |
| H(1)-N(1)-S(1) | 114(2) | H(3)-N(11)-S(11) | 115(3) |
| H(2)-N(1)-S(1) | 119(3) | H(4)-N(11)-S(11) | 122(2) |
| H(1)-N(1)-H(2) | 104(4) | H(3)-N(11)-H(4) | 103(3) |
| I(1$^{vi}$)···N(1)-S(1) | 109,6(1) | I(2$^{vi}$)···N(11)-S(11) | 106,3(1) |
| I(1$^{vi}$)···N(1)-H(1) | 102(2) | I(2$^{vi}$)···N(11)-H(3) | 94(2) |
| I(1$^{vi}$)···N(1)-H(2) | 107(2) | I(2$^{vi}$)···N(11)-H(4) | 113(2) |
| mittl. Winkel an N(1) | 109 | mittl. Winkel an N(11) | 109 |

Symmetrieoperatoren: $^{v}$ $x, y+1, z$; $^{vi}$ $x, y-1, z$.

beruhen auf den Brückenkomponenten 1a/2a und 3a/4a (Tab. 5) und erzeugen [20$\bar{1}$]-orientierte Molekülketten, in denen die Arylgruppen der asymmetrischen Einheiten abwechselnd nach oben oder nach unten von der polaren Lamelle abstehen; die verbleibenden Brückenkomponenten 1b bis 4b dienen zur Querverknüpfung der Ketten, wobei alle cyclischen Teilmuster der zweiten Art entstehen. Eine ausführliche Analyse des Gesamtmusters auf erstem und zweitem Niveau findet sich im Anhang.

Die Verzahnung der Schichten (Abb. 6) führt zu zwei unabhängigen Halogenbrücken des Typs C-I···N [7a]; Tab. 6 fasst die entsprechenden geometrischen Parameter zusammen. Bemerkenswert ist, dass die weicheren Iodatome Kontakte zu den weicheren Stickstoffatomen suchen, die härteren Chlor- oder Bromatome in **2** und **3** hingegen zu härteren Sauerstoffatomen. Die (C-I···N)-Winkel tendieren zur Linearität, die Stickstoffatome erreichen verzerrt tetraedrische Konfigurationen mit Winkelmittelwerten von 109°, die (I···N)-Abstände von 320 und 329 pm sind erheblich kleiner als die Summe der isotropen Van-der-Waals-Radien (353 pm) und unterschreiten auch die Summe aus isotropem Radius für Stickstoff und polarem Kleinradius für Iod (331 pm). Beide Kontaktabstände liegen im dritten Viertel des Bereichs 290 – 340 pm, der für strukturbestimmende Iod-Stickstoff-Wechselwirkungen in (Arensulfonylimino)iod-arenen [16a], 4-Iodbenzonitril [16b], 4-Iod-tetrafluorbenzonitril [16c], 4-Iodpyridin [16d] und im (1/1)-Cokristall von 1,4-Diiodbenzol mit 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan [16e] ermittelt wurden.

Die unterschiedlichen Konformationen der unabhängigen Moleküle (Tab. 2) sind offenbar auf sterische Effekte bei der Packungsoptimierung zurückzuführen. Das geht aus Abb. 8 hervor, die einen Ausschnitt aus einem der Moleküldoppelstapel zeigt, die durch *x*-Translation der asymmetrischen Einheit entstehen. Demnach orientieren sich die Arylringe durch Rotation um die S-C-Bindungen in der Weise, dass sterische Hinderungen sowohl zwischen den Ringen selbst als auch zwischen diesen und den durch Schichtverzahnung eingebetteten Iodatomen der Nachbarschicht minimiert werden. Die Arylringe haben eine gestaffelte Anordnung, der Interplanarwinkel benachbarter Ringe beträgt 67,8°, der Kippwinkel zwischen der *x*-Achse und der Senkrechten auf die Ringebene 34,2° für den niedriger bzw. −35,1° für den höher nummerierten Ring, und alle intermolekularen (C···I)- und (H···I)-Abstände sind größer als 390 bzw. 330 pm (vgl. Summen der isotropen Van-der-Waals-Radien [12]: 368 pm für C···I, 318 bzw. 308 pm für H···I). Aus der Orientierung der Arylringe resultieren die zwei in Abb. 8 angedeuteten (C-H···O)-Kontakte; sie können nach ihren geometrischen Parametern (Tab. 5) als schwache H-Brücken [14b] gelten, die die starken Brücken 2b und 3b zum jeweils gleichen Akzeptor begleiten.

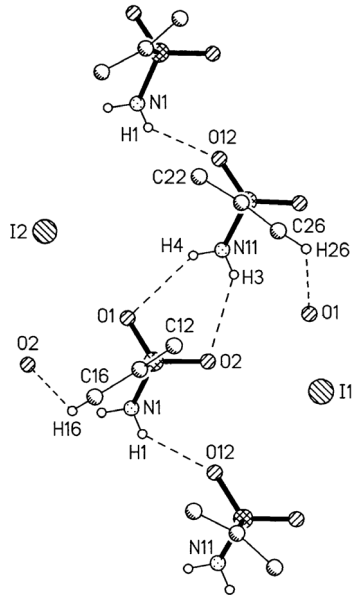



Abb. 8. Mit Nachbaratomen und Arylringfragmenten ergänzter Detailausschnitt aus der Schichtstruktur von **5** (vgl. Abb. 7).

*4-Fluorbenzolsulfonamid*

In der Struktur von **1** sind die lamellaren Schichten parallel zur *xy*-Fläche der orthorhombischen Zelle angeordnet und in Richtung der langen *c*-Kante gestapelt (Abb. 9). Durch jede Zelle verlaufen zwei Schichten bei $z = 1/4$ und $z = 3/4$. Die Moleküle in den Schichten stehen über *a*- und *b*-Gleitspiegelung und zweizählige Schraubenachsen parallel zur *y*-Achse, be-

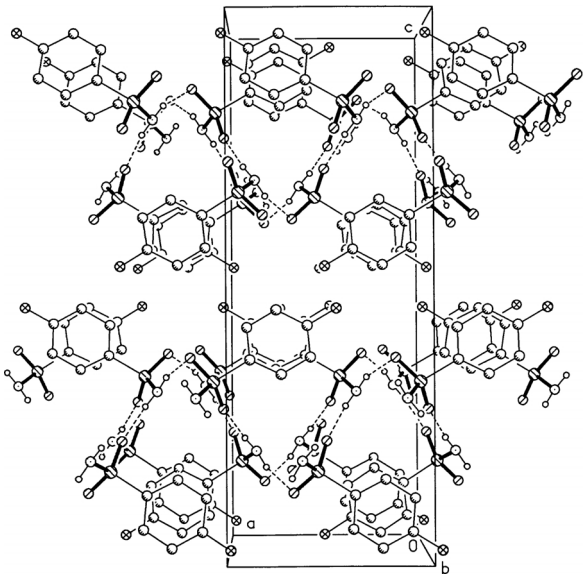



Abb. 9. Kristallstruktur von **1**: Querschnitt durch zwei lamellare Schichten (Wasserstoffbrücken N-H···O gestrichelt, CH-Gruppen ohne H-Atome).

nachbarte Schichten über Symmetriezentren, *c*-Gleitspiegelung und zweizählige Schraubenachsen parallel zur *x*- sowie zur *z*-Achse miteinander in Beziehung. Die im Gegensatz zu **2**–**5** stark gewellten polaren Lamellen haben ein Sägezahnprofil mit spitzen Winkeln von *ca.* 60°, zu quantifizieren durch den 59,4° betragenden Kippwinkel der Bindungen S(1)-C(11) relativ zur *xy*-Fläche. Durch *y*-Translation der Periode $b = 795$ pm entstehen Stapel von Arylringen, wobei die Senkrechten auf die Ringebenen mit der *y*-Achse Winkel von 22,2° bilden. Ähnlich wie bei **5**, jedoch abweichend von **2**–**4**, verteilen sich die Ringstapel nicht im einfachen Wechselmodus, sondern paarweise alternierend auf die beiden Schichtseiten. Die Sulfonamid-Gruppen dieser Stapelpaare erzeugen die Kammlinien der gewellten Lamelle, so dass auf jeder Schichtseite die Einzelstapel alternierend mit Winkeln von *ca.* 120° divergieren oder konvergieren. Die konvergierenden Stapel verzahnen sich zu Mischstapeln, in denen die Ringabstände auf $b/2$ verringert sind und die aromatischen Systeme in ($\pi\cdots\pi$)-Wechselwirkung treten. Mit dieser Anordnung wird bereits innerhalb der Schichten eine hohe Packungsdichte erreicht, und die gegenseitige Verzahnung der Schichten, mit den daraus resultierenden (F···O)- oder (F···N)-Kontakten, ist weder notwendig noch topologisch möglich. Dafür segregieren sich die elektronegativen Fluoratome in den Grenzbereichen zwischen benachbarten Schichten.

Tab. 7. Starke Wasserstoffbrücken und kurze Kontakte C-H···A in der lamellaren Schicht von **1** (Angaben in pm oder °).

| D-H···A | D-H | H···A | D···A | D-H···A |
|---|---|---|---|---|
| N(1)-H(2)···O($1^{i}$) | 88(3) | 213(3) | 297,1(2) | 159(2) |
| N(1)-H(2)···O($2^{ii}$) | 86(3) | 209(3) | 292,7(2) | 166(3) |
| C(13)-H(13)···O($1^{iii}$) | 108 | 268 | 362,4(3) | 146 |
| C(12)-H(12)···O($2^{iv}$) | 108 | 253 | 341,9(2) | 139 |

Symmetrieoperatoren: $^{i}$ $-x+1{,}5, y-0{,}5, z$; $^{ii}$ $-x+1, y-0{,}5, -z+1{,}5$; $^{iii}$ $x-1, y, z$; $^{iv}$ $x-0{,}5, y, -z+1{,}5$.

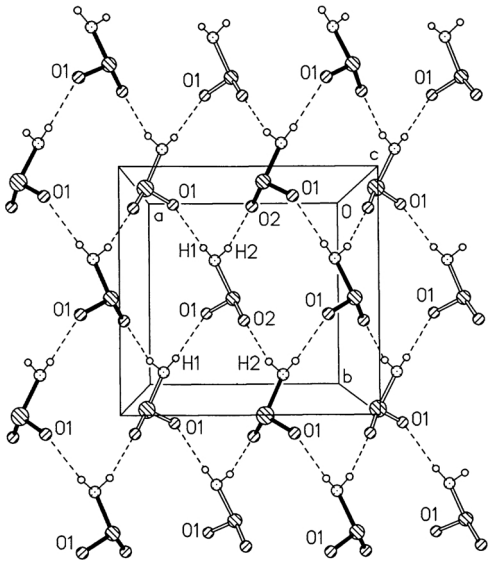



Abb. 10. Senkrechter Blick auf eine polare Lamelle in der Schichtstruktur von **1** (Erläuterungen s. Legende zu Abb. 4).

Das Wasserstoffbrückenmuster von **1** (Abb. 10, starke Zweizentrenbrücken in Tab. 7) stimmt mit den entsprechenden Netzwerken der isostrukturellen Sulfonamide **2**–**4** (Abb. 4) in der Graphensatzbeschreibung überein, obwohl es eine andere Raumgruppensymmetrie aufweist und außerdem stark gewellt ist. Während in **2**–**4** zwei lineare, transversal zueinander verlaufende und auf *n*-Gleitspiegelung beruhende C(4)-Ketten das $R_4^4(14)$-Maschendrahtmuster hervorbringen, entsteht bei **1** das graphentheoretisch äquivalente $R_4^4(14)$-Muster aus der Verknotung zweier zickzackförmiger C(4)-Ketten, die sich beide parallel zur *y*-Achse fortpflanzen und für die H-Brücke mit H(1) auf *b*-Gleitspiegelung, für die Brücke mit H(2) auf $2_1$-Transformation der Moleküle fußen. Für die jeweilige Verteilung der Arylring-Stapel auf die beiden Schichtseiten (s. oben) ist es ausschlaggebend, dass in den C(4)-Ketten mit *n*-Gleitspiegel- oder $2_1$-Symmetrie die Ringorientierung alterniert, in den Ket-

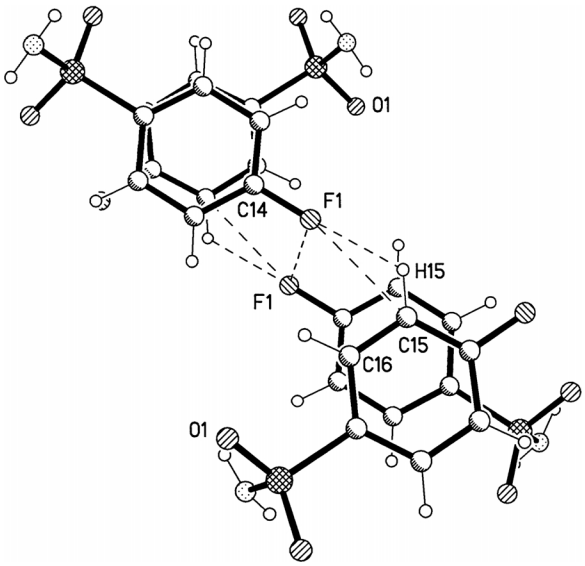



Abb. 11. Detailausschnitt aus der Schichtstruktur von **1** (vgl. Abb. 9): ($\pi\cdots\pi$)-Stapelung der Arylringe und kurze Zwischenschichtkontakte.

ten mit *b*-Gleitspiegelsymmetrie hingegen nicht. In den zwei Varianten des Wasserstoffbrücken-Netzwerks führen die voneinander abweichenden Symmetrien zu supramolekularen Unterschieden, die in den konventionellen Graphensätzen nicht zum Ausdruck kommen. Davon betroffen sind die cyclische Abfolge der unabhängigen H-Brücken 1 und 2 in den $R_4^4(14)$-Mustern (**1**: 1/1/2/2, **2**–**4**: 1/2/1/2) und die Orientierung der Arylringe in den Peripherien dieser Muster (Verteilung auf die beiden Schichtseiten für **1** im Verhältnis 3 : 1, für **2**–**4** alternierend im Verhältnis 2 : 2). Eine höher symmetrische Variante des gleichen $R_4^4(14)$-Musters findet sich in der Schichtstruktur von Methansulfonamid [17], wo die Moleküle auf Spiegelebenen in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* liegen, also nur eine unabhängige H-Brücke existiert und der Graphensatz $R_4^4(14)$ bereits auf dem ersten Niveau erscheint. Die im vorliegenden Zusammenhang bedeutsamere Struktur des unsubstituierten Benzolsulfonamids ist unseres Wissens nicht bekannt (keine Eintragung in der CSD [4]).

Neben den dominierenden starken Wasserstoffbrücken existieren innerhalb der Schichten von **1** zwei schwache H-Brücken des Typs C-H$\cdots$O (Tab. 7) sowie die erwähnte $\pi$-Stapelung der aromatischen Ringe. Von den schwachen H-Brücken, denen keine wichtige Rolle in der Packung zuzumessen ist, wirkt die erste zwischen Molekülen, die durch *x*-Translation auf der gleichen Schichtseite in Beziehung stehen, die zweite zwischen Molekülen auf verschiedenen Schichtseiten. Die in *y*-Richtung verlaufenden unendlichen $\pi$-Stapel (Abb. 11) beruhen auf Gleitspiegelung und sind durch folgende Parameter gekennzeichnet (Symmetrieoperatoren der Nachbarringe in Bezug auf den Stammring: $-x+1/2$, $y\pm1/2$, $z$): Interplanarwinkel $\varphi = 4{,}4°$, Ringzentrenabstände d(Z$\cdots$Z′) = 397 pm, Vertikalabstände $d_V$(Z$\cdots$$C_6$-Ebene) = 368 pm, Lateralverschiebung $d_L \approx 150$ pm, Torsion T(F$\cdots$Z$\cdots$Z′ $\cdots$F′) = 118°. Wegen der alternierenden Verdrehung der Ringe um *ca.* 120° gelangt jedes Fluoratom zwischen Wasserstoffatome der Nachbarringe. Da aus theoretischen Studien an Fluorbenzolen hervorgeht, dass derartige gestaffelte ($\pi\cdots\pi$)-Anordnungen stabiler sind als solche mit ekliptischen Fluoratomen [18], haben wir mit einer Suche in der CSD [4] geprüft, ob das in **1** beobachtete spezielle Stapelmotiv eine herausragende Bildungstendenz aufweist. Das ist nicht der Fall. Unter insgesamt 744 Treffern mit (4-F-$C_6H_4$-)-Gruppen fanden wir innerhalb der Grenzen T = 0–180°, d(Z$\cdots$Z′) = 300–400 pm und $\varphi$ = 0–15° überraschenderweise nur 92 unabhängige intermolekulare Stapelmotive als Bestandteile von 79 Strukturen (Strukturen mit $R > 10{,}0$ % ausgeschlossen; zur Erinnerung: **1** ist veröffentlicht [3] und folglich in den 79 Treffern enthalten). Von den 92 Stapelmotiven sind 54 (58,7 %) durch T = 180° und $\varphi = 0°$, weitere 11 (12,0 %) durch T = 0° und $\varphi = 0°$ gekennzeichnet; erstere beruhen auf Inversion in zentrosymmetrische Raumgruppen, letztere auf Translation der Moleküle. In den verbleibenden 27 Fällen (29,3 %) verteilen sich die T-Werte im Verhältnis 11:6:4:6 auf die Oktanten 0–45, 45–90, 90–135 und 135–180°. Demnach tritt in der Nähe der für **1** charakteristischen 120°-Torsion das Minimum der T-Verteilung auf. Dieser Befund kann als Indiz dafür gelten, dass in **1** die Segregation der Fluoratome und nicht die $\pi$-Stapelung den strukturbestimmenden Effekt darstellt. Im $\pi$-Stapel findet sich übrigens der kürzeste intermolekulare Fluor-Sauerstoff-Abstand der gesamten Struktur [F(1)$\cdots$O(1) in Abb. 11]; er beträgt 316,4(2) pm und übertrifft die Van-der-Waals-Schwelle um 17 pm.

Die Segregation der Fluoratome an den Schichtoberflächen führt zu engen Kontakten mit peripheren Atomen der Nachbarschichten (Abb. 11). Im Einzelnen handelt es sich um die in Tab. 8 aufgeführten und mit Winkelparametern ergänzten Abstände d[F(1)$\cdots$H($15^{v}$)] = 242, d[F(1)$\cdots$C($15^{v}$)] = 313 und d[F(1)$\cdots$F($15^{vi}$)] = 281 pm, die 25, 4 bzw. 13 pm klei-

Tab. 8. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Nachbarschichten in der Struktur von **1** (Angaben in pm oder °)[a].

| | | | |
|---|---|---|---|
| F(1)···H($15^{v}$) | 242 | C(14)-F(1)···$M^{v}$ | 144,2 |
| F(1)···$M^{v}$ | 316,8 | C(14)-F(1)···C($15^{v}$) | 154,6(1) |
| F(1)···C($15^{v}$) | 313,3(2) | C(14)-F(1)···C($16^{v}$) | 133,6(1) |
| F(1)···C($16^{v}$) | 334,8(2) | $\varepsilon$[F(1)···$M^{v}$] | 21,7 |
| F(1)···F($1^{vi}$) | 280,9(3) | $\varepsilon$[F(1)···C($15^{v}$)] | 22,0 |
| C(14)-F(1)···H($15^{v}$) | 155 | $\varepsilon$[F(1)···C($16^{v}$)] | 20,5 |
| F(1)···H($15^{v}$)-C($15^{v}$) | 123 | C(14)-F(1)···F($1^{vi}$) | 89,2(1) |

Symmetrieoperatoren: $^{v}$ $x-0{,}5,\ -y+0{,}5,\ -z+1$; $^{vi}$ $-x,\ -y+1,\ -z+1$; [a] M = Mittelpunkt der Bindung C(15)-C(16), $\varepsilon$[F(1)···Y] = Elevation des Vektors F(1)···Y relativ zur Ringebene.

ner sind als die jeweilige Summe der Van-der-Waals-Radien. Obwohl „organisch“ gebundene Fluoratome unstrittig als schlechte Wasserstoffbrückenakzeptoren gelten [7c, 19], vermögen schwache H-Brücken des Typs C-H···F-C unter günstigen Umständen durchaus eine strukturtragende Funktion auszuüben, so beispielsweise in kristallinen Fluorbenzolen [20], wo den CH-Donoren kein besserer Akzeptor als Fluor zur Verfügung steht. Die peripheren CH-Gruppen von **1** befinden sich in einer ähnlichen Situation, so dass die Sequenz C($15^{V}$)-H($15^{V}$)···F(1) gleicherweise als schwache H-Brücke anzusehen ist wie die entsprechende, geometrisch analoge Wechselwirkung in kristallinem Monofluorbenzol (**1**/$C_6H_5F$: H···F 242/247 pm, C···F 313/338 pm, C-H···F 123/140°). Für das vergleichbare hypothetische Modellassoziat $H_2C{=}C(H)H\cdots F\text{-}CH_3$ wurde der Gleichgewichtsabstand zu 242 pm berechnet, die zugehörige Wechselwirkungsenergie von $-2{,}79$ kJ mol$^{-1}$ beruht im Wesentlichen auf Dispersion mit einem signifikanten elektrostatischen Anteil [21]. In **1** wird die relativ kleinwinklige (C-H···F)-Brücke anscheinend von einer (C-F···$\pi$)-Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring überlagert. Das Fluoratom ist ungefähr äquidistant zu C($15^{V}$) und zum Mittelpunkt der Bindung C($15^{V}$)-C($16^{V}$) angeordnet, wobei die betreffenden Abstände mit 313 und 317 pm deutlich unterhalb der Schwelle von 333 pm liegen, die als plausible Ausschlussgrenze für (C-F···$\pi$)-Wechselwirkungen gilt [7d]. Die Natur des kurzen (F···F)-Kontakts in **1** bleibt unklar. Im Allgemeinen werden Halogen-Halogen-Anziehungswechselwirkungen nur mit den leichter polarisierbaren höheren Halogenatomen in Verbindung gebracht [7b], doch wurden gelegentlich auch kurze Fluor-Fluor-Kontakte im Bereich 275 – 285 pm als strukturbestimmende Faktoren eingeschätzt [8b, 22]. Im vorliegenden Fall neigen wir dazu, die inversionssymmetrische Sequenz C(14)-F(1)···F($1^{vi}$)-C($14^{vi}$) vielmehr als einen von der Symmetrie hervorgerufenen Effekt, möglicherweise mit destabilisierendem Charakter, anzusehen.

Tab. 9. Unitäre Motive und binäre Graphensätze für das Wasserstoffbrückenmuster von **5**.

| H-Brücken[a] | 1a | 1b | 2a | 2b | 3a | 3b | 4a | 4b |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1a | D | | | | | | | |
| 1b | $C_1^2(4)^b$ | D | | | | | | |
| 2a | $R_2^2(6)$ | $C_2^1(4)^b$ | D | | | | | |
| 2b | $D_3^3(9)$ | $D_3^3(9)$ | $D_2^3(7)$ | $C(4)^b$ | | | | |
| 3a | $C_2^2(8)^c$ | $C_2^2(8)^d$ | $C_2^2(8)^c$ | $D_3^2(7)$ | D | | | |
| 3b | $C_2^2(8)^d$ | $C_2^2(8)^e$ | $C_2^2(8)^d$ | $D_3^3(9)$ | $C_1^2(4)^b$ | D | | |
| 4a | $C_2^2(8)^c$ | $C_2^2(8)^d$ | $C_2^2(8)^c$ | $D_3^3(9)$ | $R_2^2(6)$ | $C_2^1(4)^b$ | D | |
| 4b | $D_3^2(7)$ | $D_3^3(9)$ | $D_3^3(9)$ | [n.d.][f] | $D_3^3(9)$ | $D_3^3(9)$ | $D_2^3(7)$ | $C(4)^b$ |

[a] Nummern gemäß Tab. 5; [b] parallel zur *z*-Achse; [c] parallel zu [20$\bar{1}$]; [d] parallel zur *x*-Achse; [e] parallel zu [201]; [f] nicht definiert (keine Verknüpfung auf dem zweiten Niveau).

Tab. 10. Atomsequenzen zu den binären Graphensätzen im Wasserstoffbrückenmuster von **5**.

| Satz | Anzahl | Atomsequenz |
|---|---|---|
| $R_2^2(6)$ | 2 | ···HNH··· mit ···OSO··· |
| $C_2^2(8)$ | 9 | ···OSNH···OSNH··· |
| $C_1^2(4)$ | 2 | ···H···OSO··· |
| $C_2^1(4)$ | 2 | ···HNH···O··· |
| $D_3^3(9)$ | 4[a] | [H···OSNH···OSO···H] |
| $D_3^3(9)$ | 4[b] | [O···HNH···OSNH···O] |
| $D_2^3(7)$ | 2 | [O···H···OSNH···O] |
| $D_3^2(7)$ | 2 | [H···O···HNSO···H] |

[a] Kombinationen 2b/3b, 2b/4a, 4b/1b, 4b/2a; [b] Kombinationen 2b/1a, 2b/1b, 4b/3a, 4b/3b.

### *Anhang: Graphentheoretische Analyse des Wasserstoffbrückenmusters in 4-Iodbenzolsulfonamid*

Jedes der vier unabhängigen Wasserstoffatome ist an zwei H-Brücken-Komponenten beteiligt (Abb. 7 und Tab. 5). Daher enthält der unitäre Graphensatz, in Tab. 9 auf der Hauptdiagonalen, acht Motivdeskriptoren: $N_1$ = DDDDDDC(4)C(4). Die beiden C(4)-Kettenmotive verlaufen parallel zur *z*-Achse und sind, was für das Folgende wichtig ist, nicht miteinander verknotet. Auf dem zweiten Niveau gibt es 28 mögliche unabhängige paarweise Kombinationen der acht (N-H···O)-Wechselwirkungen. Diese finden sich in Tab. 9 außerhalb der Hauptdiagonalen und sind in Tab. 10 mit ihren Häufigkeiten und Atomsequenzen zusammengefasst. Die chemische Äquivalenz der von den beiden Molekülen ausgehenden H-Brücken wird durch die kommutative Identität der Graphensätze von drei-

zehn Kombinationspaaren widergespiegelt, wobei für die $C_2^2(8)$-Muster die kristallographische Orientierung als Kombinationskriterium zu berücksichtigen ist (s. Fußnoten zu Tab. 9). Der in diesem Sinne nur einmal auftretende Graphensatz des zweiten Niveaus, $N_2(1b/3b) = C_2^2(8)^e$, beschreibt das einzige Kettenmuster, das parallel zu [201] verläuft; das potenzielle Gegenstück dazu, $N_2(2b/4b)$, bezieht sich auf die Kombination der unitären C(4)-Ketten und ist nicht definiert, da kein Weg von der einen zur anderen Kette existiert, der nicht eine weitere H-Brücke überqueren würde (s. unten).

Nach statistischen Untersuchungen an Sulfonamid-Strukturen [23] handelt es sich bei Wasserstoffbrücken zwischen $NH_2SO_2$- oder $RNHSO_2$-Gruppen in der Regel um Zweizentren-Wechselwirkungen, die entweder zu C(4)-Catemeren mit $\cdots$HNSO$\cdots$ als Repetiereinheit führen, wie es beispielsweise in **1 – 4** der Fall ist, oder $R_2^2(8)$-Dimere auf der Grundlage von zwei ($\cdots$HNSO$\cdots$)-Fragmenten erzeugen. Obwohl **5** anstelle von Zweizentren- vier unabhängige Dreizentrenbrücken aufweist, kommt dem genannten Kettenmuster im vergleichsweise komplexen System von Graphensätzen die größte Häufigkeit zu. Es tritt auf erstem Niveau zweimal als C(4), auf zweitem Niveau neunmal als $C_2^2(8)$ in Erscheinung; die Verdoppelung auf zweitem Niveau beruht auf der Regel, dass kristallographisch unabhängige H-Brücken getrennt zu berücksichtigen sind [6c] Das aus einem $NH_2$- und einem $SO_2$-Fragment bestehende $R_2^2(6)$-Ringmuster, in **5** zweimal vertreten, ist für Sulfonamid-Strukturen absolut uncharakteristisch; dafür tritt das sonst häufiger zu beobachtende $R_2^2(8)$-Muster nicht auf. Wie aus Tab. 10 ersichtlich, sind die je zweimal vorkommenden Graphensätze $C_1^2(4)$, $C_2^1(4)$, $D_2^3(7)$ und $D_3^2(7)$, die durch ungleiche Donor- und Akzeptorzahlen auffallen, eine direkte Folge der difunktionellen Donor- bzw. Akzeptorwirkung aller H- und O-Atome. Der Ursprung der finiten D-Muster, von denen $D_3^3(9)$ in Form von zwei chemisch unterschiedlichen Varianten mit jeweils vier Vertretern erscheint und den zweithäufigsten Graphensatz bildet, ist auf die Existenz zweier unabhängiger Moleküle A und B zurückzuführen und wird sichtbar, wenn man die H-Brücken in homo- und heteromolekulare Wechselwirkungen einteilt, je nachdem, ob Donor und Akzeptor aus äquivalenten Molekülen (Verknüpfung A$\cdots$A oder B$\cdots$B) oder aus nichtäquivalenten Molekülen (Verknüpfung A$\cdots$B) stammen. Laut Tab. 5 gibt es zwei homo- und sechs heteromolekulare Brücken, folglich auf zweitem Niveau eine homo/homo-, fünfzehn hetero/hetero- und zwölf homo/hetero-Kombinationen. Während die homo/homo-Kombination dem nicht definierten Graphensatz $N_2(2b/4b)$ entspricht, liegen die hetero/hetero-Kombinationen (1a/2a) und (3a/4a) den $R_2^2(6)$-Ringmustern und die übrigen hetero/hetero-Kombinationen den dreizehn Kettenmustern zugrunde. Letzteres ist leicht verständlich, da eine Kette aus zwei unabhängigen Molekülen auf zweitem Niveau nur mit der alternierenden Abfolge $\cdots$A$\cdots$B$\cdots$A$\cdots$B$\cdots$ zu erzeugen ist. Die zwölf finiten D-Muster resultieren aus den homo/hetero-Kombinationen. Sie enthalten ausnahmslos Fragmente aus vier Molekülen, deren Abfolgen [B$\cdots$A$\cdots$A$\cdots$B] oder [A$\cdots$B$\cdots$B$\cdots$A] auf zweitem Niveau offenkundig nicht verlängert werden können. Die zentralen Subeinheiten A$\cdots$A bzw. B$\cdots$B sind bimolekulare Segmente aus den unitären C(4)-Ketten, die endständigen Subeinheiten finite isotaktische Seitenarme dieser Ketten. Bei den heteromolekularen H-Brücken der Seitenarme handelt es sich übrigens um die oben genannten Brücken, die überquert werden müssen, um von dem einen zum anderen C(4)-Motiv zu gelangen.

## Experimenteller Teil

*(Röntgenstrukturbestimmungen)*

Die Verbindungen **1** und **5** waren Nebenprodukte bei der Synthese entsprechender Disulfonylamine (s. Einleitung), die übrigen wurden im Feinchemikalienhandel erworben (**2** und **3**: Lancaster, **4**: Acros Organics). Geeignete *Einkristalle* entstanden für **1** [3] durch Umkristallisation aus Ethanol + Wasser (1/1), für **2 – 5** durch Lösen der Substanz in Diethylether und langsames Mitführen des Solvensdampfes im Stickstoffstrom. Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturverfeinerungen von **2 – 5** sind in Tab. 1 zusammengefasst.

*Datensammlung und -reduktion:* Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Bruker SMART 1000 CCD). Es wurde mit monochromatisierter Mo-$K_\alpha$-Strahlung gemessen. Für **2**, **3** und **5** wurden Absorptionskorrekturen mit dem Programm SADABS durchgeführt.

*Strukturverfeinerung:* Die Strukturen wurden anisotrop an $F^2$ verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). NH-Wasserstoffatome wurden frei verfeinert (bei **3** und **5** jedoch mit Restraints zu den N-H-Abständen), H-Atome der aromatischen Ringe mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Bei **4** ist die Methylgruppe ungeordnet; sie wurde als zwei halbbesetzte, idealisierte starre Gruppen verfeinert, die zueinander einen konstanten Winkel von 60° um den Vektor C(14)-C(1) bilden. Bei **5** betrug der Flack-Parameter 0,037(12).

Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmungen (außer Strukturfaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC-247720 (für **2**), -247721 (**3**), -247722 (**4**) und -247723 (**5**) 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).


[1] Auswahl neuerer Veröffentlichungen: a) B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, Eur. J. Inorg. Chem. 2017 (2000); b) O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2388 (2000); c) O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2399 (2000); d) O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 2409 (2000); e) T. Hamann, D. Henschel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1051 (2002); f) T. Hamann, K. Wijaya, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Naturforsch. **57b**, 1152 (2002); g) V. Lozano, O. Moers, P. G. Jones, A. Blaschette, Z. Naturforsch. **59b**, 661 (2004).

[2] Lit. 1b und die dort angegebenen Literaturverweise.

[3] P. G. Jones, A. Weinkauf, Z. Kristallogr. **208**, 128 (1993).

[4] CSD = Cambridge Structural Database; s. F. H. Allen, Acta Crystallogr. **B58**, 380 (2002). Die im Text angeführten Ergebnisse von CSD-Recherchen beziehen sich auf die Version 5.25 vom April 2004 (316273 Strukturen).

[5] a) H. Förster, F. Vögtle, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 429 (1977); b) G. R. Desiraju, J. A. R. P. Sarma, Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.) **96**, 599 (1986); c) G. R. Desiraju, Crystal Engineering: The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam (1989).

[6] a) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, Coord. Chem. Rev. **137**, 357 (1994); b) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, Aust. J. Chem. **54**, 409 (2001); c) graphentheoretische Analyse von Wasserstoffbrückenmustern: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, Angew. Chem. **107**, 1689 (1995); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 1555 (1995).

[7] a) Halogenbrücken C-X$\cdots$O/N: P. Metrangolo, G. Resnati, Chem. Eur. J. **7**, 2511 (2001); b) Halogen-Halogen-Wechselwirkungen C-X$\cdots$X-C: V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Rae, G. R. Desiraju, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2353 (1994); c) Halogen-Wasserstoff-Wechselwirkungen C-X$\cdots$H-D (D = O, N, C): G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, hier: S. 202 – 224, Oxford University Press, Oxford (1999); d) (C-X$\cdots\pi$)-Wechselwirkungen: M. D. Prasanna, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **3**, 135 (2000).

[8] a) I. Csöregh, T. Brehmer, P. Bombicz, E. Weber, Cryst. Eng. **4**, 343 (2001); b) A. R. Choudhury, K. Nagarajan, T. N. Guru Row, Cryst. Eng. **6**, 43 (2003); c) D. Britton, W. W. Brennessel, Acta Crystallogr. **C60**, o552 (2004).

[9] a) P. Lightfoot, M. Tremayne, C. Glidewell, K. D. M. Harris, P. G. Bruce, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1625 (1993); b) M. Tremayne, C. C. Seaton, C. Glidewell, Acta Crystallogr. **B58**, 823 (2002).

[10] S. Vijay-Kumar, S. E. Senadhi, L. M. Rao, Z. Kristallogr. **202**, 1 (1992).

[11] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, Angew. Chem. **115**, 1244 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1210 (2003).

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

[13] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Crystallogr. **B41**, 274 (1985).

[14] Lit. 7c: a) S. 7 – 8; b) S. 29 – 121.

[15] Die für **2** – **4** geltende Molekülpackung einschließlich des Wasserstoffbrückenmusters wurde von Tremayne *et al.* [9b] aus Röntgenpulverdaten für **4** in Verbindung mit plausibel gesetzten NH-Wasserstofflagen korrekt hergeleitet.

[16] a) M. Boucher, D. Macikenas, T. Ren, J. D. Protasiewicz, J. Am. Chem. Soc. **119**, 9366 (1997); b) G. R. Desiraju, R. L. Harrow, J. Am. Chem. Soc. **111**, 6757 (1989); c) A. D. Bond, J. Griffiths, J. M. Rawson, J. Hulliger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2488 (2001); d) B. Ahrens, P. G. Jones, Acta Crystallogr. **C55**, 1308 (1999); e) F. H. Allen, B. S. Goud, V. J. Hoy, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2729 (1994).

[17] R. Fröhlich, B. Wibbeling, CSD [4], Private Communication (2000), Refcode MSULPHA01.

[18] J. D. Dunitz, ChemBioChem **5**, 614 (2004); dort weitere Literaturverweise.

[19] a) J. A. K. Howard, V. J. Hoy, D. O'Hagan, G. T. Smith, Tetrahedron **52**, 12613 (1996); b) J. D. Dunitz, R. Taylor, Chem. Eur. J. **3**, 89 (1997).

[20] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. **120**, 8702 (1998).

[21] I. Hyla-Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, Chem. Eur. J. **10**, 3411 (2004).

[22] a) J. Kowalik, D. VanDerveer, C. Clower, L. M. Tolbert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2007 (1999); b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1831 (2000).

[23] a) H. Bock, N. Nagel, C. Näther, Z. Naturforsch. **53b**, 1389 (1998); b) F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, New J. Chem. **23**, 25 (1999).