

Elektronendichteuntersuchungen an der Methandi(triimido)sulfonsäure $\text{CH}_2[\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$, dem NR-Analogon zu $\text{H}_2\text{C}[\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2]^{\ast\ast}$

Dirk Leusser, Bernhard Walfort und Dietmar Stalke*

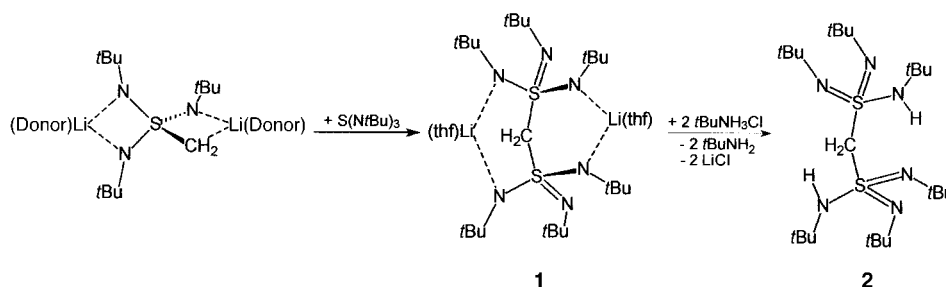
Die erstmalige Synthese der Methandisulfonsäure $\text{H}_2\text{C}[\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2]$ liegt mehr als 160 Jahre zurück.^[1] Seitdem ist diese außergewöhnlich starke Säure^[2] vorwiegend strukturanalytisch untersucht worden, da ihre Hydrate stabile Dihydroxoniumsalze $[(\text{H}_3\text{O})_2(\text{O}_3\text{S})_2\text{CH}_2]_\infty$ mit starken Wasserstoffbrücken bilden.^[3] Das Methandisulfonatdianion $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ zeichnet sich durch sein Verhalten aus, in Metallsalzen unter Bildung von unendlich ausgedehnten Strukturen sowohl terminal als auch (*O,O*)-chelatisierend zu koordinieren.^[4] Diese beiden Vorzüge werden in neuen Ansätzen zum Kristall-Engineering genutzt. $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ -Ionen dienen als molekulare Säulen zwischen zweidimensionalen Gallerien in maßgeschneiderten wasserstoffverbrückten nanoporösen Materialien.^[5] Unser Ziel war es, alle sechs Sauerstoffatome in dieser fundamental wichtigen Verbindung isoelektronisch gegen NR-Gruppen zu ersetzen und auf diese Weise kohlenwasserstofflösliche Moleküle anstelle von aggregierten Festkörperstrukturen zu erhalten.^[6]

Wir berichten hier über das Dilithiummethandi(triimido)sulfonat $[(\text{thf})_2\text{Li}_2\{(\text{N}t\text{Bu})_3\text{S}\}_2\text{CH}_2]$ **1** und die Methandi(triimido)sulfonsäure $\text{CH}_2[\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ **2**, den NR-Analoga zu $\text{H}_2\text{C}[\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})_2]$ bzw. $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_3)_2^{2-}$. Da in **2** drei unterschiedliche S-N-Bindungen an jedem Schwefel(vi)-Atom gefunden werden (eine formale S-N(H)R-Einfachbindung und zwei formale S=NR-Doppelbindungen, von denen eine an einer intramolekularen Wasserstoffbrücke beteiligt ist), liegt hier ein ideales Referenzsystem für die experimentelle Elektronendichteuntersuchung von S-N-Bindungen vor. Wir analysierten die Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ anhand von hochaufgelösten Einkristall-Röntgenbeugungsdaten bei tiefer Temperatur und anschließender Strukturverfeinerung nach dem Multipolmodell.^[7]

Eine Direktsynthese der Zielverbindungen nach der Strecker-Synthese^[1c] von Alkandisulfonaten aus Dibromalkanen

und Natriumsulfit wurde von vornherein ausgeschlossen, da die benötigten Dilithium(triimido)sulfite unter diesen Bedingungen komplexe Redoxprozesse durchlaufen. Einen Ausweg bietet hier das Alkyl(triimido)sulfat $[(\text{Donor})\text{Li}_2\{(\text{CH}_2)\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3\}]$,^[8] das Carba/Imido-Analogon zu SO_4^{2-} , das durch glatte Methyl-Deprotonierung aus $\text{H}_3\text{CS}(\text{N}t\text{Bu})_3^-$ mit Methylolithium erhalten wird.^[9] Die Addition von einem Äquivalent Schwefeltriimid $\text{S}(\text{N}t\text{Bu})_3$ an dieses dianionische Schwefel(vi)-ylid liefert **1**. Durch anschließende Protonierung und Salzeliminierung mit *tert*-Butylammoniumchlorid erhält man **2** (Schema 1).

Anders als die bekannten Ca^{2+} -, Cd^{2+} -, Ag^+ - oder K^+ -Salze der Methandisulfonate^[4] bildet **1** donorbasenstabilisierte Moleküle (Abbildung 1, links).^[10] Beide Lithiumatome werden von je zwei gegenüberliegenden Stickstoffatomen der



Schema 1. Syntheseweg zu **1** und **2**.

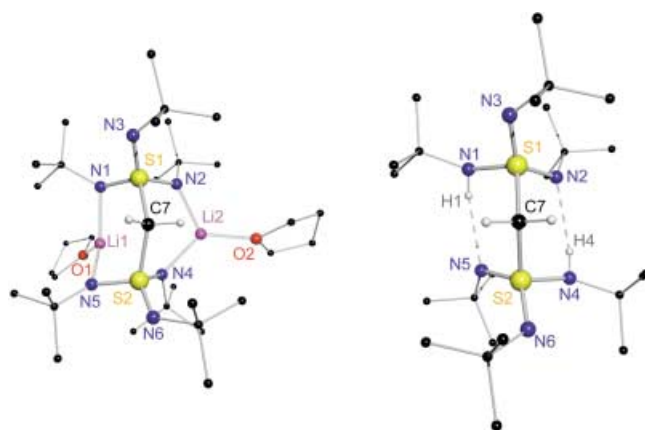


Abbildung 1. Links: Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-N1 1.572(3), S1-N2 1.568(4), S1-N3 1.527(3), S2-N4 1.519(3), S2-N5 1.558(3), S2-N6 1.579(3), S1-C7 1.847(4), C7-S2 1.845(4); S1-C7-S2 126.7(2); rechts: Struktur von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] nach Multipolverfeinerung: S1-N1 1.6494(2), S1-N2 1.5278(2), S1-N3 1.5179(2), S2-N4 1.6494(2), S2-N5 1.5280(3), S2-N6 1.5174(3), S1-C7 1.8161(2), C7-S2 1.8166(2); S1-C7-S2 122.20(10), N1,4-H1,4 1.032, Mittelwert H1,4...N5,2 2.142(13), Mittelwert N-H...N 142.8(2).

beiden gestaffelt angeordneten $\text{S}(\text{NR})_3$ -Einheiten wie durch eine Pinzette koordiniert. Die Komplexierung durch ein thf-Molekül führt zu einer trigonal-pyramidalen Koordination an den Lithiumzentren. Die durchschnittlichen Li1-N1,5-Bindungen sind signifikant länger als die Li2-N2,4-Bindungen (2.033(11) bzw. 1.939(11) Å). Die längeren Li-N-Bindungen führen zu im Mittel kürzeren S-N(Li)-Bindungen und umgekehrt (1.564(5) bzw. 1.576(5) Å). Die kürzesten S-N-Bindun-

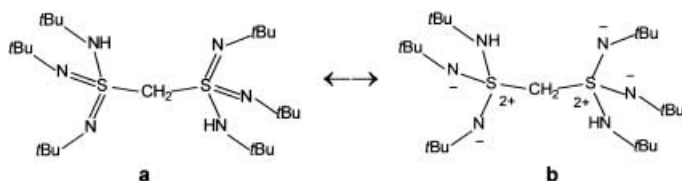
[*] Prof. Dr. D. Stalke, Dipl.-Phys. D. Leusser, Dr. B. Walfort
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49)931-888-4619
E-mail: dstalke@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die angeregten Diskussionen im Würzburger Graduiertenkolleg „Elektronendichte: Theorie und Experiment“ trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei. Wir danken einem der Gutachter für wertvolle Hinweise.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gen liegen an den unkoordinierten Imidostickstoffatomen N3,6 vor, da kein Metall um die Elektronendichte konkurriert (S1-N3, S2-N6: im Mittel 1.523(5) Å). Der mittlere S1,2-C7-Abstand von 1.847(4) Å ist 0.08 Å größer als der S-C-Abstand in Methyl(triimido)sulfonat.^[9] Der mit 126.7(2)° beispieles große S-C-S-Winkel spiegelt die beträchtliche sterische Hinderung zwischen den beiden Triimidosulfonat-Gruppen wider, die durch die Metallkoordination noch verstärkt wird.

In der Struktur von **2** im Kristall sind beide Lithiumatome aus **1** formal durch Wasserstoffatome ersetzt, die an intramolekularen N-H...N-Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Abbildung 1, rechts). Es ergeben sich drei unterschiedliche Typen von S-N-Bindungen: zwei formal freie Doppelbindungen (S1-N3, S2-N6: im Mittel 1.5177(3) Å), zwei geringfügig verlängerte formale Doppelbindungen, die an der Wasserstoffbrücke beteiligt sind (S1-N2, S2-N5: im Mittel 1.5279(3) Å) und zwei formale S-N(H)-Einfachbindungen (S1-N1, S2-N4: im Mittel 1.6494(2) Å). In der Lewis-Schreibweise muss das Molekül gemäß der mesomeren Grenzstruktur **a** (Schema 2) formuliert werden, will man Formalladungen wie in **b** vermeiden (Pauling-Verbot). Dies würde allerdings Valenzaufweitung und die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefelatoms implizieren. Wir haben experimentell nachgewiesen, dass die Grenzstruktur **b** die Bindungssituation im Molekül besser beschreibt.



Schema 2. Mesomere Grenzstrukturen für **2**.

Um die Elektronendichteverteilung in **2** und insbesondere die S-N-Bindungssituation aufzuklären, haben wir eine Strukturverfeinerung nach dem Multipolformalismus von Hansen und Coppens^[11, 12] auf der Grundlage von 100-K-Tiefemperaturdaten mit einer Auflösung von $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1.11 \text{ Å}^{-1}$ ($2\theta_{\max} = 104^\circ$ für $\text{MoK}\alpha$, $d = 0.45 \text{ Å}$) durchgeführt. Die topologische Analyse der Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ liegt jetzt vor.^[13] Zur Beschreibung der S-N-Bindungen untersuchten wir $\rho(r)$ und den Laplacian $\nabla^2\rho(r)$ basierend auf Baders Theorie der „atoms in molecules“.^[14] Alle (3, -1)-bindungskritischen Punkte (BCPs) wurden in den Bindungsbereichen des Moleküls und zwei intramolekulare (3, -1)-BCPs zwischen den N(H)-Wasserstoffatomen und den gegenüberliegenden formal doppelgebundenen Stickstoffatomen gefunden. Alle S-N-BCPs befinden sich näher am elektropositiven Schwefelatom (Tabelle 1). Zwei (3, +1)-ringkritische Punkte befinden sich in den sechsgliedrigen Ringen, die aus zwei Schwefel- und Stickstoffatomen, dem verbrückenden CH_2 -Kohlenstoffatom und dem N(H)-Wasserstoffatom gebildet werden. Als wichtigste Ergebnisse der topologischen Analyse sind die Elektronendichte $\rho(r_{\text{BCP}})$, die algebraischen Summe der Eigenwerte λ_i der Hesse-Matrix, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ und

Tabelle 1. Topologie der S-N- und S-C-Bindung in **2**.^[a]

	$d(\text{A-B})$	$d(\text{A-BCP})$	$d(\text{BCP-B})$	$\rho(r_{\text{BCP}})$	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$	ϵ_{BCP}
S1-N1	1.650	0.780	0.870	1.89(2)	-13.41(7)	0.11
S1=N2	1.530	0.718	0.812	2.31(3)	-16.60(9)	0.10
S1=N3	1.520	0.718	0.802	2.37(3)	-16.44(9)	0.06
S1-C7	1.817	0.984	0.833	1.45(2)	-8.01(4)	0.09

[a] $d(\text{A-B})$: Abstand in Å zwischen Atom A und B entlang des Bindungspfad; $d(\text{A-BCP})$, $d(\text{BCP-B})$: Abstand zwischen dem BCP und Atom A bzw. B; $\rho(r_{\text{BCP}})$: Elektronendichtekonzentration in e Å^{-3} am BCP; $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$: Laplacian der Dichteverteilung $\rho(r)$ in e Å^{-5} am BCP; ϵ_{BCP} : Elliptizität von $\rho(r)$ am BCP.

die Elliptizitäten ϵ_{BCP} ($\epsilon_{\text{BCP}} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$) an den BCPs der S-N- und S-C-Bindungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Werte für die S-C-Einfachbindungen liegen mit einer Bindungslänge von 1.8161(2) Å, $\rho(r_{\text{BCP}}) = 1.45(2) \text{ e Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}}) = -8.01(4) \text{ e Å}^{-5}$ und $\epsilon_{\text{BCP}} = 0.09$ im Erwartungsbereich.^[15] Die Bindungslängen für die beiden formalen S1=N2,3-Bindungen sind mit 1.5278(2) und 1.5179(2) Å ebenfalls im Bereich, der in der Literatur für S=N-Abstände angegeben wird.^[16] Die S1-N1-Bindungslänge in **2** (1.6494(2) Å) ähnelt der in S_4N_4 (1.629(1) Å), die als verkürzte S-N-Einfachbindung mit π -Beteiligung interpretiert wurde ($\epsilon_{\text{BCP}} = 0.17$).^[17] In einer bahnbrechenden Arbeit formulierten allerdings Bader et al. die S-N-Bindung in S_4N_4 anhand berechneter Elektronendichtekarakteristika an den Stickstoffatomen als S^+N^- . Sie lokalisierten je zwei Valenzschalen-Ladungskonzentrationen (VSCCs) in den bindenden und nichtbindenden Bereichen.^[18] Die geringfügige Verlängerung der S-N-Bindung in **2** kann der Beteiligung des N1-Stickstoffatoms an der Wasserstoffbrücke zugeschrieben werden. Dennoch zeigt diese Bindung alle erwarteten Charakteristika einer kovalenten S-N-Einfachbindung ($\rho(r_{\text{BCP}}) = 1.89(2) \text{ e Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}}) = -13.41(7) \text{ e Å}^{-5}$) und kann als interner Standard gelten. Für die S1=N2- und die S1=N3-Bindung sind die Elektronendichte und der Betrag des negativen Laplacians am BCP der beiden formalen Doppelbindungen signifikant höher als für die S1-N1-Bindung.

Der im Vergleich zur S1=N3-Bindung etwas niedrigere $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Wert für die S1=N2-Bindung geht auf deren Beteiligung an der Wasserstoffbrücke zurück und belegt die Empfindlichkeit der Methode. Der Unterschied kann mit der Umverteilung von Elektronendichte aus dem S1=N2-Bindungsbereich in den N2-Valenzbindungsbereich, der als Ladungsdonor auf das verbrückende Wasserstoffatom zeigt, erklärt werden. Alle S-N-Bindungen weisen Elliptizitäten ungleich Null auf ($\epsilon_{\text{BCP}} = 0.11$ (N1), 0.10 (N2) und 0.06 (N3)). Auf den ersten Blick ist dies insbesondere für die S1-N1-Bindung überraschend, da hohe Bindungselliptizitäten normalerweise auf π -Beteiligung in unpolaren Doppelbindungen zurückgeführt werden. Diese Bindung ist jedoch zweifelsfrei als Einfachbindung zu interpretieren. Die Werte für die potentiellen S=N-Doppelbindungen sind demgegenüber bemerkenswert klein. Die Untersuchung der räumlichen Verteilung des negativen Laplacians $-\nabla^2\rho(r)$ liefert eine alternative Erklärung für die vorhandenen Elliptizitäten, ohne auf die Vorstellung einer π -Beteiligung zurückgreifen zu müssen.

Neben der Bestimmung der kritischen Punkte in $\rho(r)$, die zur Charakterisierung der Bindungen führt, suchten wir ebenfalls intensiv nach $(3, -3)$ -kritischen Punkten in $-\nabla^2\rho(r)$, um nichtbindende VSCCs der Stickstoffatome zu lokalisieren und quantifizieren. Die lokalen Minima des Laplacians enthalten Informationen über den Hybridisierungszustand der Stickstoffatome. Isoflächen um die Stickstoffatome und Ebenenschnitte, die die $(3, -3)$ -kritischen Punkte in $-\nabla^2\rho(r)$ enthalten, sind in Abbildung 2 gezeigt.

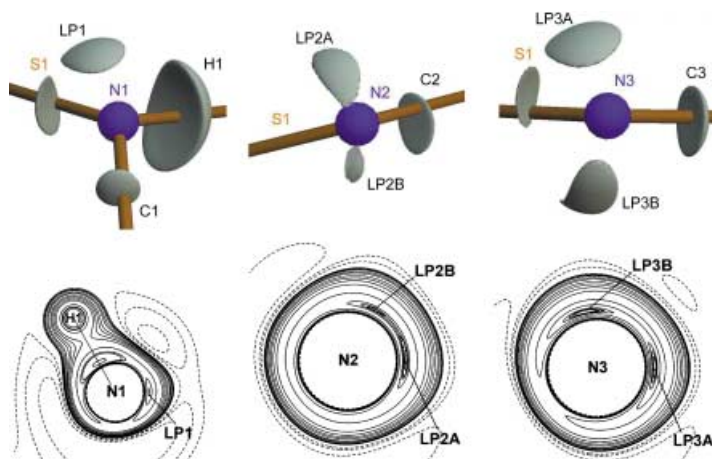


Abbildung 2. Isoflächen- und Konturdarstellungen bei konstanten $-\nabla^2\rho(r)$ -Werten, die bindende und nichtbindende VSCCs um N1, N2 und N3 zeigen ($-\nabla^2\rho(r) = 47 \text{ e Å}^{-5}$ für N1, 48 e Å^{-5} für N2 und 46 e Å^{-5} für N3), sowie Konturdarstellungen des Laplacians in der H1-N1-LP1-, LP2A-N2-LP2B- und LP3A-N3-LP3B-Ebene. Mit LP sind Maxima der nichtbindenden VSCCs (freie Elektronenpaare) bezeichnet. Gestrichelte Linien repräsentieren positive, durchgezogene Linien negative Werte in $\nabla^2\rho(r)$. Winkel unter Beteiligung der freien Elektronenpaare [°]: LP1-N1-H1 119.2, LP2A-N2-LP2B 62.8, LP3A-N3-LP3B 102.2. Die Winkel zwischen den Normalenvektoren der LP1-N1-H1- und LP2,3A-N2,3-LP2,3B-Ebenen und den zugehörigen S-N- und C-N-Bindungsvektoren betragen 105.4° bzw. 129.7° an N1, 99.1° bzw. 137.9° an N2 sowie 107.1° bzw. 126.8° an N3. Dies belegt die Orientierung der freien Elektronenpaare weg von den C-N- hin zu den S-N-Bindungen.

Die räumliche Anordnung belegt, dass alle Stickstoffatome sp^3 -hybridisiert sind. N1 zeigt erwartungsgemäß einen, die beiden anderen – formal doppelt gebundenen Stickstoffatome – zwei isolierte $(3, -3)$ -kritische Punkte in $-\nabla^2\rho(r)$. Die VSCC des freien Elektronenpaares an N1 weist Konzentration in der apikalen Position des trigonal-pyramidal koordinierten sp^3 -Stickstoffatoms auf (Abbildung 2, links), ist aber zur S-N-Bindung geneigt, was durch den kleinen Winkel von nur 87.0° zur S1-N1-Bindung belegt wird. Diese Ausrichtung erklärt die beträchtliche Elliptizität der S1-N1-Bindung. Die VSCCs in der Region der freien Elektronenpaare an N3 belegen dessen sp^3 -Hybridisierung, da beide nichtbindenden Ladungskonzentrationen ober- und unterhalb der S-N-C-Ebene angeordnet sind. Der LP3A-N3-LP3B-Winkel von 102.2° sorgt zusammen mit dem S1-N3-C3-Bindungswinkel von $126.6(1)^\circ$ für eine verzerrt tetraedrische Umgebung an N3. Der Winkel zwischen den zwei BCPs an N3 beträgt jedoch nur 122.0° . Dieser deutlich kleinere Winkel belegt die sterische Hinderung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Schwefelatom, die zur Winkelaufweitung abweichend vom idealen Tetraederwinkel führt. Außerhalb der Bindungsre-

gion an N2 werden ebenfalls zwei Maxima im negativen Laplacian gefunden. Die Situation ähnelt der an N3 (S1-N2-C2 $123.4(1)^\circ$ und BCP-N2-BCP 118.1°), jedoch sind aufgrund der Wasserstoffbrücke die Maxima weniger gut getrennt. Der LP2A-N2-LP2B-Winkel beträgt nur 62.8° , weil beide Elektronenpaar-VSCCs an N2 in Form einer gegabelten Wasserstoffbrücke mit dem gegenüberliegenden H4 (LP2A \cdots H4 1.75 und LP2B \cdots H4 1.91 Å) wechselwirken und der Winkel verkleinert wird. Man erkennt eindeutig, dass alle nichtbindenden VSCCs zur entsprechenden S-N-Bindung geneigt sind. Die Tatsache, dass die C-N-Bindungen größere Winkel mit den LP-N-LP-Ebenen bilden als die S-N-Bindungen ($137.9^\circ/99.1^\circ$ an N2 und $126.8^\circ/107.1^\circ$ an N3), belegt die deutliche Orientierung der freien Elektronenpaare weg von den C-N- hin zu den S-N-Bindungsregionen. Dies verursacht einen zusätzlichen Ladungstransfer in die Bindung und sorgt für hohe $\rho(r_{\text{BCP}})$ -Werte, einen ausgeprägt negativen Wert für den Laplacian am bindungskritischen Punkt und beträchtliche Elliptizitäten.

Nach Berücksichtigung aller elektronischen Charakteristika kommen wir zu dem Schluss, dass die S-N/S=N-Bindungssituation in **2** viel besser durch eine S^+-N^- -Bindung beschrieben wird, die wegen der Orientierung der einsamen Elektronenpaare am Stickstoffatom hin zum positiv geladenen Schwefelatom verkürzt wird. Unsere Untersuchungen belegen, dass weder eine Valenzaufweitung noch die Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefelatoms zur Erklärung der kleinen S-N-Abstände herangezogen werden müssen. Dies wurde bereits vor mehr als fünfzehn Jahren von der theoretischen Chemie vorhergesagt.^[18, 19]

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Inertgas durchgeführt (trockener, nachgereinigter Stickstoff). Die Handhabung erfolgte mit Schlenk-Techniken oder in einer Argon-Trockenbox. Verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über Na/K-Legierung frisch destilliert. ^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Bruker-AMX-400-Spektrometer in C_6D_6 (^1H : C_6HD_5 ; $\delta = 7.15 \text{ ppm}$; ^{13}C : C_6D_6 ; $\delta = 128.0 \text{ ppm}$) aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-25-FT-IR-Spektrometer gemessen. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Würzburg durchgeführt.

1: Zu einer Lösung von 6.00 g (24.45 mmol) Tri(*tert*-butyl)schwefeltriimid in 20 mL Tetrahydrofuran wurden 15.3 mL einer 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether tropfenweise zugegeben. Es erfolgte ein augenblicklicher Farbumschlag von gelb nach farblos. Nach 3 h Rühren wurden weitere 15.3 mL einer 1.6 M MeLi-Lösung in Diethylether tropfenweise zugegeben. Dabei wurde eine spontane Methangasentwicklung beobachtet. Nach einer Stunde wurden 6.00 g (24.45 mmol) Tri(*tert*-butyl)schwefeltriimid in 20 mL Tetrahydrofuran tropfenweise zugegeben. Die Hälfte des THF wurde im Vakuum entfernt. Bei dreitägiger Aufbewahrung der klaren Lösung bei -26°C bildeten sich farblose Kristalle (15.9 g, 88%, Schmp. 133°C). ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.28$ (8H, THF), 1.62 (s, 54H, *NtBu*), 3.52 (8H, THF), 5.00 (s, 2H, SCH_2S); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.35$, 68.40 (THF), 33.54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.89 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 86.89 (SCH_2S); ^7Li -NMR (155.5 MHz, ext. gesättigte LiCl-Lösung): $\delta = 1.15$. Elementaranalyse: gef. C 59.95, H 10.65, N 12.01, S 9.01; ber. C 60.45, H 10.97, N 11.44, S 8.72.

2: Zu einer Suspension von 2.60 g (23.85 mmol) *t*BuNH $_2$ Cl in 15 mL THF wurde eine Lösung von 15.9 g (23.85 mmol) **1** in THF gegeben. Der

Reaktionsansatz wurde 3 h gerührt. THF wurde im Vakuum entfernt und 25 mL Hexan zugesetzt. Das ausgefallene LiCl wurde abfiltriert und die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Bei dreitägiger Aufbewahrung der klaren Lösung bei -26°C bildeten sich farblose Kristalle (8.3 g, 69%, Schmelzpunkt 128°C). $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.41 (s, 18H, NHCCCH_3), 1.49 (s, 36H, $=\text{NCCH}_3$), 4.11 (s, 2H, SCH_2S), 6.85 (s, 2H, NHCCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 30.95 ($\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 32.31 ($=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.82 ($\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 53.38 ($=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 75.90 (SCH_2S). IR (Nujol) [cm^{-1}]: 3146.7m N(H), 3070–2860s (Nujol), 1457.4s, 1385.6s, 1355.3s, 1251.9s, 1218.8s, 1117.9s. Elementaranalyse: gef. C 59.95, H 11.65, N 16.01, S 13.01; ber. C 59.23, H 11.53, N 16.58, S 12.65.

Eingegangen am 15. Oktober 2001,
veränderte Fassung am 15. März 2002 [Z18068]

- [1] a) K. Magnus, *Liebigs Ann. Chem.* **1833**, 6, 152; b) J. von Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* **1835**, 13, 35; c) A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 148, 90; d) H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1929**, 48, 949.
- [2] T. L. Smith, J. H. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3566.
- [3] a) D. Mootz, H. Wunderlich, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1820; b) P. Sartori, R. Jüschke, R. Boese, D. Bläser, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1467.
- [4] Zum Beispiel: a) F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1773; b) A. Karpides, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 2232; c) M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3393.
- [5] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, 276, 575.
- [6] Übersicht: a) R. Fleischer, D. Stalke, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 431; $\text{S}(\text{NR})_2^{2-}$; b) R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 204; $\text{S}(\text{NR})_2^{2-}$; c) R. Fleischer, A. Rothenberger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1105.
- [7] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1583.
- [8] B. Walfort, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3846.
- [9] B. Walfort, A. P. Leedham, C. A. Russell, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5668.
- [10] Kristallstrukturuntersuchung von **1** und **2** (konventionelle IAM-Verfeinerung): Die Daten wurden von einem schockgekühlten Kristall an einem Enraf-Nonius-CAD4 (**1**) oder einem Bruker-APEX-CCD (**2**) (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), jeweils ausgestattet mit einer Tieftemperaturanlage, bei 193(2) K (**1**) und 100(2) K (**2**) gesammelt.^[20] Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[21] und nach der Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 (SHELXL-97)^[22] verfeinert. Die R -Werte sind wie folgt definiert: $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{0.5}$, $w = [(\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P)]^{-1}$, $P = 1/3 [\max(F_o^2(0) + 2F_c^2)]$. **1**: $\text{C}_{37}\text{H}_{80}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2$, $M = 735.07$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.143(8)$, $b = 14.5340(18)$, $c = 19.429(8) \text{ \AA}$, $\beta = 92.779(18)^\circ$, $V = 4553(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.072 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.155 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1624$, 10144 gemessene Reflexe, davon 5527 unabhängig, $R(\text{int}) = 0.0660$, $wR2$ (alle Daten) = 0.1768, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0639$, $g_1 = 0.0695$, $g_2 = 9.0558$ für 602 Parameter und 566 Restraints. **2**: $\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{S}_2$, $M = 506.89$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.8239(8)$, $b = 11.4206(3)$, $c = 18.0801(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.041(1)^\circ$, $V = 6157.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.094 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.196 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2256$, 136761 gemessene Reflexe (Kleinwinkelbereich, $\sin \theta / \lambda < 0.625 \text{ \AA}^{-1}$), davon 6629 unabhängig, $R(\text{int}) = 0.0435$, 217620 gemessene Reflexe (Hochwinkelbereich, $0.625 \text{ \AA}^{-1} < \sin \theta / \lambda < 1.111 \text{ \AA}^{-1}$), davon 29791 unabhängig, $R(\text{int}) = 0.0646$, $wR2$ (alle Daten) = 0.0932, $R1(I > 2\sigma(I)) = 0.0315$, $g_1 = 0.0538$, $g_2 = 0.0$ für 475 Parameter. Alle Wasserstoffatomlagen in **2** wurden durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt und ohne Abstands-Restraints verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter für die N-gebundenen Wasserstoffatome H1 und H4 wurden unabhängig, alle anderen Wasserstoffatome nach dem Reitermodell verfeinert ($U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (C) für H71, H72 und $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (C) für alle anderen Wasserstoffatome). CCDC-171900 (**1**) und -171901 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten

sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 909.
- [12] T. Koritsanszky, S. Howard, T. Richter, Z. W. Su, P. R. Mallinson, N. K. Hansen, XD—A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data, Freie Universität Berlin, **1995**.
- [13] Multipolverfeinerung von **2**: Die Reflexintegration wurde mit dem Programm SAINT-NT^[23] und die empirische Absorptionskorrektur mit MULABS, basierend auf dem Algorithmus von Blessing^[24] und implementiert in PLATON^[25] durchgeführt. $R(\text{int}) = 0.0435$ (Kleinwinkelbereich), $R(\text{int}) = 0.0646$ (Hochwinkelbereich), Strukturlösung mit SHELXS,^[21] Hochwinkelverfeinerung mit SHELXL-97;^[22] $wR1 = 0.0147$, $wR2 = 0.0280$, $\text{GoF} = 1.3015$ nach der Multipolverfeinerung. In der Verfeinerung wurden für chemisch äquivalente Atome der beiden methylenverbrückten $\text{S}(\text{NHtBu})(\text{NtBu})_2$ -Gruppen die Multipolparameter durch Constraints angeglichen. Im Pseudoatommodell wurde die Deformationsdichte nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, multipliziert mit Radialfunktionen vom Slater-Typ unter Verwendung energieoptimierter Exponenten.^[26] Atomare Dichten wurden bis zum Hexadecapole (S, N und C7) oder bis zum Octapole (alle anderen Kohlenstoffatome) entwickelt. Für die Wasserstoffatome wurde eine bindungsgerichtete Dipol- und Quadrupolpopulation verfeinert. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte weder ausgeprägte Minima noch Maxima.
- [14] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [15] S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Lecomte, *New J. Chem.* **2001**, 25, 131.
- [16] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [17] W. Scherer, M. Spiegler, B. Pedersen, M. Tafipolsky, W. Hieringer, B. Reinhard, A. J. Downs, G. S. McGrady, *Chem. Commun.* **2000**, 635.
- [18] T.-H. Tang, R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2047.
- [19] a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272; b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3586; c) D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1397; d) A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434; e) U. Salzner, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10231; f) T. Stefan, R. Janoschek, *J. Mol. Model.* **2000**, 6, 282.
- [20] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 – Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [23] Bruker Nonius Inc., SAINT-NT – Programm zur Integration von Flächendetektor-Beugungsdaten, Madison, **2000**.
- [24] B. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33.
- [25] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.
- [26] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, 14, 177.