

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 $\text{H}_2\text{C}\{\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})\}_2$ **

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 isoelektrisch 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 $[(\text{thf})_2\text{Li}_2\{((\text{N}t\text{Bu})_3\text{S})_2\}_2\text{CH}_2]$ **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 $\rho(\mathbf{r})$ anhand von hochauflösten 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

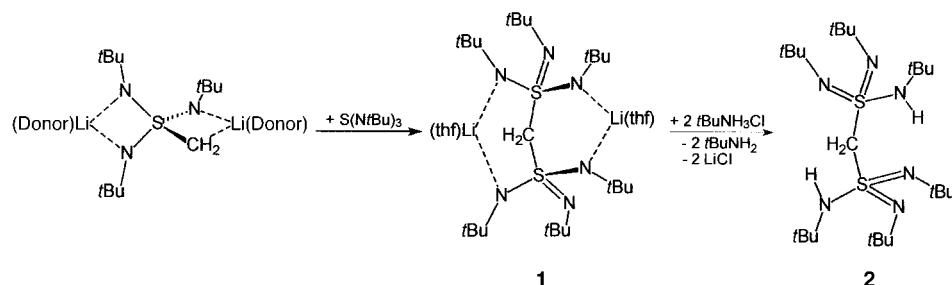
[*] Prof. Dr. D. Stalke, Dipl.-Phys. D. Leusser, Dr. B. Walfort
Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4619
E-mail: dstalke@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] 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.

und Natriumsulfit wurde von vornherein ausgeschlossen, da die benötigten Dilithium(triimido)sulfite unter diesen Bedingungen komplexe Redoxprozesse durchlaufen. Einen Ausweg bietet hier das Alkylen(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**.

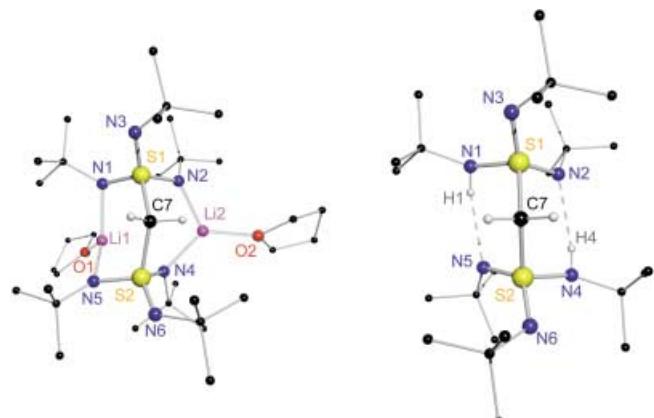
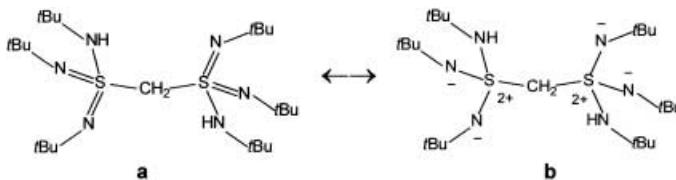


Abbildung 1. Links: Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-N1 1.572(3), S1-N2 1.568(4), S1-N3 1.527(3), S2-N4 1.519(3), S2-N5 1.558(3), S2-N6 1.579(3), S1-C7 1.847(4), C7-S2 1.845(4); S1-C7-S2 126.7(2); rechts: Struktur von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [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-

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)° bei-spiellos 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-TiefTemperaturdaten mit einer Auflösung von $(\sin \Theta / \lambda)_{\max} = 1.11 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\Theta_{\max} = 104^\circ$ für $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $d = 0.45 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die topologische Analyse der Elektronendichtevertteilung $\rho(\mathbf{r})$ liegt jetzt vor.^[13] Zur Beschreibung der S-N-Bindungen untersuchten wir $\rho(\mathbf{r})$ und den Laplacian $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$, die algebraischen Summe der Eigenwerte λ_i der Hesse-Matrix, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ und

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

	$d(\text{A-B})$	$d(\text{A-BCP})$	$d(\text{BCP-B})$	$\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$	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 Bindungspfades; $d(\text{A-BCP})$, $d(\text{BCP-B})$: Abstand zwischen dem BCP und Atom A bzw. B; $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$: Elektronendichthelekonzentration in e \AA^{-3} am BCP; $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$: Laplacian der Dichtevertteilung $\rho(\mathbf{r})$ in e \AA^{-5} am BCP; ε_{BCP} : Elliptizität von $\rho(\mathbf{r})$ am BCP.

die Elliptizitäten ε_{BCP} ($\varepsilon_{\text{BCP}} = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$) 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, $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 1.45(2) \text{ e \AA}^{-3}$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = -8.01(4) \text{ e \AA}^{-5}$ und $\varepsilon_{\text{BCP}} = 0.09$ im Erwartungsbe-reich.^[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 ver-kürzte S-N-Einfachbindung mit π -Beteiligung interpretiert wurde ($\varepsilon_{\text{BCP}} = 0.17$).^[17] In einer bahnbrechenden Arbeit formulierten allerdings Bader et al. die S-N-Bindung in S_4N_4 anhand berechneter Elektronendichthecharakteristika an den Stickstoffatomen als $\text{S}^+ \text{-} \text{N}^-$. Sie lokalisierten je zwei Valenzschalen-Ladungskonzentrationen (VSCCs) in den bindenden und nichtbindenden Bereichen.^[18] Die geringfügige Verlänge- rung der S-N-Bindung in **2** kann der Beteiligung des N1-Stickstoffatoms an der Wasserstoffbrücke zugeschrieben werden. Dennoch zeigt diese Bindung alle erwarteten Cha-rakteristika einer kovalenten S-N-Einfachbindung ($\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = 1.89(2) \text{ e \AA}^{-3}$, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) = -13.41(7) \text{ e \AA}^{-5}$) und kann als inter- nter 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 Doppel-bindungen signifikant höher als für die S1-N1-Bindung.

Der im Vergleich zur S1=N3-Bindung etwas niedrigere $\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}})$ -Wert für die S1=N2-Bindung geht auf deren Beteili-gung an der Wasserstoffbrücke zurück und belegt die Emp-findlichkeit der Methode. Der Unterschied kann mit der Umvertei-lung von Elektronendichte aus dem S1=N2-Bin-dungsbereich in den N2-Valenzbindungsbe-reich, der als Ladungsdonor auf das verbrückende Wasserstoffatom zeigt, erklär-t werden. Alle S-N-Bindungen weisen Elliptizitäten ungleich Null auf ($\varepsilon_{\text{BCP}} = 0.11$ (N1), 0.10 (N2) und 0.06 (N3)). Auf den ersten Blick ist dies insbesondere für die S1-N1-Bindung überraschend, da hohe Bindungselliptizitäten nor-malerweise auf π -Beteiligung in unpolaren Doppelbindungen zurückgeföhrt werden. Diese Bindung ist jedoch zweifelsfrei als Einfachbindung zu interpretieren. Die Werte für die potentiellen S=N-Doppelbindungen sind demgegenüber be- merkenswert klein. Die Untersuchung der räumlichen Ver-teilung des negativen Laplacians $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ liefert eine alter-native Erklärung für die vorhandenen Elliptizitäten, ohne auf die Vorstellung einer π -Beteiligung zurückgreifen zu müssen.

Neben der Bestimmung der kritischen Punkte in $\rho(\mathbf{r})$, die zur Charakterisierung der Bindungen führt, suchten wir ebenfalls intensiv nach (3, -3)-kritischen Punkten in $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, 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 $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ enthalten, sind in Abbildung 2 gezeigt.

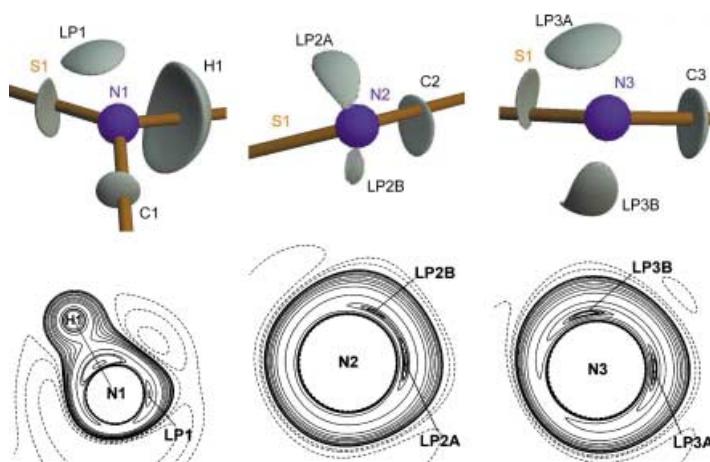


Abbildung 2. Isolinsen- und Konturdarstellungen bei konstanten $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ -Werten, die bindende und nichtbindende VSCCs um N1, N2 und N3 zeigen ($-\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 47 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$ für N1, $48 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$ für N2 und $46 \text{ e} \text{ \AA}^{-5}$ 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 $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. 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 $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Die VSCCs 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 Valenzaufweitung 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 … H4 1.75 und LP2B … 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 $\rho(\text{BCP})$ -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 $\text{S}^+ \text{N}^-$ -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.

- Zu einer Lösung von 6.00 g (24.45 mmol) Tri(*tert*-butyl)schwefeltriamid 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)schwefeltriamid 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): $\delta = 1.28$ (8 H, THF), 1.62 (s, 54 H, $\text{N}(\text{Bu})_3$), 3.52 (8 H, THF), 5.00 (s, 2 H, 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.
- Zu einer Suspension von 2.60 g (23.85 mmol) *t*BuNH₂Cl 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): $\delta = 1.41$ (s, 18 H, NHCC_3), 1.49 (s, 36 H, $=\text{NCCH}_3$), 4.11 (s, 2 H, SCH_2S), 6.85 (s, 2 H, NHCC_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.95$ ($\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 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}]: 3146.7 m N(H), 3070–2860 s (Nujol), 1457.4 s, 1385.6 s, 1355.3 s, 1251.9 s, 1218.8 s, 1117.9 s. 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. Karipides, *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; $\text{S}(\text{NR})_3^{2-}$; b) R. Fleischer, S. Freitag, F. Pauer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 204; $\text{S}(\text{NR})_3^{2-}$; 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-APX-CCD (**2**) ($\text{MoK}\alpha$ -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 Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 (SHELXL-97)^[22] verfeinert. Die R -Werte sind wie folgt definiert: $R1 = \sum \|F_o\| - |F_c\| \|/\sum |F_o\|$, $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{0.5}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P]^{-1}$, $P = \frac{1}{2}[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]$. **1**: $\text{C}_{37}\text{H}_{80}\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2$, $M = 735.07$, 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**: $\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{S}_2$, $M = 506.89$, 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 Wasserstoffatome 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 Hexadecapol (S, N und C7) oder bis zum Octapol (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.