

Polysulfonylamine, CXXVIII [1].

Disulfonylamido-Gold(I)-Komplexe mit Tetrahydrothiophen als Ligand

Polysulfonylamine, CXXVIII. Disulfonylamido-gold(I) Complexes with Tetrahydrothiophene as Ligand

Birte Ahrens^{a,b} und Peter G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Germany

^b Current address: University of Bath, School of Chemistry, Bath BA2 7AY, Great Britain

Sonderdruckenforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: jones@xray36.anchem.nat.tu-bs.de

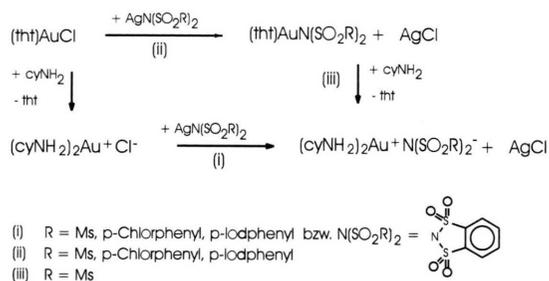
Z. Naturforsch. **55 b**, 803–813 (2000); eingegangen am 8. Juni 2000

Tetrahydrothiophene, Disulfonylamine

The molecular gold(I) complexes di(methanesulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophene)gold(I) (**1**), di(*p*-chlorobenzensulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophene)gold(I) (**2**), and di(*p*-iodobenzensulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophene)gold(I) (**3**), were synthesised from (tetrahydrothiophene)chlorogold(I) and the appropriate silver salt. Crystal structure analyses were performed for all three compounds (**3** both solvent-free and as a dichloromethane solvate **3a**) and revealed a variety of intermolecular contacts. Compound **1** crystallizes with four independent molecules, two of which are connected by a gold-gold interaction of 3.2869(8) Å; several short non-classical hydrogen bonds of the form C-H...O (the shortest with H...O 2.31 Å) are observed. In compound **2**, cyclodimers are formed via Au...Au contacts of 3.3302(8) Å; additionally Cl...Cl contacts of 3.457(3) Å are observed. Both forms of compound **3** are characterized by Au...I contacts, somewhat longer in **3** (3.6–4.3 Å) than in **3a** (3.4–3.5 Å). The di(arenesulfonyl)amide ligands in **2**, **3** and **3a** display approximate C₂ symmetry.

Einleitung

Disulfonylamide [N(SO₂R)₂⁻] sind wegen ihrer fünf Wasserstoffbrücken-Akzeptorgruppen interessante Komplexliganden für die Kristallstrukturanalyse. In Kombination mit Liganden, die gute Wasserstoffbrückendonoren sind, z. B. Amine, ist mit einem Netzwerk von Wasserstoffbrücken im Kristall zu rechnen. Vergleicht man Komplexe mit weniger stark ausgeprägten Wasserstoffbrückensystemen mit den entsprechenden Disulfonylamid-Komplexen (z. B. Chloro-Amin-Gold(I) Verbindungen mit den entsprechenden Disulfonylamid-Amin-Gold(I) Komplexen), so ist zum einen eine Zunahme der Stabilität festzustellen, zum anderen aber auch eine Verbesserung der Kristallisationseigenschaften [2]. Bei Verwendung eines Liganden ohne klassische Wasserstoffbrückendonorfunktion, wie Tetrahydrothiophen (tht), ist durch die guten Wasserstoffbrückenakzeptor-Eigenschaften der Disulfonylamidliganden mit der Ausbildung von nicht-klassischen Wasserstoffbrücken des Typs C-H...O zu rechnen. Durch diese Wasserstoffbrücken



Schema 1. Syntheschema für die Darstellung von Disulfonylamidkomplexen mit L₂Au⁺-Kation [2] oder koordiniert an (tht)Au.

werden die Disulfonylamido-tetrahydrothiophen-gold(I)-Komplexe stabilisiert, d. h. sie sind weniger licht- und wärmeempfindlich als das Edukt, Chloro-tetrahydrothiophen-gold(I).

Zur Darstellung der neuen Gold(I)-Amido-Komplexe wurden die Silbersalze von Dimesylamid (= Di(methansulfonyl)amid), Di(*p*-chlorobenzolsulfonyl)amid und Di(*p*-iodobenzolsulfonyl)amid mit (tht)AuCl in Acetonitril umgesetzt. Im Gegensatz zur Reaktion unter Ver-

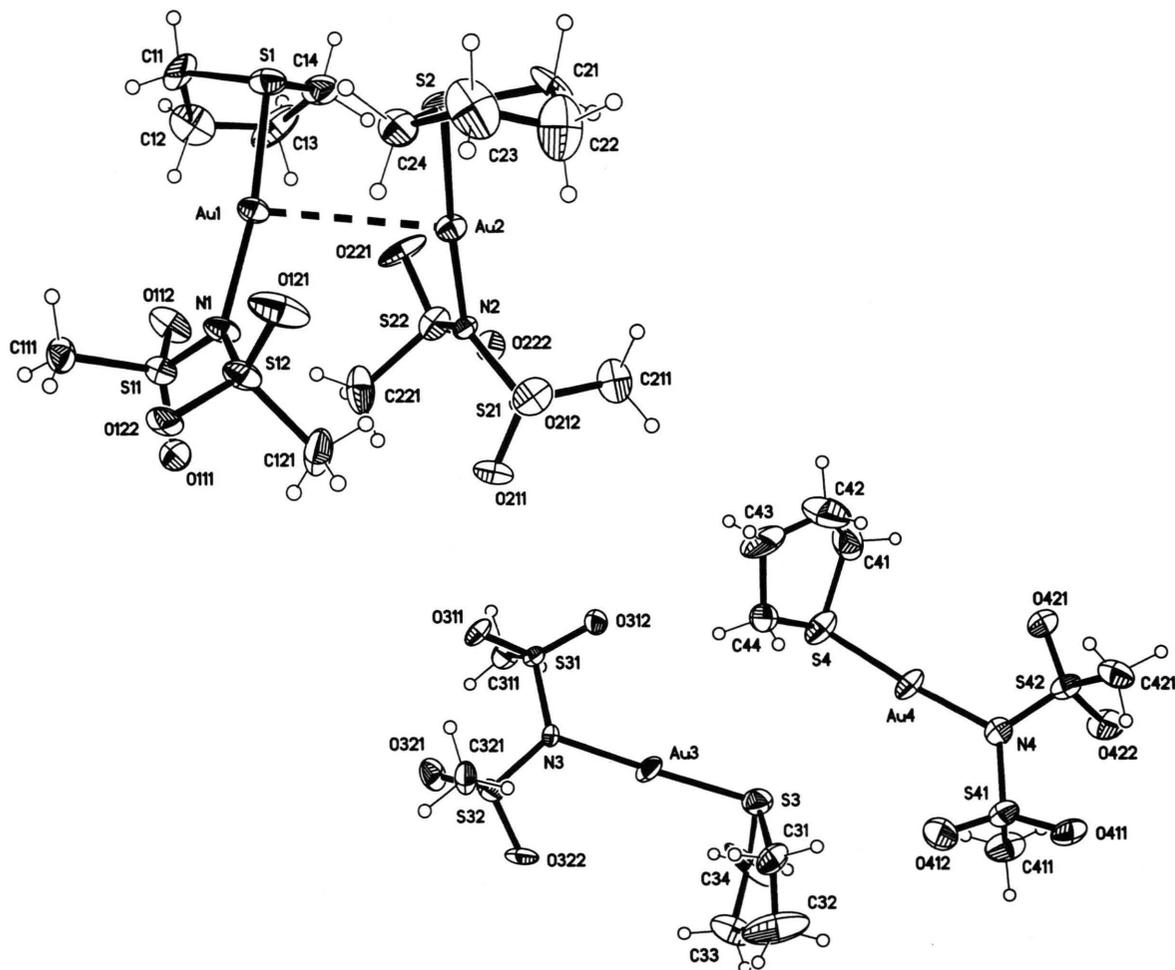


Abb. 1. Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (1). Die Moleküle der asymmetrischen Einheit, mit Numerierungsschema. Links: Dimerbildung durch aurophile Wechselwirkung. Rechts: Die monomeren Moleküle. Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich. Die unterbrochene Linie stellt eine Au...Au-Wechselwirkung dar.

wendung des Silbersalzes von *o*-Benzo-disulfonylamid (1,1,3,3-Tetraoxo-1,3,2-benzodithiazol), bei der der ionische Komplex $(\text{tht})_2\text{Au}^+$ (*o*-Benzo-disulfonylamid) $^-$ erhalten wurde [3], war das Reaktionsprodukt hier immer die molekulare Verbindung: Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (1), Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (2), und Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (3). Die Ausbeuten lagen bei 66% für das Dimesylamid; die Komplexe $(\text{tht})\text{AuX}$ mit $\text{X} = \text{Di}(p\text{-halogenbenzolsulfonyl})\text{amid}$ wurden in Ausbeuten kleiner 10% erhalten. Am Beispiel des Dimesylamido-Komplexes konnte gezeigt werden,

daß der tht-Ligand der molekularen Komplexe durch Aminliganden ausgetauscht werden kann. Unter Verwendung von Cyclohexylamin wurde der ionische Amin-Komplex in einer Ausbeute von 56% erhalten (Schema 1). Die dargestellten Komplexe mit Disulfonylamiden als Gegenion zersetzen sich vor Erreichen des Schmelzpunktes, im Mittel beginnt die Zersetzung bei Temperaturen größer 90 °C.

Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse

Die FAB-Massenspektren der molekularen Komplexe mit tht-Ligand enthielten bei Registrierung der Kationen den Molekülpeak für den Komplex,

Tab. 1. Konformation der Disulfonylamidgruppen.

| Verb. | — S-N-Bindungslängen [Å] — | | — O-S-N-S-Torsionswinkel [°] — | |
|-----------|----------------------------|-----------|--------------------------------|----------------------|
| 1 | S11-N1 | 1.622(9) | O111/O112-S11-N1-S12 | -43(1) / -171(1) |
| | S12-N1 | 1.643(10) | O121/O122-S12-N1-S11 | -161(1) / -33(1) |
| | S21-N2 | 1.637(10) | O211/O212-S21-N2-S22 | -44(1) / -170(1) |
| | S22-N2 | 1.623(9) | O221/O222-S22-N2-S21 | -168(1) / -38(1) |
| | S31-N3 | 1.632(10) | O311/O312-S31-N3-S32 | 37(1) / 165(1) |
| | S32-N3 | 1.616(10) | O321/O322-S32-N3-S31 | 37(1) / 167(1) |
| | S41-N3 | 1.626(11) | O411/O412-S41-N4-S42 | 35(1) / 165(1) |
| | S42-N3 | 1.649(11) | O421/O422-S42-N4-S41 | 169(1) / 39(1) |
| 2 | S2-N | 1.652(5) | O1/O2-S2-N-S3 | 154.8(3) / 25.4(5) |
| | S3-N | 1.639(6) | O3/O4-S3-N-S2 | 167.7(4) / 38.2(5) |
| 3 | S2-N1 | 1.639(5) | O1/O2-S2-N1-S3 | -23.7(4) / -153.5(3) |
| | S3-N1 | 1.645(5) | O3/O4-S3-N1-S2 | -163.2(3) / -33.6(4) |
| 3a | S3-N1 | 1.663(14) | O1/O2-S3-N1-S4 | 176(1) / 44(1) |
| | S4-N1 | 1.676(15) | O3/O4-S4-N1-S3 | 149(1) / 18(1) |
| | S5-N2 | 1.653(15) | O5/O6-S5-N2-S6 | -170(1) / -42(1) |
| | S6-N2 | 1.661(16) | O7/O8-S6-N2-S5 | -148(1) / -16(1) |

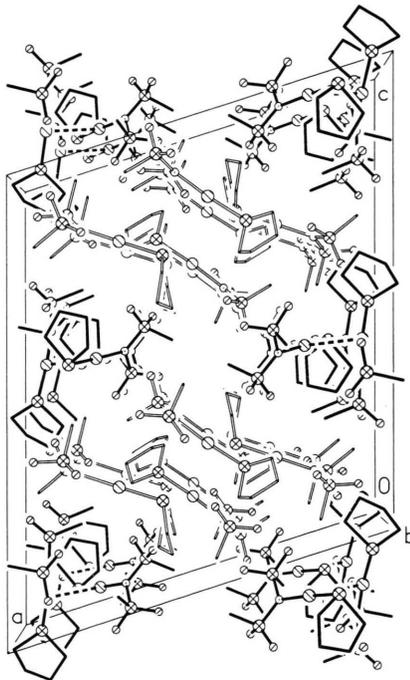


Abb. 2. Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (**1**). Sicht entlang der y -Achse. Geschlossene Bindungen: Teilstruktur der Dimer-Stapel. Offene Bindungen: Teilstruktur der Monomer-Stapel. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome und Wasserstoffbrücken, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen aurophile Wechselwirkungen dar.

bei Registrierung der Anionen den Molekülpeak des Disulfonylamids.

Tab. 2. C-H...O-Wasserstoffbrücken mit $H\cdots O < 2.6 \text{ \AA}$ und $C-H\cdots O > 130^\circ$ für **1**, bzw. $H\cdots O < 2.7 \text{ \AA}$ für **2**, mit Angabe des unitären Graphensatzes [16].

| Brücke | H...O [Å] | C...O [Å] | C-H...O [°] | N_1 |
|--------------------------------------|--------------|--------------|----------------|-------|
| 1: | | | | |
| C321-H32D...O111 | 2.41 | 3.377(14) | 170.2 | D |
| C321-H32E...O122 ⁱ | 2.41 | 3.346(15) | 159.4 | D |
| C421-H42E...O211 ⁱⁱ | 2.38 | 3.299(17) | 155.5 | D |
| C411-H41E...O321 ⁱⁱⁱ (ms) | 2.31 | 3.279(15) | 169.3 | D |
| C211-H21D...O411 ^{iv} | 2.36 | 3.331(16) | 170.4 | D |
| C24-H24B...O121 (ds) | 2.37 | 3.293(15) | 155.8 | D |
| C11-H11A...O311 ^v | 2.46 | 3.430(15) | 165.4 | D |
| C33-H33A...O312 ^{vi} (ms) | 2.59 | 3.323(17) | 130.9 | C(8) |
| C41-H41B...O322 ^{vii} (ms) | 2.40 | 3.361(18) | 163.9 | D |
| C21-H21A...O411 ^{iv} | 2.45 | 3.429(17) | 168.9 | D |
| C31-H31A...O412 (ms) | 2.51 | 3.328(17) | 139.7 | D |
| C24-H24A...O422 ^{viii} | 2.59 | 3.359(17) | 134.6 | D |
| 2: | | | | |
| C3-H3A...O2 ^{ix} (a) | 2.49 | 3.352(10) | 145.5 | R(16) |
| C12-H12...O1 ^{ix} (b) | 2.64 | 3.530(8) | 157.0 | R(10) |
| C15-H15...O4 ^x (c) | 2.55 | 3.231(8) | 129.2 | R(16) |
| 3: | | | | |
| C1-H1A...O4 ^{xi} | 2.45 | 3.309(8) | 145.5 | C(7) |
| C4-H4A...O1 ^{xii} | 2.53 | 3.182(7) | 122.9 | C(7) |
| 3a: | | | | |
| C98-H98A...O2 | 2.42 | 3.39(3) | 168.3 | D |

Operatoren: ⁱ $1-x, 1-y, 1-z$, ⁱⁱ $x, y-1, z$, ⁱⁱⁱ $1-x, y-0.5, 0.5-z$, ^{iv} $-x, y+0.5, 0.5-z$, ^v $1-x, -y, 1-z$, ^{vi} $1-x, y+0.5, 0.5-z$, ^{vii} $x, y-1, z$, ^{viii} $x, -0.5-y, 0.5+z$, ^{ix} $0.5-x, 1.5-y, 1-z$, ^x $-x, y, 1.5-z$, ^{xi} $1+x, y, z$, ^{xii} $1+x, 1+y, z$.

Die chemische Verschiebung der Protonen des tht-Liganden unterscheidet sich nicht von der

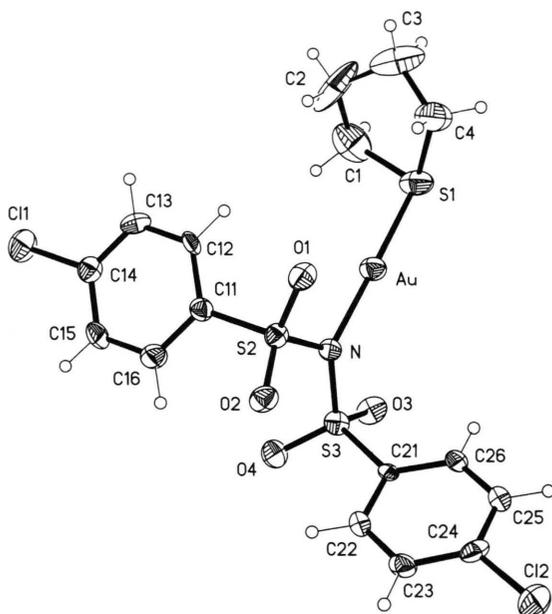


Abb. 3. Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (2). Asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich.

in (tht)AuCl. Die Signale des koordinierten Tetrahydrothiophens sind im Vergleich zum freien Liganden zu tiefem Feld verschoben. Die Protonen am α -C des Tetrahydrothiophens sind durch die Nähe zum Schwefel stärker entschirmt als die Protonen am β -C.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde exemplarisch für den Di(methansulfonyl)amid-Komplex (tht)AuNMs₂ (1) untersucht. Dieser molekulare Komplex zeigt in Aceton erwartungsgemäß keine Leitfähigkeit ($\Lambda_c = 4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$), der entsprechende ionische Komplex (CyNH₂)₂Au⁺NMs₂⁻ (Cy = cyclohexyl), zeigte geringe Leitfähigkeit ($\Lambda_c = 79 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vgl. 1:1-Elektrolyt PPN⁺Cl⁻ $140 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$) [2].

Diskussion der Kristallstrukturen

Von den drei Verbindungen konnten für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Kristalle des Dichlormethansolvats von 3, 3a, wurden als Nebenprodukt der Darstellung von (CyNH₂)₂Au⁺N(SO₂-*p*-C₆H₄I)₂⁻ erhalten.

Di(methansulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (1) kristallisiert mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit

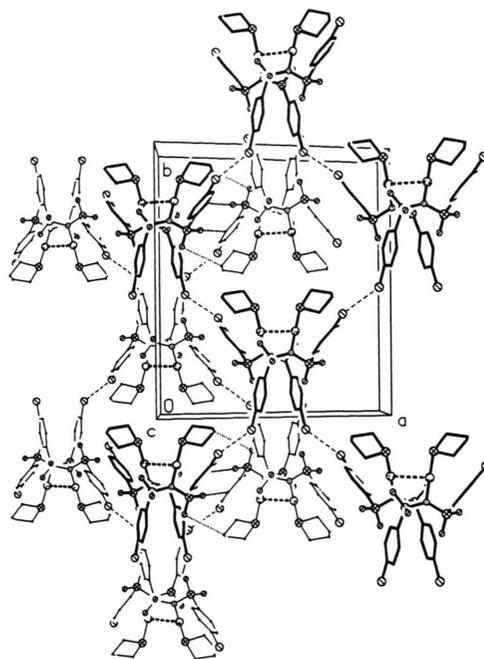


Abb. 4. Di(*p*-chlorbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (2). Schichtbildung entlang (0.5 y 1). Zwei versetzt übereinander liegende Schichten, Blick auf die *xy*-Ebene. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen Chlor-Chlor-Wechselwirkungen (dünn), aurophile Wechselwirkungen (dick) und C-H...O-Wasserstoffbrücken *a* und *b* dar (gepunktet).

(Abb. 1). Die vier Goldatome sind leicht verzerrt linear koordiniert: N1-Au1-S1 171.3(3), N2-Au2-S2 175.6(3), N3-Au3-S3 175.9(3), N4-Au4-S4 174.2(3)°. Die Gold-Schwefel-Bindungslängen von 2.256(3) (Au1-S1), 2.258(3) (Au2-S2), 2.280(4) (Au3-S3) und 2.249(3) Å (Au4-S4) entsprechen den Au-S-Bindungslängen in (tht)AuCl (2.259(11) und 2.279(9) Å) [4]. Die Konformation der tht-Ringe läßt sich für die Ringe mit S2 bzw. S3 am besten als Briefumschlag (E) beschreiben (mit C22 bzw. C33 als "Umschlagspitze"), für die Ringe mit S1 bzw. S4 dagegen eher als Halbsessel-Konformation (T, mit S1 bzw. S4 auf der gedachten C₂-Achse, Torsionswinkel s. Tab. 3). Die Gold-Stickstoff-Bindungslängen (2.055(10) bis 2.071(9) Å, s. Tab. 5) sind etwas kürzer als die Au-N-Bindungslänge in Ph₃PAuN(Ms₂)₂ von 2.074(4) Å [5] und liegen im Bereich der Au-N-Bindungslängen in Gold(I)-Pyridin-Komplexen (2.044(4) bis 2.10(4) Å) [6]. Die S-N-S-Winkel [120.6(6) bis 121.7(6)°, s. Tab. 5] sowie die Winkelsumme am Stickstoff [358(2) bis

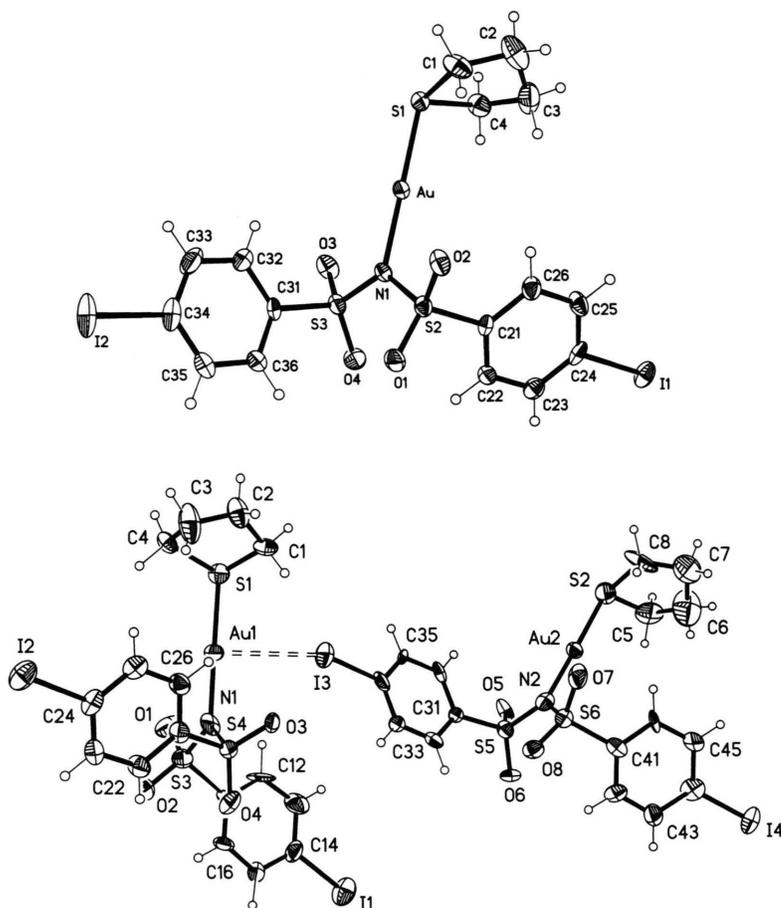


Abb. 5. Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)-amido-*N*-(tetrahydrothiophen)-gold(I). Oben: **3**, asymmetrische Einheit. Unten: **3a**, die beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit (ohne Dichlormethan). Thermal ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich, mit Numerierungsschema. Die unterbrochene Linie stellt einen Au...I-Kontakt dar.

360(2)°] in den vier unabhängigen Molekülen in **1** unterstützen die Annahme einer sp^2 -Hybridisierung des Amid-Stickstoffs.

Die S-N-Bindungslängen (1.616 (10) bis 1.649 (11) Å, s. Tab. 1) im molekularen Komplex **1** sind im Mittel etwas länger als im ionischen Komplex $(\text{CyNH}_2)_2\text{Au}^+\text{NMs}_2^-$ (1.573(11) bis 1.621(9) Å), entsprechen aber denen im molekularen Komplex $\text{Ph}_3\text{PAuN}(\text{Ms})_2$ (1.648(4), 1.631(4) Å) [5] und den S-N-Bindungslängen in $(\text{Pyrr})_2\text{Au}^+\text{Ag}(\text{NMs}_2)_2^-$ (1.622(10) bis 1.638(9) Å, Pyrr = Pyrrolidin) [2], in dem das Dimesylamid wiederum koordiniert an das Metallzentrum vorliegt. Die O-S-N-S-Torsionswinkel [vom Betrag 35(1) bis 44(1) bzw. 161(1) bis 171(1)°, s. Tab. 1] in den Dimesylamidgruppen der vier unabhängigen Moleküle in **1** unterscheiden sich kaum von den in $(\text{CyNH}_2)_2\text{Au}^+\text{NMs}_2^-$ und $(\text{Pyrr})_2\text{Au}^+\text{Ag}(\text{NMs}_2)_2^-$ bestimmten Werten. In allen Dimesylamidgruppen liegt annähernd C_2 -Symmetrie vor (Tab. 1), unterschiedliche Vorzei-

chen bezeichnen dabei die beiden chiralen Konformere. Die Sauerstoffatome O112 [-0.21(2)], O121 [0.44(2)], O212 [0.23(1)], O221 [-0.29(2)], O312 [-0.36(1)], O322 [0.32(2)], O412 [-0.35(2)] und O421 [0.26(1) Å] liegen annähernd in der S-N-S-Bindungsebene [Abweichung in Klammern].

Durch die vier unabhängigen Moleküle werden die vier Kombinationsmöglichkeiten der Konformation des tht-Ringes (E bzw. T) und der Konformation des Amids (+: beide Torsionswinkel > 0, bzw. -: beide Torsionswinkel < 0) realisiert: -T (Au1), -E (Au2), +E (Au3) und +T (Au4).

Zwischen den Goldatomen Au1 und Au2 besteht eine aurophile Wechselwirkung [7] (s. Abb. 1, Au1...Au2 3.2869(8) Å). Die S-Au-N-Bindungsachsen sind gegeneinander verdreht [S1-Au1...Au2-S2 49.12(13), N1-Au1...Au2-N2 50.0(4)°].

Die Kristallpackung von **1** ist aus Stapeln der Monomere und der Dimere aufgebaut (s. Abb. 2).

Tab. 3. Torsionswinkel [°] der Tetrahydrothiophenringe.

| | | | |
|-------------------------|-----------|-------------------------|------------|
| <i>Verbindung 1:</i> | | | |
| C(14)-S(1)-C(11)-C(12) | 37.0(10) | Au(1)-S(1)-C(11)-C(12) | -69.3(9) |
| S(1)-C(11)-C(12)-C(13) | -32.3(13) | C(11)-C(12)-C(13)-C(14) | 9.3(17) |
| C(12)-C(13)-C(14)-S(1) | 18.5(16) | C(11)-S(1)-C(14)-C(13) | -32.7(11) |
| Au(1)-S(1)-C(14)-C(13) | 68.3(11) | C(24)-S(2)-C(21)-C(22) | 19.6(11) |
| Au(2)-S(2)-C(21)-C(22) | -89.8(10) | S(2)-C(21)-C(22)-C(23) | -40.0(15) |
| C(21)-C(22)-C(23)-C(24) | 46.3(18) | C(22)-C(23)-C(24)-S(2) | -29.3(16) |
| C(21)-S(2)-C(24)-C(23) | 5.4(12) | Au(2)-S(2)-C(24)-C(23) | 112.2(10) |
| C(34)-S(3)-C(31)-C(32) | 5.1(15) | Au(3)-S(3)-C(31)-C(32) | 105.5(13) |
| S(3)-C(31)-C(32)-C(33) | -27.7(19) | C(31)-C(32)-C(33)-C(34) | 41(2) |
| C(32)-C(33)-C(34)-S(3) | -37.1(18) | C(31)-S(3)-C(34)-C(33) | 19.9(13) |
| Au(3)-S(3)-C(34)-C(33) | -86.8(12) | C(44)-S(4)-C(41)-C(42) | 16.3(13) |
| Au(4)-S(4)-C(41)-C(42) | -93.7(12) | S(4)-C(41)-C(42)-C(43) | -37.0(19) |
| C(41)-C(42)-C(43)-C(44) | 46(2) | C(42)-C(43)-C(44)-S(4) | -32(2) |
| C(41)-S(4)-C(44)-C(43) | 7.3(12) | Au(4)-S(4)-C(44)-C(43) | 112.7(11) |
| <i>Verbindung 2:</i> | | | |
| C(4)-S(1)-C(1)-C(2) | -13.3(7) | Au-S(1)-C(1)-C(2) | 98.0(7) |
| S(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 39.3(9) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -53.3(10) |
| C(2)-C(3)-C(4)-S(1) | 40.5(9) | C(1)-S(1)-C(4)-C(3) | -14.8(7) |
| Au-S(1)-C(4)-C(3) | -123.6(6) | | |
| <i>Verbindung 3:</i> | | | |
| C(4)-S(1)-C(1)-C(2) | 8.1(6) | Au-S(1)-C(1)-C(2) | 116.3(5) |
| S(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -34.1(8) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 49.7(9) |
| C(2)-C(3)-C(4)-S(1) | -41.1(7) | C(1)-S(1)-C(4)-C(3) | 18.5(6) |
| Au-S(1)-C(4)-C(3) | -90.5(5) | | |
| <i>Verbindung 3a:</i> | | | |
| C(4)-S(1)-C(1)-C(2) | -0.9(16) | Au(1)-S(1)-C(1)-C(2) | -110.1(14) |
| S(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 21(3) | C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -35(3) |
| C(2)-C(3)-C(4)-S(1) | 31(2) | C(1)-S(1)-C(4)-C(3) | -15.7(16) |
| Au(1)-S(1)-C(4)-C(3) | 94.6(14) | C(8)-S(2)-C(5)-C(6) | 17(2) |
| Au(2)-S(2)-C(5)-C(6) | -92.7(19) | S(2)-C(5)-C(6)-C(7) | -34(3) |
| C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | 36(4) | C(6)-C(7)-C(8)-S(2) | -19(3) |
| C(5)-S(2)-C(8)-C(7) | 1(2) | Au(2)-S(2)-C(8)-C(7) | 111.5(17) |

Durch das Fehlen klassischer Wasserstoffbrückendonoren kommt es zur Ausbildung nicht-konventioneller Wasserstoffbrücken des Typs C-H...O. Die von den Methylgruppen ausgehenden Wasserstoffbrücken sind meist intramolekular in den Dimesylamidgruppen ausgebildet. Bei diesen Wasserstoffbrücken handelt es sich um Kontakte, die wahrscheinlich durch die Konformation des Amids vorgegeben werden. Die Winkel an den Wasserstoffatomen liegen bei diesen Kontakten zwischen 122.8 und 127.7°. Die übrigen Wasserstoffbrücken, mit Methyl- und Methylendonorgruppen, sind an der Packung beteiligt (Tab. 2). Auffällig ist dabei, daß sich die an Wasserstoffbrücken beteiligten Methylengruppen im Tetrahydrothiophen fast ausschließlich in α -Position befinden. Diese Beobachtung stimmt mit dem Ergebnis der NMR-Untersuchung

überein. Dort ist das Signal der Methylengruppen in α -Position im Vergleich zum Signal der Methylengruppen in β -Position zu tiefem Feld verschoben. Dieses ist gleichzusetzen mit einer größeren Acidität. Einige der Wasserstoffbrücken verknüpfen die Moleküle in der Teilstruktur der Dimerstapel, einige die Moleküle in der Teilstruktur der Monomerstapel. Diese Wasserstoffbrücken sind in Tab. 2 mit "(ds)" bzw. "(ms)" gekennzeichnet. Die übrigen Wasserstoffbrücken verknüpfen die Stapel untereinander.

Di(p-chlorbenzolsulfonyl)amido-N-(tetrahydrothiophen)gold(I) (2), kristallisiert mit einem halben Molekül Diethylether in der asymmetrischen Einheit (Abb. 3, ohne Lösungsmittel abgebildet). Das Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküls liegt auf einer zweizähligen Achse.

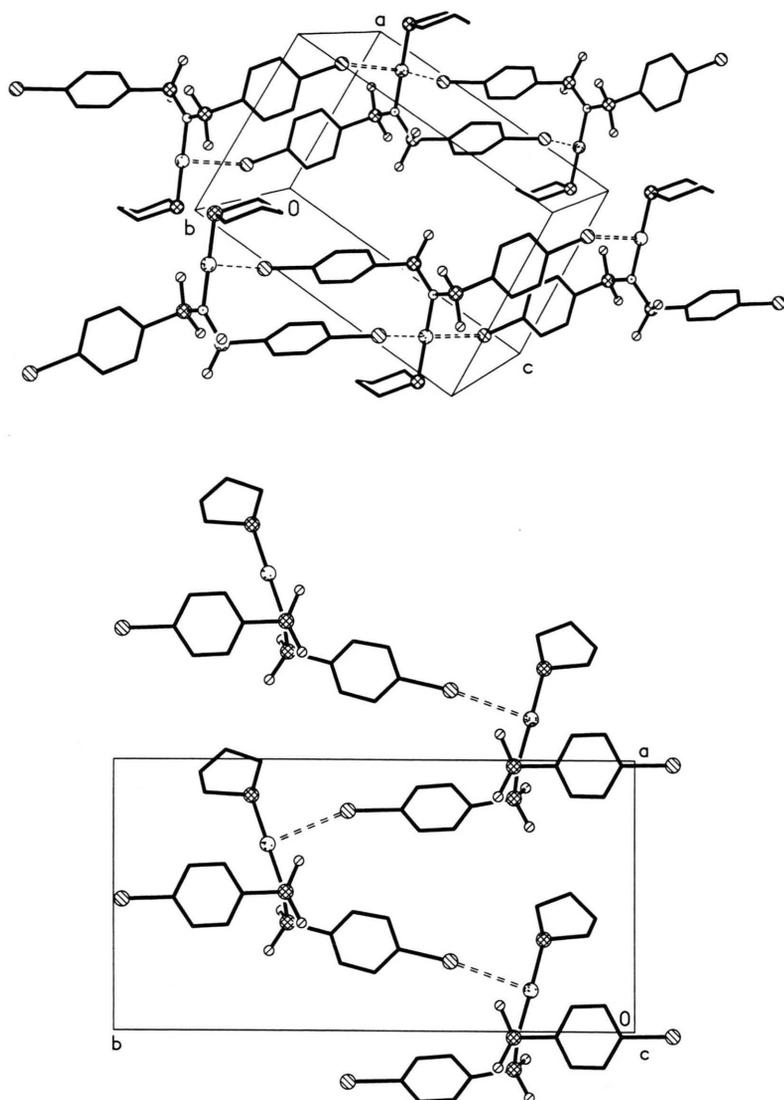


Abb. 6. Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)-amido-*N*-(tetrahydrothiophen)-gold(I). Oben: **3**, Blick auf die *yz*-Ebene. Unten: **3a** (Dichlormethansolvat), Zick-Zack-Ketten parallel zu (1 0 0), Projektion auf die *xy*-Ebene. Unterbrochene Linien stellen stärkere (doppelt) und schwächere (einfach) Au...I-Wechselwirkungen dar. Der Übersichtlichkeit halber ohne Wasserstoffatome und Dichlormethanmoleküle (**3a**), Atomradien willkürlich.

Das Goldatom in **2** ist linear koordiniert [S1-Au-N 179.04(17) $^\circ$]. Die Gold-Schwefel- und die Gold-Stickstoff-Bindungslänge von 2.263(2) bzw. 2.056(5) Å entsprechen jeweils den Au-S- und Au-N-Bindungslängen in **1**, die Au-N-Bindungslänge ist etwas kürzer als im zu **2** analogen Komplex mit Ph₃P als Ligand (2.082(4) Å) [5]. Der tht-Ligand liegt in Halbsessel-Konformation vor. Die Bindungslängen und -winkel am Amid-Stickstoff entsprechen denjenigen im Dimesylamid in **1** sowie im analogen Ph₃P-Komplex: S2-N 1.652(5), S3-N 1.639(6) Å, S2-N-S3 120.6(3) $^\circ$ [Winkelsumme am Stickstoff 359.5(9) $^\circ$], vgl. **1**: S-N 1.616(10) bis 1.649(11) Å, S-N-S 120.6(6) bis 121.7(6) $^\circ$,

Ph₃PAuN(SO₂-*p*-C₆H₄Cl)₂ 1.647(5), 1.640(5) Å, S-N-S 121.3(3) $^\circ$ [5]. Die Sauerstoffatome O1 und O2 liegen vor der S-N-S-Bindungsebene, O3 und O4 dahinter. Das Amid zeigt eine leicht gestaffelte Konformation, mit folgenden Torsionswinkeln: O1-S2-N-S3 154.8(3), O2-S2-N-S3 25.4(5), O3-S3-N-S2 167.7(4), O4-S3-N-S2 38.2(5) $^\circ$. Die Ebenen der Phenylringe schneiden sich unter einem Winkel von 40.8(2) $^\circ$.

Die Konformation des Amids in **2** entspricht der im Ph₃P-Komplex [5], unterscheidet sich aber deutlich von der in den Silbersalzen anderer Di(organsulfonyl)amide [(RSO₂)₂N]⁻, mit R = Phenyl [8], 4-Tolyl [8] oder *p*-Fluorphenyl [9]. In

diesen drei ionischen Verbindungen, die Bänder oder Schichten mit Fischgratmuster bilden, zeigt das Amid jeweils annähernd Spiegelsymmetrie (C_s , „Haarnadelkonformation“), in **2**, wie auch in $(\text{CyNH}_2)_2\text{Au}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})_2^-$ [2], eher die Symmetrie einer zweizähligen Achse (C_2). Die Konformationen von Disulfonylaminen sind in einem Review-Artikel diskutiert worden [10].

Durch aurophile Wechselwirkungen bilden sich in **2** über eine zweizählige Achse Dimere mit einem Gold-Gold-Abstand von 3.3302(8) Å. Die S-Au-N-Bindungsachsen sind um $76.43(5)^\circ$ gegeneinander verdreht. Die Kristallpackung besteht aus versetzt übereinanderliegenden Schichten, in denen die Dimere durch Chlor-Chlor-Wechselwirkungen von 3.457(3) Å verbunden werden. Dieser Kontakt ist kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.5 Å) [11]. Die hierbei beobachtete schwache Direktionalität (C-Cl...Cl Winkel 144 bzw. 153°) wird auf die anisotrope Ladungsdichteverteilung beim Chloratom zurückgeführt [12].

Die Schichten werden in **2** durch C-H...O-Wasserstoffbrücken vernetzt, gegenläufige durch die Wasserstoffbrücken *a* und *b*, gleichlaufende durch die Wasserstoffbrücke *c* (Tab. 2, Abb. 4). Bei der Wasserstoffbrücke *a* handelt es sich bei der Donorgruppe um eine Methylengruppe in β -Position im Tetrahydrothiophenring, in **1** waren hauptsächlich die Methylengruppen in α -Position an Wasserstoffbrücken beteiligt (die Wasserstoffbrücken *b* und *c* gehen von den Phenylringen aus).

Diese Wasserstoffbrücken sind in ihrer Länge vergleichbar zu Wasserstoffbrücken zwischen Acetonitril und $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ -Gruppen, dort betragen die mittleren Abstände 2.57(3) (H...O, normalisiert) bzw. 3.36(4) Å (C...O) [13].

Di(p-iodbenzolsulfonyl)amido-N-(tetrahydrothiophen)gold(I) (**3**), kristallisierte mit einem unabhängigen Molekül in der asymmetrischen Einheit, *Di(p-iodbenzolsulfonyl)amido-N-(tetrahydrothiophen)gold(I)-Dichlormethansolvat* (**3a**), mit zwei unabhängigen Molekülen und zwei Molekülen Dichlormethan (Abb. 5). In beiden Strukturen sind die Goldatome linear koordiniert [**3**: N1-Au-S1 179.85(16), **3a**: N1-Au1-S1 179.4(5), N2-Au2-S2 178.7(5) $^\circ$].

Die Gold-Schwefel- und Gold-Stickstoffbindungslängen von 2.2533(16) (Au-S1, **3**), 2.236(5) (Au1-S1, **3a**), 2.265(6) (Au2-S2, **3a**), 2.053(5) (Au-N1, **3**), 2.017(15) (Au1-N1, **3a**) und 2.023(15) Å

(Au2-N2, **3a**) entsprechen denen in **2**, die Au-N-Bindungslängen sind etwas kürzer als im analogen Ph_3P -Komplex (2.079(5) Å) [5]. Die tht-Ringe zeigen in **3** verzerrte Halbsesselkonformation (mit S1 auf der gedachten C_2 -Achse) und in **3a** Briefumschlagkonformation (mit C3 bzw. C6 als „Umschlagspitze“, Torsionswinkel s. Tab. 3). Die Bindungslängen und -winkel am Amid-Stickstoffs (s. Tab. 1) entsprechen denjenigen in **2** sowie im analogen Ph_3P -Komplex (S-N 1.647(5), 1.634(5) Å, S-N-S $121.2(3)^\circ$) [5].

Die Sauerstoffatome O1 und O2 liegen in **3** vor, O3 und O4 hinter der S-N-S-Bindungsebene. In **3a** liegen die Atome O1 [0.11(3)], O4 [-0.40(3)], O5 [-0.26(2)] und O8 [0.35(3) Å] annähernd in der S-N-S-Bindungsebene [Abweichung in Klammern], die anderen Sauerstoffatome jeweils davor bzw. dahinter. Die Amidgruppen zeigen gestaffelte Konformation und verzerrte C_2 -Symmetrie (Torsionswinkel s. Tab. 1). Die Kristallpackung in **3** und **3a** wird bestimmt durch Au...I-Wechselwirkungen (Abb. 6). Durch das Fehlen klassischer Wasserstoffbrückendonoren haben Wasserstoffbrücken in diesen Strukturen, im Gegensatz zu $(\text{CyNH}_2)_2\text{Au}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})_2^-$, [2] nur untergeordnete Bedeutung. In **3** sind die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen der Tetrahydrothiophenringe an C-H...O-Wasserstoffbrücken beteiligt (Tab. 2), in **3a** findet sich nur eine schwache C-H...O-Brücke ausgehend vom Dichlormethan (s.u. und Tab. 2).

In **3** sind drei Au...I-Kontakte vorhanden, die sich in ihrer Länge deutlich unterscheiden. Durch den kürzesten Kontakt [Au...Iⁱ 3.5959(6) Å, Operator (i) $1-x, 1-y, -z$] bilden sich Cyclodimere. Durch den zweiten Kontakt [Au...Iⁱⁱ 4.0641(6) Å, Operator (ii) $2-x, -y, 1-z$] werden diese Ringe zu Ketten entlang der Raumdiagonalen verknüpft. Durch diese beiden Kontakte ist das Goldatom verzerrt quadratisch-planar koordiniert [S1-Au-Iⁱ 77.21(4), S1-Au-Iⁱⁱ 111.69(4), Iⁱ-Au-Iⁱⁱ 162.19(1) $^\circ$, mittlere Abweichung aus der Gold-Bindungsebene 0.248 Å]. Der dritte Au...I-Kontakt ist sehr lang [Au...Iⁱⁱⁱ 4.3173(7) Å, Operator (iii) $1+x, y, z$]. Dieser und der Iod-Iod-Kontakt [I1...I^{iv} 4.1179(8) Å, Operator (iv) $1+x, y, 1+z$] können vermutlich auf Packungseffekte zurückgeführt werden, auch wenn ein stabilisierender Einfluß, zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken (s. Tab. 2), nicht ausgeschlossen werden kann. In **3a** werden die beiden unabhängigen Moleküle durch Au...I-Wechselwirkungen [Au1...I3

Tab. 4. Kristallographische Daten.

| Verbindung | 1 | 2 | 3 | 3a |
|--|---|--|---|---|
| Summenformel | C ₆ H ₁₄ AuNO ₄ S ₃ | C ₁₈ H ₂₁ AuCl ₂ NO ₄ S ₃ | C ₁₆ H ₁₆ AuI ₂ NO ₄ S ₃ | C ₁₇ H ₁₈ AuCl ₂ I ₂ NO ₄ S ₃ |
| <i>M_r</i> | 457.33 | 687.40 | 833.24 | 918.17 |
| Kristallform | Farbloses Prisma | Farbloses Prisma | Farblose Tafel | Farblose Nadel |
| Kristallgröße [mm] | 0.40×0.26×0.20 | 0.24×0.20×0.20 | 0.40×0.26×0.08 | 0.40×0.10×0.04 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | C2/c | P $\bar{1}$ | P2 ₁ /c |
| <i>a</i> [Å] | 20.278(3) | 19.179(3) | 8.5925(10) | 10.742(3) |
| <i>b</i> [Å] | 10.9072(18) | 20.415(3) | 10.3533(10) | 20.625(4) |
| <i>c</i> [Å] | 23.800(3) | 12.600(2) | 13.1070(10) | 22.731(4) |
| α [°] | 90 | 90 | 93.282(6) | 90 |
| β [°] | 107.940(10) | 110.768(10) | 96.946(8) | 93.954(14) |
| γ [°] | 90 | 90 | 111.846(8) | 90 |
| <i>V</i> [Å ³] | 5007.8(13) | 4612.6(12) | 1068.03(18) | 5024.0(19) |
| <i>Z</i> | 16 | 8 | 2 | 8 |
| <i>D_x</i> [Mg m ⁻³] | 2.426 | 1.980 | 2.591 | 2.428 |
| μ [mm ⁻¹] | 12.244 | 6.909 | 10.093 | 8.801 |
| <i>F</i> (000) | 3456 | 2664 | 768 | 3408 |
| <i>T</i> [°C] | 173(2) | 173(2) | 173(2) | 173(2) |
| 2 θ _{max} [°] | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Durchlässigkeiten | 0.373 - 0.781 | 0.702 - 0.870 | 0.334 - 1.000 | 0.797 - 0.844 |
| Reflexe, gemessen | 9064 | 4384 | 4676 | 9328 |
| Reflexe, gemessen unabhängig | 8800 | 4070 | 3712 | 8828 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0430 | 0.0311 | 0.0167 | 0.0645 |
| Parameter | 549 | 267 | 244 | 531 |
| Restraints | 236 | 0 | 0 | 545 |
| <i>wR</i> (<i>F</i> ² , alle Refl.) | 0.0883 | 0.0649 | 0.0698 | 0.0971 |
| <i>R</i> 1 [<i>F</i> > 2 σ (<i>F</i>)] | 0.0430 | 0.0353 | 0.0292 | 0.0560 |
| <i>S</i> | 0.830 | 0.862 | 0.973 | 0.710 |
| Max. $\Delta\sigma$ | 0.019 | 0.002 | 0.001 | < 0.001 |
| Max. $\Delta\rho$ [eÅ ⁻³] | 4.167 | 1.279 | 1.304 | 1.573 |

3.4710(18), Au2...I1ⁱ 3.4060(19) Å, Operator (i) 1 + *x*, *y*, *z*] zu Ketten parallel zur *x*-Achse verknüpft (s. Abb. 6). Der Gold-Iod-Kontakt steht jeweils nahezu senkrecht auf der S-Au-N-Bindungsachse [S1-Au1...I3 83.56(14), S2-Au2...I1ⁱ 85.08(17)°]. Wesentlich kürzere Kontakte werden zwischen Silber(I)-Zentren und Iodidliganden beobachtet [14]. In **3a** sind nur die Dichlormethanmoleküle an schwachen C-H...O-Wasserstoffbrücken beteiligt, die kürzeste Brücke ist in Tab. 2 mit aufgeführt. Der kürzeste der übrigen C-H...O-Kontakte der Dichlormethanmoleküle in **3a** ist 2.79 Å lang.

Experimenteller Teil

Di(methansulfonyl)amido-N-(tetrahydrothiophen)-gold(I) (**1**): (tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Silber(I)-di(methansulfonyl)-amid (0.5 mmol, 140 mg) wird dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei R. T. 1.5 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄

abgetrennt und mit 5 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle. – Ausb. 66%, Zers. > 110 °C. – ¹H NMR (d₆-DMSO): δ [ppm] = 1.15, b, 4 H, β -CH₂; 2.14, b, 4 H, α -CH₂; 2.45, s, 6 H, CH₃. – MS (FAB pos.): *m/z* = 285 (100% [K]⁺); 373 (74% [K-C₄H₈S]⁺); 458 (90% [KA-H]⁺). – MS (FAB neg.): *m/z* = 172 (100% [A]⁻). – Leitfähigkeit (in Aceton): $\Lambda_c = 4 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. – C₆H₁₄AuNO₄S₃ (457.35): ber. C 15.76 H 3.09 N 3.06; gef. C 15.89 H 3.02 N 2.89.

Di(p-chlorbenzolsulfonyl)amido-N-(tetrahydrothiophen)gold(I) (**2**): (tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Silber(I)-di(p-chlorbenzolsulfonyl)amid (0.5 mmol, 236 mg) wird dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei R. T. 3 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄ abgetrennt und mit 5 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/Diethylether umkristallisiert. Man erhält einen grauen Feststoff. Nach Umkri-

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **1**.

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Au(1)-N(1) | 2.071(9) | Au(1)-S(1) | 2.256(3) |
| Au(1)-Au(2) | 3.2869(8) | S(11)-N(1) | 1.622(9) |
| Au(2)-S(2) | 2.258(3) | S(12)-N(1) | 1.643(10) |
| Au(2)-N(2) | 2.066(9) | S(21)-N(2) | 1.637(10) |
| Au(3)-S(3) | 2.280(4) | S(22)-N(2) | 1.623(9) |
| S(31)-N(3) | 1.632(10) | Au(3)-N(3) | 2.074(9) |
| S(32)-N(3) | 1.616(10) | Au(4)-N(4) | 2.055(10) |
| Au(4)-S(4) | 2.249(3) | S(41)-N(4) | 1.626(11) |
| S(42)-N(4) | 1.649(11) | | |
| N(1)-Au(1)-S(1) | 171.3(3) | N(1)-Au(1)-Au(2) | 97.6(3) |
| S(1)-Au(1)-Au(2) | 90.83(9) | S(21)-N(2)-Au(2) | 118.5(5) |
| S(22)-N(2)-Au(2) | 119.7(5) | S(11)-N(1)-Au(1) | 116.4(5) |
| S(11)-N(1)-S(12) | 121.0(6) | N(2)-Au(2)-S(2) | 175.6(3) |
| S(12)-N(1)-Au(1) | 121.0(5) | S(2)-Au(2)-Au(1) | 83.39(9) |
| N(2)-Au(2)-Au(1) | 100.0(2) | S(22)-N(2)-S(21) | 120.6(6) |
| S(32)-N(3)-S(31) | 121.7(6) | S(32)-N(3)-Au(3) | 118.3(5) |
| S(31)-N(3)-Au(3) | 119.9(5) | N(4)-Au(4)-S(4) | 174.2(3) |
| S(42)-N(4)-Au(4) | 116.1(6) | S(41)-N(4)-S(42) | 121.0(6) |
| S(41)-N(4)-Au(4) | 121.3(6) | | |

stallisation aus MeCN/Diethylether werden farblose Kristalle erhalten. – Ausb. 5%, Zers. > 92°C. – ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.13, m, 4 H, β-CH₂; 3.37, m, 4 H, α-CH₂; 7.38, m, 4 H, *m*-Ph; 7.84, m, 4 H, *o*-Ph. – MS (FAB pos.): *m/z* = 285 (41% [K]⁺); 373 (100% [K-C₄H₈S]⁺); 650 (14% [KA-H]⁺). – MS (FAB neg.): *m/z* = 363 (100% [A-H]⁻). – C₁₆H₁₆AuCl₂NO₄S₃ (650.38): ber. C 29.55 H 2.48 N 2.15 S 14.79; gef. C 33.88 H 2.53 N 2.21 S 16.72.

Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) (**3**): (tht)AuCl (0.5 mmol, 160 mg) wird in MeCN (10 ml) suspendiert. Silber(I)-di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amid (0.55 mmol, 361 mg) wird in 10% Überschub dazugegeben. Man läßt unter Lichtausschluß bei R. T. 1.5 h rühren. Das ausgefallene Silberchlorid wird mit Hilfe einer Fritte über MgSO₄ abgetrennt und mit 10 ml MeCN gewaschen. Die vereinigten klaren Lösungen werden trockengezogen. Der Rückstand wird aus CH₂Cl₂/PE umkristallisiert (nach Abtrennung des Silber-salzes aus der CH₂Cl₂-Lösung). Man erhält farblose Kristalle. – Ausb. 8%, Zers. > 141 °C. – ¹H NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.22, m, 4 H, β-CH₂; 3.45, m, 4 H, α-CH₂; 7.64, 4 H, *m*-Ph; 7.88, m, 4 H, *o*-Ph. – MS (FAB pos.): *m/z* = 285 (16% [K]⁺); 373 (13% [K-C₄H₈S]⁺); 833 (2% [KA]). – MS (FAB neg.): *m/z* = 547 (100% [A-H]⁻). – C₁₆H₁₆AuI₂NO₄S₃ (833.28): ber. C 23.06 H 1.94 N 1.68 S 11.54; gef. C 24.63 H 1.97 N 3.28 S 11.40.

Di(*p*-iodbenzolsulfonyl)amido-*N*-(tetrahydrothiophen)gold(I) Dichlormethansolvat (**3a**): Ausb.: wenige Kristalle, erhalten als Nebenprodukt der Darstellung von Di(cyclohexylamin)gold(I)-(p-iodbenzolsulfonyl)amid [2].

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **2**.

| | | | |
|-------------------------|------------|----------------------|------------|
| Au-N | 2.056(5) | Au-S(1) | 2.263(2) |
| Au-Au ⁱ | 3.3302(8) | Cl(1)-C(14) | 1.742(7) |
| Cl(2)-C(24) | 1.741(7) | S(2)-N | 1.652(5) |
| S(3)-N | 1.639(6) | | |
| N-Au-S(1) | 179.04(17) | N-Au-Au ⁱ | 104.47(15) |
| S(1)-Au-Au ⁱ | 76.43(5) | S(2)-N-Au | 116.0(3) |
| S(3)-N-S(2) | 120.6(3) | S(3)-N-Au | 122.9(3) |

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3**.

| | | | |
|----------------|------------|----------------|------------|
| Au-N(1) | 2.053(5) | Au-S(1) | 2.2533(16) |
| I(1)-C(24) | 2.103(6) | I(2)-C(34) | 2.098(7) |
| S(3)-N(1) | 1.645(5) | S(2)-N(1) | 1.639(5) |
| N(1)-Au-S(1) | 179.85(16) | C(4)-S(1)-C(1) | 94.0(3) |
| S(2)-N(1)-S(3) | 122.4(3) | S(2)-N(1)-Au | 116.8(3) |
| S(3)-N(1)-Au | 120.6(3) | | |

Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3a**.

| | | | |
|------------------|------------|-----------------|-----------|
| Au(1)-N(1) | 2.017(15) | Au(1)-S(1) | 2.236(5) |
| Au(1)-I(4) | 3.4710(18) | Au(2)-N(2) | 2.023(15) |
| Au(2)-S(2) | 2.265(6) | I(1)-C(44) | 2.12(2) |
| I(2)-C(14) | 2.09(2) | I(3)-C(24) | 2.053(18) |
| I(4)-C(34) | 2.11(2) | S(3)-N(1) | 1.663(14) |
| S(4)-N(1) | 1.676(15) | S(5)-N(2) | 1.653(15) |
| S(6)-N(2) | 1.661(16) | | |
| N(1)-Au(1)-S(1) | 179.4(5) | N(1)-Au(1)-I(4) | 95.8(5) |
| S(1)-Au(1)-I(4) | 83.56(14) | N(2)-Au(2)-S(2) | 178.7(5) |
| C(34)-I(4)-Au(1) | 159.0(4) | S(3)-N(1)-Au(1) | 120.3(8) |
| S(3)-N(1)-S(4) | 119.4(9) | S(5)-N(2)-S(6) | 120.4(10) |
| S(4)-N(1)-Au(1) | 119.6(8) | S(6)-N(2)-Au(2) | 118.0(8) |
| S(5)-N(2)-Au(2) | 121.6(9) | | |

Kristallstrukturbestimmungen: Kristalldaten: s. Tab. 4. – Datensammlung und Datenreduktion: Zur Messung wurden die Kristalle in Inertöl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Die Datensammlung erfolgte unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073) auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer mit LT-2-Tiefentemperaturaufsatz bei 173 K im ω-Scan-Modus. Zur Absorptionskorrektur für **1** wurde eine ΔF-Methode (SHELXA) verwendet, für **2**, **3** und **3a** wurde die Absorptionskorrektur mit Hilfe von Ψ-Scans durchgeführt (XEMP). – Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit "Least-Squares"-Methoden auf F² unter Einbeziehung der Gewichtungsfunktion w⁻¹ = [σ²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2F_c²)/3 (a, b optimierte Gewichtungparameter) verfeinert (Programm SHELXL-97) [15]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop

verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mit Riding-Modell bzw. starren Methylgruppen verfeinert.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel finden sich in Tab. 5 bis 8. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen (ohne Strukturaktoren) wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Nummern CCDC-145455 bis CCDC-145458 hinterlegt. Kopien können kostenlos von folgender Adresse erhalten werden: CCDC, Union Road, Cambridge CB2

1EZ, UK [Fax: internat. + 44-1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. A. Blaschette, Braunschweig, für die Überlassung der Silberdisulfonylamine, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn Andreas Weinkauff für die technische Diffraktometerbetreuung.

-
- [1] K. Wijaya, O. Moers, D. Henschel, A. Blaschette, P. G. Jones, Polysulfonylamine, CXXVII, *Z. Naturforsch.* **55b**, 753 - 762 (2000).
- [2] B. Ahrens, S. Friedrichs, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2017 - 2029.
- [3] S. Friedrichs, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. C* **56**, 56 - 57 (2000).
- [4] S. Ahrlund, K. Dreisch, B. Norén, Å. Oskarsson, *Mat. Chem. Phys.* **35**, 281-289 (1993).
- [5] P. G. Jones, A. Blaschette, J. Lautner, C. Thöne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 775 - 779 (1997).
- [6] a) H. N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485**, 81 - 91 (1982); b) P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforsch.* **53b**, 653 - 662 (1998).
- [7] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391 - 400.
- [8] P. G. Jones, D. Henschel, A. Weitze, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 1514 - 1520 (1994).
- [9] A. Weitze, A. Blaschette, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **C53**, 1195 - 1197 (1997).
- [10] P. Bombicz, M. Czugler, A. Kálmán, I. Kapovits, *Acta Crystallogr.* **B 52**, 720 - 727 (1996).
- [11] a) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 - 451 (1994); b) S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **B 41**, 274 - 279 (1985).
- [12] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thornley, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4910 - 4918 (1994).
- [13] T. Steiner, *New J. Chem.* **1998**, 1099 - 1103.
- [14] I. Ino, Liang Ping Wu, M. Munakata, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, Y. Kitamori, *Inorg. Chem.* **39**, 2146 - 2151 (2000).
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
- [16] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **107**, 1689 - 1708 (1995).