

Polysulfonylamine, XXXI [1]**Kristallstruktur von (1-Trichlormethylthio-4-dimethylaminopyridinium)dimesylamid bei -95 °C**

Polysulfonylamine, XXXI [1]

Crystal Structure of 1-Trichloromethylthio-4-dimethylaminopyridinium Dimesylamide at -95 °C

Peter G. Jones*, Martina Näveke und Armand Blaschette*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, D-W-3300 Braunschweig

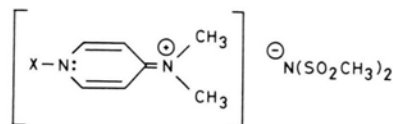
Z. Naturforsch. **47b**, 441–444 (1992); eingegangen am 17. September 1991

Pyridinium, Dimesylamide, Polysulfonylamine, X-Ray

The crystal structure of the title compound was determined at -95 °C. It crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 577.5(3)$, $b = 820.2(3)$, $c = 1916.6(8)$ pm, $\alpha = 83.34(2)$, $\beta = 82.83(2)$, $\gamma = 83.61(2)^\circ$ and $Z = 2$. The final R value was 0.034 for 3019 unique observed reflections. The presence of aggregates of four ions (two cations and two anions) in the solid state is observed, with short cation-anion contacts $S^{II}\cdots O$ (290 pm) and $Cl\cdots O$ (298 pm). The bond lengths of the 4-dimethylaminopyridinium moiety of the cation suggest a semiquinoid resonance form with a double bond to the nitrogen of the dimethylamino group and two localized double bonds in the ring. The ring, the dimethylamino group (except H atoms) and the S^{II} atom are coplanar. The $S^{II}-N$ bond length is 170.3 pm, the $N-S^{II}-C$ angle 99.6° . The $S^{II}-C$ bond is approximately perpendicular to the ring plane.

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über die Synthese und die massenspektrometrische Charakterisierung von N-Acyloonium-Salzen des Typs $[R-C(O)-B]^+N(SO_2CH_3)_2$ mit $B = (CH_3)_3N$, Pyridin bzw. 4-Dimethylaminopyridin [2]. Das relativ große Dimesylamid-Anion verleiht diesen Komplex-Salzen im Vergleich zu den entsprechenden Chloriden [3, 4] eine deutlich erhöhte thermische Stabilität sowie verhältnismäßig günstige Löse- und Kristallisationseigenschaften, so daß es uns am Beispiel des (1-Acetyl-4-dimethylamino-

pyridinium)-dimesylamids (**1**) erstmalig gelang, die Festkörperstruktur eines N-Acyloonium-Kations röntgenographisch zu ermitteln [5]. Als wichtigstes Ergebnis der Strukturbestimmung wurde gefunden, daß die Konstitution des Kations von **1** am besten durch eine pseudo-semichinoide Grenzstruktur mit einer Doppelbindung zum Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe und zwei lokalisierten Doppelbindungen im Ring wiedergegeben wird (s. Formelbild).



1: $X = CH_3-C(O)$; **2**: $X = CCl_3-S$

Im Rahmen unserer Untersuchungen über N-substituierte Disulfonylamine haben wir auch eine Reihe von N-Organylthio-dimesylaminen $RS-N(SO_2CH_3)_2$ und deren (1/1)-Addukte mit 4-Dimethylaminopyridin hergestellt [6, 7]. Den letzteren schrieben wir auf Grund von NMR-Evidenz und in Analogie zur Struktur von **1** eine ionische Konstitution entsprechend dem obigen Formelbild zu. Diese Annahme ließ sich jetzt für den Fall der Titelverbindung **2** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

Experimentelles

Einkristalle der nach [6] hergestellten Verbindung **2** wurden unter trockenem Stickstoff durch Lösen der Substanz in siedendem Acetonitril und Abkühlen der Lösung auf $-20^\circ C$ erhalten. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde der Kristall in Inertöl eingebettet, am Ende eines Glasfadens montiert und schnell in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz).

Kristalldaten: $C_{10}H_{16}Cl_3N_3O_4S_3$, M_r 444,80, gelbes Prisma $0,76 \times 0,34 \times 0,10$ mm. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 577,5(3)$, $b = 820,2(3)$, $c = 1916,6(8)$ pm, $\alpha = 83,34(2)$, $\beta = 82,83(2)$, $\gamma = 83,61(2)^\circ$, $U = 0,8903(7)$ nm³, $Z = 2$, $D_{ber} = 1,66$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo-K\alpha) = 71,069$ pm, $\mu = 0,87$ mm⁻¹, $F(000) = 456$, $T = 178$ K.

Datensammlung und -reduktion: Bis $2\theta_{max} = 55^\circ$ wurden 7533 Intensitäten gemessen. Nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 4095 unabhängige ($R_{int} = 0,0233$), von denen 3019 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones oder Prof. Dr. A. Blaschette.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0932-0776/92/0300-0441/\$01.00/0



(Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“). Die Orientierungsmatrix wurde an Hand von Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im Bereich $2\theta = 20-23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige *R*-Wert betrug 0,034 ($R_w = 0,037$). Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0002 F^2$; 220 Parameter; $S = 1,3$; max. $\Delta/\sigma = 0,023$; max. $\Delta\rho = 0,34 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Die Atomkoordinaten sind in Tab. I, Bindungslängen und -winkel in Tab. II und III zusammengestellt*.

* Weitere kristallographische Daten (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturparameter, vollständige Bindungswinkel des Kations) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 55814 angefordert werden.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^*
S(1)	6369(1)	2804,3(8)	1201,8(3)	235(2)
S(2)	6159(1)	2699,9(8)	2660,4(3)	213(2)
O(1)	7808(4)	3552(3)	609(1)	379(7)
O(2)	6585(3)	1014(2)	1274(1)	309(7)
O(3)	6469(3)	3861(2)	3148,7(9)	278(6)
O(4)	3891(3)	2078(2)	2740(1)	318(7)
N(1)	6901(4)	3565(3)	1887(1)	233(7)
C(1)	3436(5)	3474(4)	1075(2)	375(11)
C(2)	8250(5)	998(3)	2813(2)	313(9)
Cl(1)	2368(1)	7097,6(9)	5380,3(3)	316(2)
Cl(2)	2354(1)	9622,5(8)	4184,3(4)	320(2)
Cl(3)	-1406(1)	7531,9(9)	4477,4(4)	333(2)
S(3)	3412(1)	6035,6(8)	4029,4(3)	246(2)
N(2)	2617(4)	6626(3)	3204(1)	213(7)
N(3)	926(4)	7907(3)	1163(1)	224(7)
C(3)	1629(5)	7612(3)	4510(1)	238(8)
C(4)	885(4)	5907(3)	2962(1)	228(8)
C(5)	288(5)	6309(3)	2302(1)	225(8)
C(6)	1457(4)	7506(3)	1826(1)	204(8)
C(7)	3246(5)	8243(3)	2096(1)	241(8)
C(8)	3784(5)	7772(3)	2759(1)	242(8)
C(9)	2069(5)	9164(3)	680(1)	300(9)
C(10)	-991(5)	7228(3)	892(1)	272(9)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. II. Bindungsabstände (pm).

a) Kation			
C(4)–C(5)	134,8(4)	N(3)–C(9)	146,0(3)
C(5)–C(6)	142,8(3)	N(3)–C(10)	146,8(4)
C(6)–C(7)	143,0(4)	N(2)–S(3)	170,3(2)
C(7)–C(8)	134,9(4)	S(3)–C(3)	182,3(3)
C(4)–N(2)	136,9(4)	C(3)–Cl(1)	176,5(3)
C(8)–N(2)	137,0(3)	C(3)–Cl(2)	177,1(3)
C(6)–N(3)	134,0(3)	C(3)–Cl(3)	177,1(3)
b) Anion			
S(1)–N(1)	159,5(3)	S(2)–N(1)	159,7(2)
S(1)–O(1)	144,1(2)	S(2)–O(3)	144,9(2)
S(1)–O(2)	145,1(2)	S(2)–O(4)	144,2(2)
S(1)–C(1)	175,9(3)	S(2)–C(2)	176,4(3)

Tab. III. Bindungswinkel ($^\circ$).

a) Kation			
C(5)–C(6)–N(3)	122,0(2)	C(4)–N(2)–S(3)	120,7(2)
C(7)–C(6)–N(3)	121,9(2)	C(8)–N(2)–S(3)	120,3(2)
C(6)–N(3)–C(9)	122,3(2)	N(2)–S(3)–C(3)	99,6(1)
C(6)–N(3)–C(10)	122,4(2)		
C(9)–N(3)–C(10)	115,1(2)		
b) Anion			
S(1)–N(1)–S(2)	120,8(1)	N(1)–S(1)–C(1)	106,9(1)
N(1)–S(1)–O(1)	107,0(1)	N(1)–S(2)–C(2)	107,0(1)
N(1)–S(1)–O(2)	113,6(1)	C(1)–S(1)–O(1)	106,9(1)
N(1)–S(2)–O(3)	106,2(1)	C(1)–S(1)–O(2)	107,1(1)
N(1)–S(2)–O(4)	113,7(1)	C(2)–S(2)–O(3)	106,2(1)
O(1)–S(1)–O(2)	115,0(1)	C(2)–S(2)–O(4)	107,3(1)
O(3)–S(2)–O(4)	115,9(1)		

Diskussion

Anders als in der Struktur von **1**, wo Ionenpaare mit einem kurzen Kontaktabstand von 290 pm zwischen dem Ringstickstoff des Kations und einem Sauerstoffatom des Anions zu beobachten sind [5], liegen in der Kristallpackung von **2** Ionenaggregate aus zwei Kationen und zwei Anionen mit den interionischen Abständen S(3)⋯O(3) 290 pm und Cl(1)⋯O(3) 298 pm vor (Abb. 1 und 2).

Im Kation sind der Ring sowie dessen Dimethylaminosubstituent (außer H-Atomen) planar. Die mittlere Abweichung aus der Ebene N(2), C(4) bis C(8) ist < 1 pm, die aus der Ebene N(3), C(6), C(9), C(10) < 2 pm; der Diederwinkel zwischen der Ringebene und dem Gerüst der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe beträgt $0,9^\circ$. Die Bindungsabstände und -winkel des 4-Dimethylaminopyridin-Teilgerüsts weisen keine signifikanten Unterschiede zu den

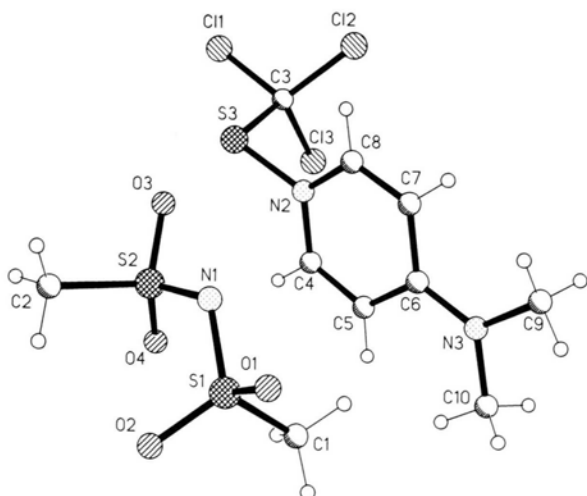


Abb. 1. Die Formeleinheit der Titelverbindung im Kristall. Radien sind willkürlich.

entsprechenden Parametern im Kristall von **1** auf. Insbesondere entsprechen die Bindungslängen am ehesten den Erwartungswerten für die im Formelbild wiedergegebene semichinoide Struktur (ausführliche Diskussion s. [5]).

Der Pyridinstickstoff N(2) ist nahezu ideal trigonal-planar koordiniert: Winkelsumme $359,9^\circ$, Abstand des N-Atoms von der Ebene S(3), C(4), C(8) 2,4 pm. Die exocyclischen Winkel C(4)-N(2)-S(3) und C(8)-N(2)-S(3) sind mit $120,7(2)$ bzw. $120,3(2)^\circ$ praktisch gleich groß. Hin-

gegen unterscheiden sich die entsprechenden exocyclischen C-N-C-Winkel im Kation von **1** signifikant ($123,4$ bzw. $118,3^\circ$); diese Verzerrung wird möglicherweise durch den Raumbedarf der Methylgruppe des Acetylrestes, der koplanar mit der Ringebene ist, und/oder durch die oben erwähnte Kation-Anion-Wechselwirkung in der Kristallpackung von **1** hervorgerufen. Der Bindungsabstand N(2)-S(3) in **2** entspricht mit $170,3(2)$ pm dem Erwartungswert für eine Einfachbindung (Bindungsgrad nach Pauling 1,1). Am sp^2 -hybridisierten N(2)-Atom scheint das freie Elektronenpaar demnach in einem reinen p -Orbital senkrecht zur Ebene S(3), C(4), C(8), N(2) lokalisiert zu sein.

Der Bindungswinkel am Sulfenylschwefel S(3) liegt mit $99,6(1)^\circ$ im normalen Bereich für kovalente Sulfide. Zum Vergleich sei auf die Winkelwerte von $97-99^\circ$ in CF_3-S-F , CF_3-S-Cl und CCl_3-S-Cl (Elektronenbeugung [8]) sowie den (F_3C-S-N) -Winkel von $99,8(1)^\circ$ in $CF_3S-N(SO_2CH_3)_2$ (Röntgenstrukturanalyse [1]) hingewiesen. An Hand der Torsionswinkel C(3)-S(3)-N(2)-C(4) $-95,8^\circ$ und C(3)-S(3)-N(2)-C(8) $87,5^\circ$ wird ersichtlich, daß die S(3)-C(3)-Bindung im Kation von **2** in etwa senkrecht zur Ringebene orientiert ist.

Das Dimesylamid-Anion in **2** weist, wie auch in **1**, die üblichen kurzen N-S-Abstände (159,5 und 159,7 pm) sowie den charakteristischen N-S-N-Winkel von *ca.* 120° auf (vgl. hierzu auch [5]).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

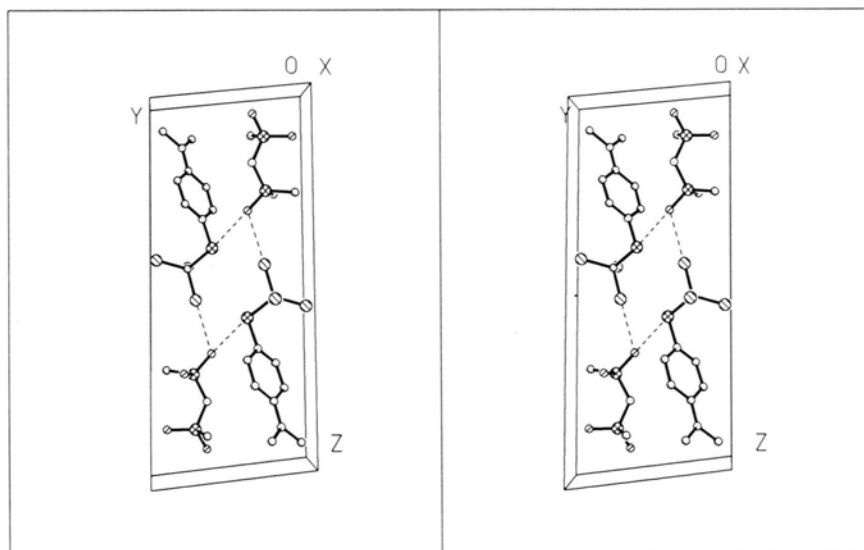


Abb. 2. Stereographisches Packungsbild der Titelverbindung (ohne H-Atome). Kurze interionische Kontakte sind als gestrichelte Linien dargestellt.

- [1] XXX. Mitt.: P. G. Jones, M. Näveke und A. Blaschette, *Chemiker-Ztg.* **115**, 290 (1991).
- [2] A. Blaschette, K. Linoh, F. Safari und H.-M. Schiebel, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1639 (1988).
- [3] D. P. N. Satchell und R. S. Satchell, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Acyl Halides*, S. 103, Interscience Publ., London (1972).
- [4] G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90**, 602 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [5] P. G. Jones, K. Linoh und A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **45b**, 267 (1990).
- [6] A. Blaschette und M. Näveke, *Chemiker-Ztg.* **112**, 351 (1988).
- [7] A. Blaschette und M. Näveke, *Chemiker-Ztg.* **115**, 61 (1991).
- [8] I. Hargittai: *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*, S. 60 und dort zitierte Literatur, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht (1985).