

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### POLYSULFONYLAMINE: TEIL L.<sup>1</sup> DARSTELLUNG VON N,N-DIMESYLAMIDOSULFATEN UND N,N-DIMESYLAMIDODISULFATEN. FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ UND $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$

A. Blaschette<sup>a</sup>; O. Hiemisch<sup>a</sup>; H. Schächter<sup>a</sup>; F. Safari<sup>a</sup>; P. G. Jones<sup>a</sup>; I. Lange<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Blaschette, A. , Hiemisch, O. , Schächter, H. , Safari, F. , Jones, P. G. and Lange, I.(1993) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL L.<sup>1</sup> DARSTELLUNG VON N,N-DIMESYLAMIDOSULFATEN UND N,N-DIMESYLAMIDODISULFATEN. FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON  $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  UND  $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 82: 1, 141 – 162

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509308047418

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308047418>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# POLYSULFONYLAMINE: TEIL L.<sup>1</sup> DARSTELLUNG VON N,N-DIMESYLAMIDOSULFATEN UND N,N-DIMESYLAMIDODISULFATEN. FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ UND $\text{Et}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$

A. BLASCHETTE,\* O. HIEMISCH, H. SCHÄCHTER, F. SAFARI,  
 P. G. JONES\* und I. LANGE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,  
 Postfach 33 29, D-38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received April 20, 1993)

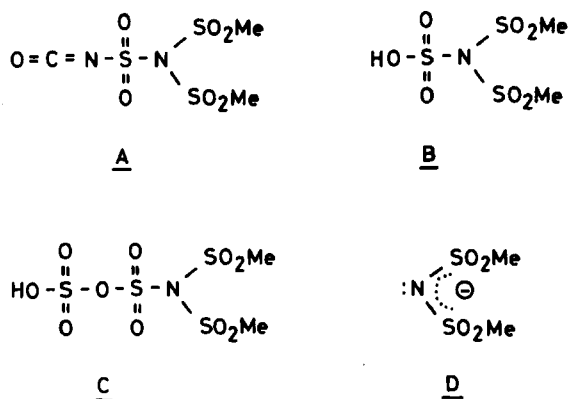
By treating suspensions or solutions of dimesylamides  $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  or  $\text{R}_4\text{E}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with one equivalent of  $\text{SO}_3$  in the same solvent, the following (1/1)-adducts were obtained and identified as N,N-dimesylamidodisulfates by analytical, chemical and crystallographic evidence:  $\text{M}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ , where  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$ ;  $\text{R}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ , where  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  (**2b**),  $\text{Pr}, \text{Bu}$ ;  $\text{Ph}_4\text{As}[\text{O}_3\text{SN}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ . With two equivalents of  $\text{SO}_3$  under the same conditions, dimesylamides form N,N-dimesylamidodisulfates, as shown for  $\text{M}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ , where  $\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$ , and  $\text{R}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ , where  $\text{R} = \text{Et}$  (**4a**),  $\text{Pr}$ . Both types of compounds are thermally stable at room temperature, but lose  $\text{SO}_3$  readily at temperatures around  $100^\circ\text{C}$ . Their anions are instantaneously hydrolyzed by water or 0.01 M NaOH to form  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$  and  $\text{SO}_3^{2-}$ . The crystallographic data at  $-95^\circ\text{C}$  are for **2b**: monoclinic, space group  $\text{P2}_1$ ,  $a = 752.3(2)$ ,  $b = 1095.9(6)$ ,  $c = 1039.7(3)$  pm,  $\beta = 91.33(2)^\circ$ ,  $V = 0.8569 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ; for **4a**: monoclinic, space group  $\text{P2}_1/n$ ,  $a = 1044.4(5)$ ,  $b = 1412.1(5)$ ,  $c = 1375.4(5)$  pm,  $\beta = 97.37(3)^\circ$ ,  $V = 2.0117 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ . Principal bond lengths and angles are for  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{S}'\text{O}_3^-$  (anion of **2b**):  $\text{N}-\text{S}$  168.6/170.0,  $\text{N}-\text{S}'$  180.2,  $\text{S}-\text{O}$  142.5–143.0,  $\text{S}'-\text{O}$  142.7–143.8 pm,  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$  121.4,  $\text{S}-\text{N}-\text{S}'$  117.1/120.0,  $\text{N}-\text{S}'-\text{O}$  101.9–103.6,  $\text{O}-\text{S}'-\text{O}$  113.8–116.0°; for  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}-\text{S}'\text{O}_3-\text{O}_\mu-\text{S}''\text{O}_3^-$  (anion of **4a**):  $\text{N}-\text{S}$  172.3/173.2,  $\text{N}-\text{S}'$  170.2,  $\text{S}-\text{O}$  141.8–142.2,  $\text{S}'-\text{O}$  141.1/141.9,  $\text{S}'-\text{O}_\mu$  152.9,  $\text{O}_\mu-\text{S}''$  179.1,  $\text{S}''-\text{O}$  141.7–142.5 pm,  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$  118.9,  $\text{S}-\text{N}-\text{S}'$  118.8/119.1,  $\text{S}'-\text{O}_\mu-\text{S}''$  124.1,  $\text{O}_\mu-\text{S}''-\text{O}$  98.2–102.9,  $\text{O}-\text{S}''-\text{O}$  116.1–117.1°. The long bonds  $\text{N}-\text{S}'$  in **2b** and  $\text{O}_\mu-\text{S}''$  in **4a** and the wide bond angles  $\text{O}-\text{S}'-\text{O}$  in **2b** and  $\text{O}-\text{S}''-\text{O}$  in **4a** suggest that the two anions are weakly bonded Lewis acid-base complexes of  $\text{SO}_3$  with dimesylamide or N,N-dimesylamidodisulfate, respectively. The structures and conformations of the novel anions are compared with those of related species.

**Key words:** Dimesylamides; sulfur trioxide; N,N-dimesylamidodisulfates; N,N-dimesylamidodisulfates; preparation; X-ray structures; conformations.

## EINLEITUNG

In einer früheren Mitteilung<sup>2</sup> beschrieben wir die Synthese und die Festkörperstruktur des Dimesylaminosulfonylisocyanats **A** (Schema I). Diese Verbindung kann als Säurepseudohalogenid der noch unbekannten N,N-Dimesylamidodisulfensäure **B** aufgefaßt werden. Im folgenden berichten wir über die erstmalige Synthese und die Charakterisierung von Salzen der Säure **B** und der zu ihr sulfomologen N,N-Dimesylamidodisulfensäure **C**. Diese Salze entstehen in glatter und quantitativer Reaktion durch Addition von einem bzw. zwei Äquivalenten Schwefel-

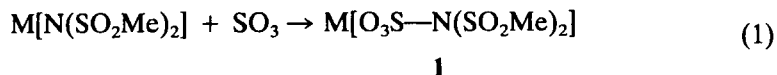
\*Korrespondenzautoren.



trioxid an das gut bekannte Dimesylamid-Anion D. Als Gegenionen dienten Alkalimetallkationen, Silber(I), Tetraphenylarsonium und Tetraalkylammonium-Kationen. Die Umsetzungen wurden in wasserfreiem Dichlormethan vorgenommen, das im Rahmen der Reaktionsbedingungen inert gegenüber gelöstem Schwefeltrioxid ist.<sup>3</sup>

#### N,N-DIMESYLAMIDOSULFATE

In Dichlormethan suspendierte Alkalimetalldimesylamide bzw. Silberdimesylamid addieren bei Raumtemperatur ein Äquivalent Schwefeltrioxid unter Bildung von Produkten, denen auf Grund der unten beschriebenen Evidenz mit hoher Sicherheit die Konstitution **1** zuzuordnen ist (**1a** bis **1e** in Tabelle I):



Naturgemäß handelt es sich um heterogene Reaktionen, da sowohl die Metaldimesylamide wie die Produkte **1** in Dichlormethan unlöslich sind. Trotzdem ist, wie wir früher im Falle des Systems  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{SO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  festgestellt hatten,<sup>3</sup> bei hinreichend langer Reaktionszeit vollständiger Umsatz eines suspendierten ionischen Substrats mit gelöstem Schwefeltrioxid möglich. Um eine zu schnelle Grenzflächenreaktion zu vermeiden, die in der Regel zu einem Verklumpen des feinpulvrigen Edukts führt, muß die  $\text{SO}_3$ -Lösung sehr langsam und unter kräftigem Rühren bei  $-15^\circ\text{C}$  zugetropft werden. Nach weiteren 15–20 Stunden bei Raumtemperatur ist die flüssig/fest-Reaktion beendet. Die Produkte werden als farblose, äußerst feinteilige, an der Luft rauchende und extrem hydrolyseempfindliche Pulver abfiltriert.

Mit dem Ziel, in Dichlormethan lösliche  $\text{SO}_3$ -Additionsprodukte und so eventuell Einkristalle für die röntgenstrukturanalytische Konstitutionssicherung zu gewinnen, wurden etliche Onium-Dimesylamide mit der äquimolaren Menge Schwefeltrioxid zu den analogen Produkten **2** umgesetzt (**2a** bis **2e** in Tabelle I):

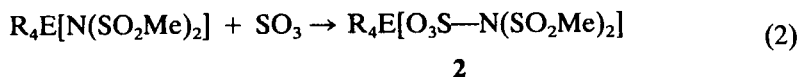


TABELLE I  
N,N-Dimesylamidossulfate  $M[O_3SN(SO_2Me)_2]$  (1) und  
 $R_4E[O_3SN(SO_2Me)_2]$  (2)

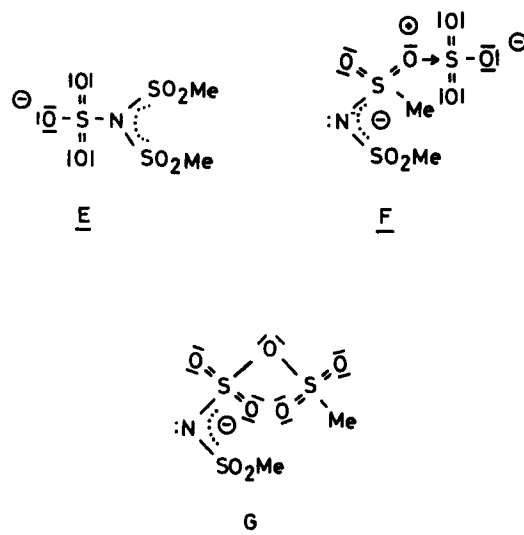
Nr.	Kation	Summenformel	$M_r$	$v^a$
1a	$Na^+$	$C_2H_6NNaO_7S_3$	275.27	20.2
1b	$K^+$	$C_2H_6KNO_7S_3$	291.38	20.1
1c	$Rb^+$	$C_2H_6RbNO_7S_3$	337.75	20.8
1d	$Cs^+$	$C_2H_6CsNO_7S_3$	385.19	19.9
1e	$Ag^+$	$C_2H_6AgNO_7S_3^b$	360.15	20.3 <sup>c</sup>
2a	$Me_4N^+$	$C_6H_{18}N_2O_7S_3$	326.42	19.8
2b	$Et_4N^+$	$C_{10}H_{26}N_2O_7S_3$	382.53	20.4
2c	$Pr_4N^+$	$C_{14}H_{34}N_2O_7S_3$	438.63	20.4
2d	$Bu_4N^+$	$C_{18}H_{42}N_2O_7S_3$	494.74	20.0
2e	$Ph_4As^+$	$C_{26}H_{26}AsNO_7S_3$	635.63	20.5

<sup>a</sup> Verbrauch an 0.1 N NaOH in ml/mmol nach Hydrolyse mit Wasser  
[ber. nach Gleichung (3) bzw. (4): 20.0 ml/mmol]. <sup>b</sup> Ag nach  
Volhard: 29.8 (ber. 29.95)%. <sup>c</sup> Titration nach Ausfällen von  $Ag^+$   
mit NaCl-Lösung.

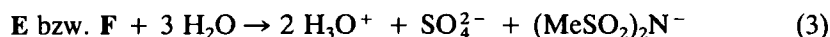
Tetramethylammoniumdimesylamid und **2a** sind in Dichlormethan praktisch unlöslich, während die übrigen vier verwendeten Onium-Salze sich gut bis sehr gut lösen. Zur Darstellung von **2a** ist daher wie bei den Metallverbindungen **1** zu verfahren. Die Produkte **2b–2e** entstehen dagegen in schneller homogener Reaktion und bleiben in Lösung. Nach destillativer Abtrennung des Lösemittels fallen **2b**, **2c** und **2e** als farblose, an der Luft rauchende Feststoffe an. **2d** ist bei Raumtemperatur ein farbloses, hochviskoses Öl, das bei raschem Abkühlen glasig erstarrt und weder bei 20°C noch bei –20°C im Verlauf von zwei Wochen kristallisierte.

A priori waren für die Reaktion des Schwefeltrioxids mit dem Dimesylamid-Anion im Stoffmengenverhältnis 1/1 drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen (Schema II): (i) Addition an das Stickstoffatom des Substrats unter Bildung des N,N-Dimesylamidossulfat-Anions E; (ii) Addition der Lewis-Säure  $SO_3$  an ein Sulfonyl-Sauerstoffatom unter Bildung des anionischen Donor-Akzeptor-Komplexes F; (iii) Insertion des  $SO_3$ -Moleküls in eine Schwefel-Stickstoff-Bindung oder weniger wahrscheinlich, aber mit dem gleichen Ergebnis, in eine Schwefel-Kohlenstoff-Bindung des Dimesylamid-Anions unter Bildung des hypothetischen Anions G.

Die Produkte **1** und **2** werden beim Eintragen in Wasser augenblicklich hydrolysiert, wobei Sulfat-Ionen entstehen ( $BaSO_4$ -Niederschlag mit  $Ba^{2+}$ ) und pro For-



meleinheit zwei Äquivalente titrierbarer Säure freigesetzt werden (Tabelle I). Wie die folgenden Gleichungen belegen, erlaubt die Stöchiometrie der Säurebildung für sich allein keine Differenzierung zwischen den möglichen Reaktionsabläufen (i) bis (iii):

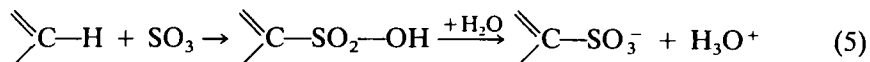


Das nach Gleichung (3) entstehende Dimesylamid-Anion ist bei Raumtemperatur in wäßrigen Medien kinetisch stabil hinsichtlich einer hydrolytischen Spaltung der N—S-Bindungen; als konjugierte Base der starken NH-Säure Dimesylamin  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  ( $\text{pK}_a$  0.90)<sup>4</sup> verhält es sich außerdem als sehr schwache Base gegenüber Wasser. Demnach ist die hydrolytische Bildung von zwei Säureäquivalenten im Einklang mit den beiden Konstitutionen E und F. An Hydrolyseprodukten aus dem Anion G sind auf Grund von Plausibilitätsüberlegungen die starken Säuren Methansulfonsäure und Schwefelsäure sowie das Mesylamid-Anion  $\text{MeSO}_2\text{NH}^-$  zu erwarten. Das letztere ist eine ziemlich starke Base und sollte in saurem Medium zu Methansulfonamid protoniert werden, so daß auch in diesem Fall nur zwei Äquivalente  $\text{H}_3\text{O}^+$  pro Formeleinheit von G entstehen würden.

Von Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung der Substanzen 1 und 2 ist hingegen das Schicksal der Mesylgruppen. Wie im Experimentellen Teil beispielhaft für 1a beschrieben ist, läßt sich aus den Hydrolysaten Dimesylamin mit praktisch quantitativer Ausbeute isolieren. Demnach ist der Reaktionsablauf (iii) zum Insertionsprodukt G mit Sicherheit auszuschließen. In diesem Zusammenhang ist ebenfalls erwähnenswert, daß bei einem Versuch der Einkristall-Züchtung aus einer Lösung von 2c in Dichlormethan/Petrolether infolge unbeabsichtigter Hydrolyse Kristalle des "sauren" Dimesylamids  $\text{Pr}_4\text{N}[(\text{MeSO}_2)_2\text{N} \cdots \text{H}-\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  isoliert wurden, über dessen Röntgenstrukturanalyse wir an anderer Stelle berichteten.<sup>5</sup>

Die Tetraphenylarsonium-Verbindung 2e ergibt bei der Hydrolyse, wie die anderen Substanzen, zwei Äquivalente titrierbarer Säure pro Formeleinheit. Demzu-

folge hat keine Sulfonierung an den Phenylgruppen des Kations stattgefunden, die sich zwangsläufig in einem geringeren Basenäquivalent des Hydrolysats äußern müßte:



In den  $^1\text{H-NMR}$ -Lösungsspektren der Verbindungen **2b**, **2c** und **2d** tritt das Signal der Mesylgruppen als einzelnes Singulett im Bereich  $\delta = 3.2\text{--}3.4$  ppm auf; gegenüber dem Mesyl-Singulett der entsprechenden Edukte  $\text{R}_4\text{N}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  ( $\delta = 2.7\text{--}2.8$  ppm)<sup>6</sup> bewirkt die Anlagerung des Schwefeltrioxids an das Dimesylamid-Anion also eine generelle Tieffeldverschiebung um  $0.5\text{--}0.6$  ppm. Diese Befunde stehen in vollem Einklang mit der Konstitution **E**, sind aber auch nicht völlig inkompatibel mit Struktur **F**, sofern man einen schnellen intra- oder intermolekularen Austausch des Schwefeltrioxids zwischen den Mesylgruppen voraussetzt. Versuche zur eventuellen Klärung dieser Frage durch Tieftemperatur-NMR-Messungen erübrigten sich, nachdem die endgültige Sicherung der Konstitution **E** durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2b** gelungen war.

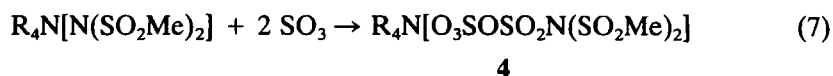
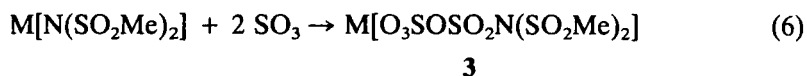
Das Dimesylamid-sulfat-Anion **E** ist strukturverwandt mit dem Nitrido-tris(sulfat)-Anion  $\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}$ . Dieses wird bekanntlich von reinem Wasser bei  $25^\circ\text{C}$  in einer sehr schnellen, durch das entstehende  $\text{H}_3\text{O}^+$  autokatalysierten Reaktion zu Sulfat und Imido-bis(sulfat)  $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^-$  hydrolysiert, während es in alkalischer Lösung kinetisch stabil ist.<sup>7,8</sup> Das Dimesylamid-sulfat-Anion besitzt die letztere Eigenschaft nicht: Trägt man 1 mmol **1** oder **2** bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren in 100 ml einer 19.0 mM NaOH-Lösung (pH ca. 12) ein, so stabilisiert sich der pH-Wert der klaren Lösung bereits nach weniger als einer Minute bei  $3.0 \pm 0.1$ , entsprechend der vollständigen Hydrolyse nach Gleichung (3).

Die Dimesylamid-sulfate sind bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt lagerfähig. Wegen der Aggressivität des abzusplittenden Schwefeltrioxids wurde auf eine instrumentelle thermoanalytische Charakterisierung verzichtet. Um immerhin einen orientierenden Eindruck von ihrer thermischen Stabilität zu gewinnen, wurden Proben einiger der Substanzen in der Größenordnung von 1 mmol auf  $\pm 1$  mg eingewogen, bei vorgegebener konstanter Badtemperatur drei Stunden im dynamischen Vakuum (0.01 mbar) erhitzt und nach Auflösen in Wasser alkalimetrisch titriert. Für die Rückstände  $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2] \cdot x \text{SO}_3$  ergaben sich die folgenden Zusammensetzungen (in Klammern Temperatur in  $^\circ\text{C}$ ): **1a**,  $x = 0.98$  (100),  $0.80$  (150); **1d**,  $x = 0.96$  (100); **1e**,  $x = 0.89$  (100),  $0.56$  (150).

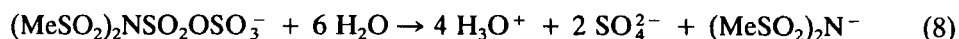
### N,N-DIMESYLAMIDODISULFATE

Ein erster Hinweis auf die mögliche Bildung isolierbarer (1/2)-Addukte aus Dimesylamiden und Schwefeltrioxid ergab sich, als bei Umsetzungen nach den Gleichungen (1) bzw. (2) ein  $\text{SO}_3$ -Überschuß von 5–10% verwendet wurde. Ausweislich der Titrationsergebnisse fand sich der Überschuß regelmäßig in den Produkten wieder (Beispiele: **1c** und **2e** in Tabelle I, **2e** im Experimentellen Teil). Diese Beobachtung gab Anlaß zu einigen Umsetzungen im Stoffmengenverhältnis 1/2. Sie

lieferten die in Tabelle II aufgeführten Substanzen **3** und **4**, denen auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse von **4a** die Konstitution von N,N-Dimesylamidodisulfaten zuzuordnen ist:



**4a** ist in Dichlormethan nur sehr mäßig löslich und fällt bei der Darstellung zum größten Teil als farbloser Festkörper aus; **4b** hingegen bleibt in Lösung. Das Mesyl-Singulett von **4a** und **4b** bei  $\delta(^1\text{H}) = 3.55$  ppm ist gegenüber dem der (1/1)-Addukte noch etwas weiter zu tieferem Feld verschoben. Die Hydrolyse der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Stoffe **3** und **4** liefert erwartungsgemäß vier Äquivalente Säure pro Formeleinheit (Tabelle II):



Die Thermolyse von **3a** unter den oben genannten Bedingungen hinterließ Rückstände  $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2] \cdot x \text{SO}_3$  der folgenden Zusammensetzung (in Klammern Temperatur in °C):  $x = 1.86$  (50),  $1.62$  (100),  $1.22$  (150),  $0.65$  (200).

## KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUREN

Von den Tetraethylammonium-Verbindungen **2b** und **4a** wurden Röntgenstrukturanalysen bei  $-95^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Kristalldaten finden sich in der Tabelle

TABELLE II  
N,N-Dimesylamidodisulfate  $\text{M}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  (**3**) und  
 $\text{R}_4\text{N}[\text{O}_3\text{SOSO}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  (**4**)

Nr.	Kation	Summenformel	$M_r$	$V^a$
3a	$\text{Na}^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NNaO}_{10}\text{S}_4$	355.32	39.9
3b	$\text{Cs}^+$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{CsNO}_{10}\text{S}_4$	465.24	37.5
4a	$\text{Et}_4\text{N}^+$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$	462.58	40.6
4b	$\text{Pr}_4\text{N}^+$	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$	518.68	40.5

<sup>a</sup> Verbrauch an 0.1 N NaOH in ml/mmol nach Hydrolyse mit Wasser  
[ber. nach Gleichung (6): 40.0 ml/mmol].

TABELLE III  
Kristalldaten für **2b** und **4a** bei  $-95^{\circ}\text{C}$

Verbindung	<b>2b</b>	<b>4a</b>
Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$
$M_r$	382.5	462.6
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	1.0 x 0.7 x 0.6	0.7 x 0.65 x 0.5
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten :		
$a$ (pm)	752.3(2)	1044.4(5)
$b$ (pm)	1095.9(6)	1412.1(5)
$c$ (pm)	1039.7(3)	1375.4(5)
$\beta$ ( $^{\circ}$ )	91.33(2)	97.37(3)
$V$ (nm <sup>3</sup> )	0.8569	2.0117
$Z$	2	4
$D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1.482	1.527
$F(000)$	408	976
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.47	0.52
$2\theta_{\text{max}}$ ( $^{\circ}$ )	55	50
Zahl der Reflexe :		
gemessen	6532	3704
unabhängig	3955	3553
$R_{\text{int}}$	0.034	0.016
$\omega R(F^2, \text{alle Refl.})$	0.075	0.094
$R(F, >4\sigma(F))$	0.028	0.032
Zahl der Parameter	204	241
$S$	1.04	1.06
Max. $\Delta/\sigma$	0.002	0.001
Max. $\Delta\rho$ (e pm <sup>-3</sup> x 10 <sup>6</sup> )	0.52	0.21

III, die endgültigen Atomkoordinaten in den Tabellen IV und V. Die Kristallpackungen bestehen aus diskreten Kationen und Anionen ohne auffällig kurze interionische Kontakte. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die Anionen, deren Strukturen aus den Abbildungen 1 und 2 mit den zugehörigen Bindungsparametern in den Tabellen VI und VII ersichtlich sind. Zur Kurzbezeichnung der Anionen werden die entsprechenden Verbindungsnummern **2b** bzw. **4a** verwendet.

#### Bindungsgeometrie der Stickstoffatome

In beiden Anionen besitzt das Stickstoffatom eine leicht verzerrte trigonal-planare S<sub>3</sub>-Umgebung. Die Summe der S—N—S-Valenzwinkel und der Abstand des



TABELLE IV

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **2b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	3399(2)	2215.8(13)	1724.7(13)	18.0(2)
N(2)	8238(2)	6462.7(13)	3952.8(12)	17.6(2)
O(1)	693(2)	1577.9(14)	406.1(14)	31.0(3)
O(2)	2124(2)	62.4(15)	1781.9(15)	40.0(4)
O(3)	3530(2)	747.7(13)	-169.1(13)	29.8(3)
O(4)	5897(2)	741.8(12)	2041.6(13)	25.6(3)
O(5)	5948(2)	2612.9(14)	3321.6(13)	27.4(3)
O(6)	3611(2)	4378.8(12)	2520.2(14)	30.0(3)
O(7)	692(2)	3404.0(13)	2347.3(13)	26.6(3)
S(1)	2313.4(5)	1000	843.1(4)	20.1(1)
S(2)	5587.0(5)	2022.5(5)	2117.9(4)	18.2(1)
S(3)	2410.6(5)	3592.0(5)	1830.2(4)	18.4(1)
C(1)	6717(2)	2761(2)	888(2)	29.5(4)
C(2)	2197(3)	4149(2)	247(2)	29.5(4)
C(3)	9419(2)	6448(2)	2792(2)	23.3(3)
C(4)	9325(3)	6594(2)	5201(2)	27.0(4)
C(5)	6957(2)	7534(2)	3910(2)	25.6(3)
C(6)	7234(2)	5259.6(15)	3925(2)	20.8(3)
C(7)	10681(3)	5596(2)	5425(2)	41.6(5)
C(8)	10567(3)	7565(2)	2636(2)	38.5(5)
C(9)	5656(3)	7534(2)	2777(2)	36.1(4)
C(10)	6017(3)	5069(2)	5044(2)	32.8(4)

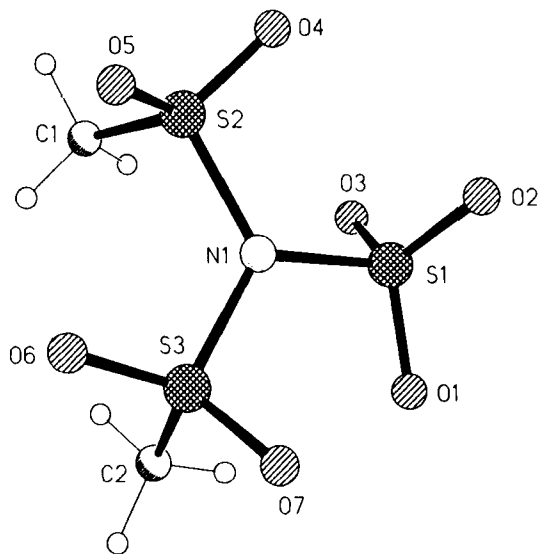
N-Atoms zur  $S_3$ -Ebene betragen  $358.5^\circ/12.5$  pm für **2b** und  $356.8^\circ/17.9$  pm für **4a**. Bei den Stickstoff-Schwefel-Abständen fällt vor allem die extrem lange N— $SO_3^-$ -Bindung von 180.2 pm in **2b** auf; die zwei N— $SO_2X$ -Bindungen in **2b** und die drei N— $SO_2X$ -Bindungen in **4a** sind um rund 10 pm kürzer und liegen im Bereich 168–173 pm. Die Mittelwerte aus den jeweils drei N—S-Abständen sind mit 172.9 pm für **2b** bzw. 171.9 pm für **4a** fast gleich, d.h. die eine lange N—S-Bindung in **2b** wird durch relativ kürzere N— $SO_2X$ -Bindungen weitgehend kompensiert.

Unseres Wissens ist **2b** das erste Beispiel einer Struktur, in welcher ein trikoordiniertes Stickstoffatom mit einer gemischten  $SO_3^-/SO_2X$ -Substitution auftritt. Zur besseren Bewertung sind in Tabelle VIII strukturell untersuchte Verbindungen (**5–18**) mit  $N(SO_3^-)_n$ - bzw.  $N(SO_2X)_n$ -Gerüsten ( $n = 3, 2, 1$ ) den Verbindungen **2b** und **4a** gegenübergestellt. Insgesamt zeichnet sich ein ziemlich einheitliches Bild ab: (i) die Konfiguration des trikoordinierten Stickstoffs (trigonal-planar oder pyramidal) hängt von der Anzahl  $n$  der Substituenten, nicht jedoch von deren Natur ab; (ii) die Abstufung der N—S-Bindungsabstände resultiert augenscheinlich aus einem Zusammenspiel von sterischen Effekten und (p-d) $\pi$ -Rückbindungsanteilen. So sind die sperrig substituierten Stickstoffatome in den Spezies mit  $NS_3$ -Gerüst (**2b**, **4a**, **5**, **6**) oder  $NS_2$ -Gerüst (**7–13**) generell trigonal-planar bzw. pseudo-trigonal-planar (**7**, **8**) konfiguriert, mit Valenzwinkelsummen von  $355\text{--}360^\circ$  und/oder S—N—S-Winkeln in der Nähe von  $120^\circ$ . Der einheitliche S—N—S-Winkel von  $120 \pm 1^\circ$  in

TABELLE V

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ) für **4a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1077.7(5)	6548.7(4)	6163.8(4)	27.5(2)
S(2)	3112.1(6)	5061.4(4)	6335.9(4)	31.3(2)
O(1)	-133.5(15)	6416.8(13)	6510.1(13)	36.6(4)
O(2)	1208(2)	6279.0(13)	5185.0(12)	39.7(4)
O(3)	3692(2)	5568.1(14)	5615.5(13)	41.9(4)
O(4)	3905(2)	4614.0(13)	7116.1(13)	42.8(4)
N(1)	2196(2)	5863.5(13)	6891.2(13)	25.6(4)
C(1)	1646(3)	7705(2)	6389(2)	38.2(6)
C(2)	1987(3)	4231(2)	5811(2)	45.5(7)
S(3)	2024.6(5)	5719.1(4)	8096.1(4)	29.0(2)
S(4)	4362.5(5)	6771.3(4)	8862.5(4)	29.3(2)
O(5)	1333(2)	6519.4(13)	8353.7(12)	38.8(4)
O(6)	1531(2)	4794.0(13)	8204.7(13)	42.4(5)
O(7)	3411.1(15)	5723.2(11)	8613.1(11)	30.9(4)
O(8)	4017(2)	7329.5(13)	8006.3(13)	41.7(4)
O(9)	3915(2)	7103.0(12)	9734.7(12)	37.0(4)
O(10)	5599(2)	6341.4(14)	8971(2)	51.2(5)
N(2)	2269(2)	6099.6(14)	2080.5(14)	28.0(4)
C(3)	1086(2)	6711(2)	1770(2)	38.8(6)
C(4)	1163(3)	7332(2)	887(2)	50.4(7)
C(5)	3419(2)	6709(2)	2460(2)	37.7(6)
C(6)	3301(3)	7250(2)	3392(2)	59.7(9)
C(7)	1905(2)	5441(2)	2871(2)	35.0(6)
C(8)	2947(3)	4762(2)	3270(2)	45.5(7)
C(9)	2660(3)	5545(2)	1222(2)	38.1(6)
C(10)	1642(3)	4881(2)	750(2)	56.0(8)

ABBILDUNG 1 Anion von **2b** im Kristall. Radien sind willkürlich.

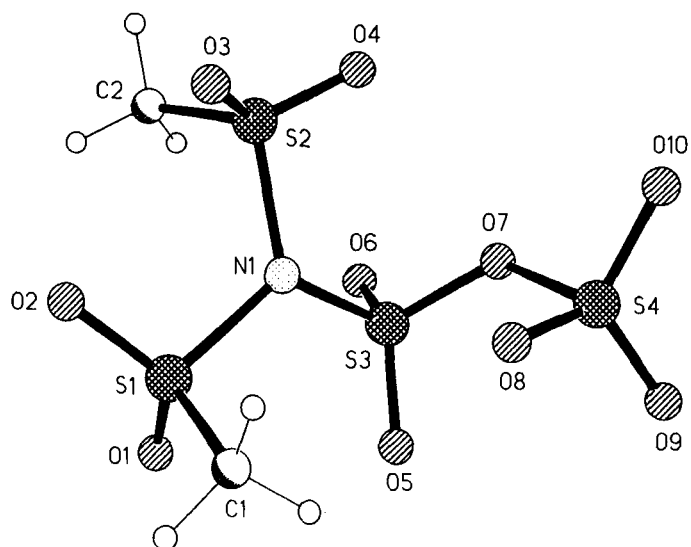


ABBILDUNG 2 Anion von **4a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

TABELLE VI

Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) für das Anion  $(\text{MeSO}_2)_2\text{NSO}_3^-$  in **2b**

N(1)–S(1)	180.2(2)	S(1)–O(1)	143.8(2)
N(1)–S(2)	170.03(14)	S(1)–O(2)	142.7(2)
N(1)–S(3)	168.6(2)	S(1)–O(3)	143.75(14)
S(2)–C(1)	175.0(2)	S(2)–O(4)	142.5(2)
S(3)–C(2)	175.9(2)	S(2)–O(5)	142.92(14)
		S(3)–O(6)	142.97(14)
		S(3)–O(7)	142.65(13)
S(1)–N(1)–S(2)	117.06(8)	N(1)–S(3)–C(2)	106.29(8)
S(1)–N(1)–S(3)	119.95(8)	N(1)–S(3)–O(6)	107.32(8)
S(2)–N(1)–S(3)	121.44(8)	N(1)–S(3)–O(7)	107.46(8)
N(1)–S(2)–C(1)	104.52(8)	O(6)–S(3)–O(7)	117.74(9)
N(1)–S(2)–O(4)	105.56(8)	O(6)–S(3)–C(2)	107.65(10)
N(1)–S(2)–O(5)	108.50(8)	O(7)–S(3)–C(2)	109.79(9)
O(4)–S(2)–O(5)	117.81(9)	N(1)–S(1)–O(1)	101.88(8)
O(4)–S(2)–C(1)	109.37(10)	N(1)–S(1)–O(2)	103.64(9)

TABELLE VI (Fortsetzung)

O(5)–S(2)–C(1)	110.17(10)	N(1)–S(1)–O(3)	103.06(8)
		O(1)–S(1)–O(2)	115.86(10)
		O(1)–S(1)–O(3)	113.76(9)
		O(2)–S(1)–O(3)	115.95(10)

TABELLE VII

Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) für das Anion (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub><sup>–</sup>  
in 4a

N(1)–S(3)	170.2(2)	S(3)–O(5)	141.1(2)
N(1)–S(1)	173.2(2)	S(3)–O(6)	141.9(2)
N(1)–S(2)	172.3(2)	S(3)–O(7)	152.9(2)
S(1)–C(1)	175.1(3)	S(4)–O(7)	179.1(2)
S(2)–C(2)	174.9(3)	S(4)–O(8)	142.5(2)
S(1)–O(1)	142.0(2)	S(4)–O(9)	142.2(2)
S(1)–O(2)	142.2(2)	S(4)–O(10)	141.7(2)
S(2)–O(3)	142.0(2)		
S(2)–O(4)	141.8(2)		
S(3)–N(1)–S(1)	118.81(11)	N(1)–S(3)–O(5)	105.65(10)
S(3)–N(1)–S(2)	119.12(11)	N(1)–S(3)–O(6)	107.32(10)
S(1)–N(1)–S(2)	118.86(11)	N(1)–S(3)–O(7)	103.93(10)
N(1)–S(1)–C(1)	103.30(11)	O(5)–S(3)–O(6)	120.41(12)
N(1)–S(1)–O(1)	107.26(10)	O(5)–S(3)–O(7)	111.42(10)
N(1)–S(1)–O(2)	104.93(10)	O(6)–S(3)–O(7)	106.83(10)
O(1)–S(1)–O(2)	118.69(11)	S(3)–O(7)–S(4)	124.14(10)
O(1)–S(1)–C(1)	111.05(12)	O(7)–S(4)–O(8)	102.91(9)
O(2)–S(1)–C(1)	110.23(13)	O(7)–S(4)–O(9)	101.51(9)
N(1)–S(2)–C(2)	104.01(12)	O(7)–S(4)–O(10)	98.15(10)
N(1)–S(2)–O(3)	106.81(11)	O(8)–S(4)–O(9)	116.07(12)
N(1)–S(2)–O(4)	105.15(10)	O(8)–S(4)–O(10)	117.08(13)
O(3)–S(2)–O(4)	119.51(12)	O(9)–S(4)–O(10)	116.46(12)
O(3)–S(2)–C(2)	111.95(13)		
O(4)–S(2)–C(2)	108.08(13)		

TABELLE VIII  
Bindungsgeometrien der Stickstoffatome in **2b**, **4a** und verwandten Verbindungen (Abstände in pm, Winkel in °, Mittelwerte zwischen spitzen Klammern,  $\Sigma$  = Summe der Valenzwinkel am trikoordinierten N-Atom). Daten aus Röntgenstrukturanalysen bei Raumtemperatur, sofern nicht anders angegeben

Nr.	Verbindung	N-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N-SO <sub>2</sub> X	S-N-S	Σ	Lit.
2b	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [O <sub>3</sub> SN(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	180.2	<169.3>	<119.5>	358.5	a, b
4a	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> [O <sub>3</sub> SOSO <sub>2</sub> N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		<171.9>	<118.9>	356.8	a, b
5	(K <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> [N(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>3</sub> ]·2 H <sub>2</sub> O	<171(2)>		<120(1.1)>	360	9
6	N(SO <sub>2</sub> Et) <sub>3</sub>		<172.7>	<119.0>	356.9	10
7	(K <sup>+</sup> ) <sub>3</sub> [N(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	<160.5>		120.9	-	11, 12
8	iPr <sub>3</sub> ClP <sup>+</sup> [N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>		<159.0>	120.6	-	13 <sup>b</sup>
9	(K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [Me-N(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ]	170(3)/180(3)		120(1)	356	14
10	Me-N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>		<166.7>	120.3	359.6	15 <sup>b</sup>
11	(K <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> [H-N(SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> ]	<166.9>		124.2	c	11
		<167.4>		124.4	c	16 <sup>d</sup>

12	H-N(SO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>		<165.2>	125.4	359.9	17 <sup>b</sup>
13	H-N(SO <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub>		<164.6>	125.3		10
14	K <sup>+</sup> [MeHN-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	163.7			330.0	14
15	K <sup>+</sup> [H <sub>2</sub> N-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	166.6			330.5	18 <sup>d</sup>
16	H <sub>2</sub> N-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F		160.1		346.5	19 <sup>b</sup>
17	Me <sub>2</sub> HN <sup>+</sup> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	179.0			e	14
18	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	177.1			e	20 <sup>f</sup>
		177.2				20 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Röntgenbeugung bei -95 °C. <sup>c</sup> H-Atom ungeordnet. <sup>d</sup> Neutronenbeugung.

<sup>e</sup> N(sp<sup>3</sup>) tetrakoordiniert. <sup>f</sup> Röntgenbeugung bei -195 °C. <sup>g</sup> Neutronenbeugung bei -195 °C.

den  $\text{NS}_2$ -Anionen **7/8** und in ihren N-Methylderivaten **9/10** deutet auf einen ungefähr gleichen Raumbedarf des nichtbindenden Elektronenpaars und der Methylgruppe hin. Die Protonierung der  $\text{NS}_2$ -Anionen zu **11/12** und analog **13** erlaubt wegen des geringeren sterischen Anspruchs des Wasserstoffatoms eine Aufweitung des S—N—S-Winkels um ca.  $5^\circ$ . Die kürzesten N—S-Bindungen mit Abständen von etwa 160 pm finden sich am dikoordinierten Stickstoff der  $\text{NS}_2$ -Anionen **7** und **8**. Deren Protonierung oder N-Methylierung führt zu deutlich längeren N—S-Bindungen im Bereich 165–167 pm (**10–13**), wobei im Rahmen des Gesamtbildes und in Anbetracht der sehr ungenauen Strukturbestimmung<sup>14</sup> die anomal langen und stark unterschiedlichen N—S-Bindungen von **9** fraglich erscheinen. Eine weitere Bindungsdehnung auf 170–173 pm geht mit der Einführung einer dritten  $\text{SO}_3^-$ -oder  $\text{SO}_2\text{X}$ -Gruppe einher (**2b**, **4a**, **5**, **6**). Auf der anderen Seite ist das Stickstoffatom in den  $\text{NS}_1$ -Systemen **14–16** pyramidal konfiguriert mit relativ kurzen N—S-Bindungen im Bereich 160–167 pm. Die zwitterionischen Moleküle **17** und **18** schließlich weisen ein tetrakoordiniertes  $\text{N}(\text{sp}^3)$ -Atom auf und ihre langen N—S-Abstände von 177–179 pm sind naturgemäß einer reinen Einfachbindung ohne (p-d) $\pi$ -Anteile zuzuordnen.

Insgesamt fügen sich die hier beschriebenen Strukturen **2b** und **4a** dem Gesamtbild sehr gut ein. Hinsichtlich der Bindungsgeometrie des N-Atoms weist **4a** im Vergleich zu **5** und **6** keinerlei Besonderheiten auf. Neuartig sind die stark unterschiedlichen N—S-Abstände in **2b**. Als plausible Erklärung kann angenommen werden, daß die negative Ladung der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe eine Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronendichte in die N— $\text{SO}_3^-$ -Bindung weitgehend und zugunsten der beiden N— $\text{SO}_2\text{X}$ -Bindungen verhindert. Wie ein Vergleich mit **17** und **18** zeigt, ist der N— $\text{SO}_3^-$ -Bindung in **2b** höchstens die Ordnung 1.0 zuzuschreiben. Demnach bewirkt die zweifache Mesylierung des Amidosulfat-Anions **15** eine Konfigurationsänderung des Stickstoffs von pyramidal nach trigonal-planar und eine drastische Dehnung der N— $\text{SO}_3^-$ -Bindungslänge um 14 pm.

### Bindungsgeometrie der Schwefelatome

Die Schwefelatome der Mesylgruppen in **2b** und **4a** zeigen die übliche verzerrtetraedrische Konfiguration. Gegenüber dem diskreten Dimesylamid-Anion **8** (Tabelle VIII) sind zwar geringfügige Änderungen der S—O- und S—C-Bindungsabstände und der Valenzwinkel am Schwefel zu verzeichnen, die Abstufung der Winkel entspricht aber nach wie vor der Erwartung gemäß dem VSEPR-Konzept:  $\text{O}=\text{S}=\text{O} > \text{O}=\text{S}-\text{N} \approx \text{O}=\text{S}-\text{C} > \text{N}-\text{S}-\text{C}$ .

Die S—O-Abstände in der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe von **2b** unterscheiden sich fast nicht von denen der ungeladenen Mesylgruppen im gleichen Anion (Mittelwerte 143.4 bzw. 142.8 pm). Sie sind aber offensichtlich etwas kürzer als die S—O-Bindungen im unsubstituierten Amidosulfat-Anion **15** (Mittelwert 145.6 pm) und im N-Methylamidosulfat **14** (Mittelwert 145.1 pm), was als eine Folge der vergleichsweise schwächeren N— $\text{SO}_3^-$ -Bindung in **2b** einzuschätzen ist. In Übereinstimmung damit sind im Mittel die N—S(1)—O-Winkel in **2b** kleiner ( $102.9^\circ$ ) als die in **15** ( $105.4^\circ$ ) und **14** ( $106.3^\circ$ ), die O—S(1)—O-Winkel in **2b** hingegen größer ( $115.2^\circ$ ) als die in **15** ( $113.2^\circ$ ) und **14** ( $112.5^\circ$ ). Erkennbar wird das  $\text{SO}_3$ -Molekül, dessen Bindungsparameter durch Elektronenbeugung am Gas zu S—O 141.8(3) pm und O—S—O

120.0(6)° bestimmt wurden,<sup>21</sup> durch die schwache Koordination mit dem Dimesylamid-Anion weniger stark aus der Planarität gedrängt als durch die festere Koordination mit den stärker basischen Anionen  $\text{H}_2\text{N}^-$  bzw.  $\text{MeHN}^-$ .

Das auffallendste Strukturmerkmal der Sulfatosulfonyl-Gruppe von **4a** sind die um 26 pm differierenden Schwefel-Sauerstoff-Abstände zum Brücken-Sauerstoffatom:  $\text{O}_\mu\text{—SO}_3^-$  179.1,  $\text{O}_\mu\text{—SO}_2\text{N}$  152.9 pm. Wie Tabelle IX ausweist, wird eine ähnliche Asymmetrie, wenn auch geringeren Ausmaßes, im Hydrogendisulfat-Anion **19/20** beobachtet, während in den chemisch symmetrischen Spezies **21–24** einheitliche  $\text{O}_\mu\text{—S}$ -Abstände im Bereich 160–165 pm auftreten. In allen Fällen liegt der  $\text{S—O}_\mu\text{—S}$ -Winkel in der Nähe von 120°; der nichtbindende  $\text{S}\cdots\text{S}$ -Abstand (pm) beträgt 293.6 für **4a** und ähnelt damit dem von 286(2) in **19**, 287(1) in **20** und 290 in **22**. Mit den Beziehungen  $n_1 = \exp[-(d_n - 161.4)/36]$  bzw.  $n_2 = (160.1/d_n)^5$  berechnen sich für die  $\text{S—O}$ -Bindungen in der  $\text{SO}_2\text{OSO}_3^-$ -Gruppe von **4a** die in Tabelle X aufgeführten Bindungsordnungen (Literaturhinweise und entsprechende Berechnungen für **19–23** s. Lit.<sup>23</sup>). Demnach besitzt die  $\text{O}_\mu\text{—SO}_2\text{N}$ -Bindung erheblichen Doppelbindungscharakter, während die  $\text{O}_\mu\text{—SO}_3^-$ -Bindung mit einer Ordnung von 0.6 ziemlich schwach ist. Trotzdem ergibt sich, ganz ähnlich

TABELLE IX  
Vergleich der  $\text{S—O}_\mu\text{—S}$ -Brücke in **4a** mit der in verwandten Strukturen (Abstände in pm, Winkel in °)

Nr.	Verbindung	$\text{S—O}_\mu$	$\text{S}'\text{—O}_\mu$	$\text{S—O}_\mu\text{—S}'$	Lit.
4a	$\text{Et}_4\text{N}^+[(\text{MeSO}_2)_2\text{NSO}_2\text{—O—S}'\text{O}_3^-]$	152.9	179.1	124.1	a, b
19	$\text{Se}_4^{2+}[\text{HOSO}_2\text{—O—S}'\text{O}_3^-]_2$	159(2)	167(2)	123(1)	22 <sup>c</sup>
20	$\text{NO}_2^+[\text{HOSO}_2\text{—O—S}'\text{O}_3^-]$	159(3)	170(2)	123(2)	22 <sup>c</sup>
21	$\text{HO—SO}_2\text{—O—S}'\text{O}_2\text{—OH}^d$	161.6 161.7 161.6	162.1 161.7 161.6	122.0 121.8 122.4	23 <sup>c</sup>
22	$(\text{K}^+)_2[\text{O}_3\text{S—O—S}'\text{O}_3^-]$	164.5	164.5	124.2	24 <sup>c</sup>
23	$(\text{Sb}^{3+})_2[\text{O}_3\text{S—O—S}'\text{O}_3^-]_3^d$	161.1 160.4 160.2	162.4 164.7 165.1	126.5 117.7 120.1	25 <sup>c</sup>
24	$\text{F—SO}_2\text{—O—S}'\text{O}_2\text{—F}$	161.1 161.1	161.1 161.1	123.4 123.6	26 <sup>e</sup> 27 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Diese Arbeit. <sup>b</sup> Röntgenbeugung bei  $-95^\circ\text{C}$ . <sup>c</sup> Röntgenbeugung bei Raumtemperatur. <sup>d</sup> Drei kristallographisch unabhängige Einheiten. <sup>e</sup> Röntgenbeugung bei  $-173^\circ\text{C}$ . <sup>f</sup> Elektronenbeugung am Gas.



TABELLE X  
Bindungsordnungen der S—O-Bindungen in der Sulfatosulfonyl-Gruppe  
von **4a** (zur Berechnung s. Text)

Bindung	$n_1$	$n_2$	Bindung	$n_1$	$n_2$
S(3)—O(5)	1.76	1.88	S(4)—O(8)	1.69	1.79
S(3)—O(6)	1.72	1.83	S(4)—O(9)	1.70	1.81
S(3)—O(7)	1.27	1.26	S(4)—O(10)	1.73	1.84
			S(4)—O(7)	0.61	0.57
			$\Sigma n$	5.73	6.01

wie für **19**, **22** und **23** (s. Lit.<sup>23</sup>), die Bindungsordnungssumme des Schwefelatoms in der  $O_\mu-SO_3^-$ -Gruppe zu ca. 6, d. h. die große  $O_\mu-S$ -Bindungslänge wird durch eine Verkürzung der Bindungen im  $SO_3^-$ -Fragment kompensiert. Tatsächlich unterscheiden die letzteren sich kaum von denen im freien Schwefeltrioxid (s. oben), und das  $SO_3^-$ -Fragment ist annähernd planar (O—S—O-Winkelsumme  $349.6^\circ$ , Auslenkung des S-Atoms aus der  $O_3$ -Ebene 27 pm). Die N— $SO_2$ — $O_\mu$ -Gruppe weist keine Besonderheiten auf; es wird die nach dem VSEPR-Modell zu erwartende Winkelabfolge  $O=S=O > O=S-N \approx O=S-O_\mu > N-S-O_\mu$  beobachtet.

### Konformationen

Die Konformationen des diskreten Dimesylamid-Anions, der Sulfatosulfonylamid-Gruppe in **4a** sowie der Dimesylamino-Gruppen in **2b** und **4a** sind als Newman-Projektionen entlang der jeweiligen S · · · S-Achse in den Abbildungen 3–6 dargestellt; die zugehörigen Newman-Winkel finden sich in Tabelle XI. Da die Festkörperstruktur des Tetraethylammoniumdimesylamids, aus welchem **2b** und **4a** durch  $SO_3$ -Addition erzeugt wurden, nicht bekannt ist, wird ersatzweise die Konformation des Dimesylamid-Anions im Kristall des Phosphonium-Salzes **8** (Tabelle VIII) unter der Annahme herangezogen, daß geringfügig unterschiedliche Packungseffekte keinen großen Einfluß auf die Konformation des Anions ausüben dürften.

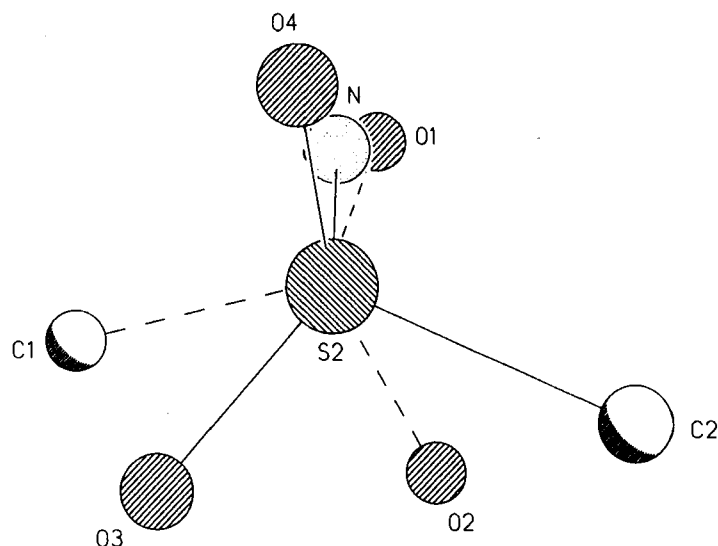
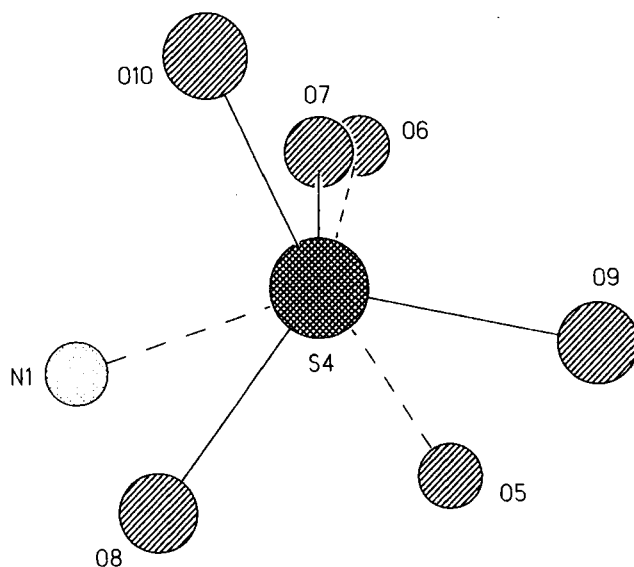
Das  $(MeSO_2)_2N^-$ -Anion (Abbildung 3) besitzt eine nahezu ekliptische Konformation mit *anti*-Anordnung der Methylgruppen. Sie ist praktisch identisch mit der in Tabelle XI zum Vergleich aufgeführten Konformation des  $(HOSO_2)_2O$ -Moleküls im Dischwefelsäure-Kristall.<sup>23</sup> Tatsächlich sind die beiden Spezies eng verwandt, da die  $O_2SASO_2$ -Gerüste isoelektronisch und die  $CH_3/OH$ -Substituenten im Sinne des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes analog sind. Wiederum die gleiche Konformation besitzt auch die  $^-O_3SOSO_2N$ -Gruppe in **4a** (Abbildung 4), die damit weitgehend dem Disulfat-Anion II im Kristall von  $Sb_2(S_2O_7)_3$ <sup>25</sup> ähnelt (vgl. hierzu auch Tabelle VI in Lit.<sup>23</sup>).

Bei der Koordination mit Schwefeltrioxid erfährt das Dimesylamid-Anion eine drastische Konformationsänderung. Im Dimesylamino-Fragment des (1/1)-Addukts **2b** (Abbildung 5) sind die Methylgruppen nahezu ekliptisch angeordnet;

TABELLE XI  
Newman-Winkel in ° (vgl. Text und Abbildungen 3-6)

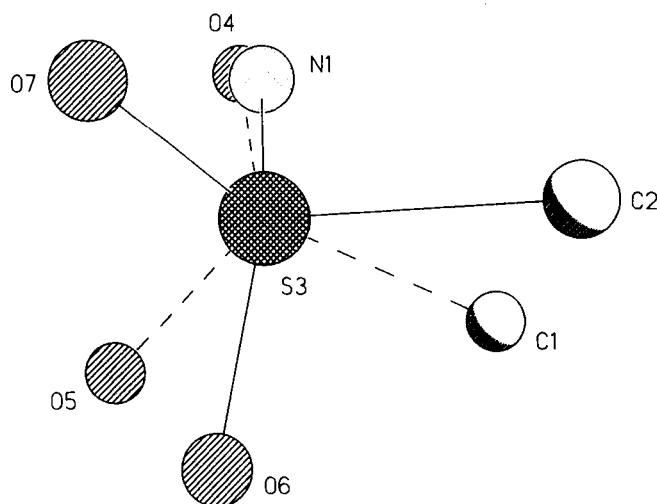
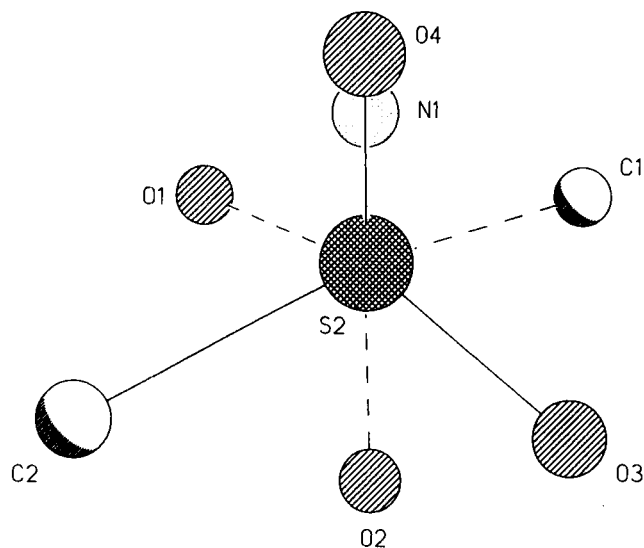
	$(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ in $\underline{\text{8}}$	$(\text{HOSO}_2)_2\text{O}^{\text{a}}$	$^-\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_2\text{N}^-$ in $\underline{\text{4a}}$	$(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ in $\underline{\text{2b}}$	$(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ in $\underline{\text{4a}}$
$\alpha$	N/O(1) 18.3	O <sub><math>\mu</math></sub> /O 14.0	O(7)/O(6) 15.2	N(1)/O(4) 8.0	N(1)/O(4) 1.0
$\beta$	O(1)/C(2) 91.8	O/OH 90.8	O(6)/O(9) 86.9	O(4)/O(7) 44.3	O(4)/O(1) 66.0
$\gamma$	C(2)/O(2) 35.8	HO/O 38.6	O(9)/O(5) 44.8	O(7)/O(5) 83.7	O(1)/C(2) 50.8
$\delta$	O(2)/O(3) 71.8	O/O 73.3	O(5)/O(8) 70.7	O(5)/O(6) 32.6	C(2)/O(2) 63.6
$\gamma'$	O(3)/C(1) 35.1	O/OH 38.9	O(8)/N(1) 34.7	O(6)/C(1) 77.5	O(2)/O(3) 48.4
$\beta'$	C(1)/O(4) 92.8	HO/O 91.0	N(1)/O(10) 82.7	C(1)/C(2) 27.2	O(3)/C(1) 57.1
$\alpha'$	O(4)/N 14.5	O/O <sub><math>\mu</math></sub> 13.4	O(10)/O(7) 25.0	C(2)/N(1) 86.6	C(1)/N(1) 73.2

<sup>a</sup> Mittelwerte für drei unabhängige, sehr ähnliche Moleküle.<sup>23</sup>

ABBILDUNG 3 Newman-Projektion des diskreten  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}^-$ -Anions.ABBILDUNG 4 Newman-Projektion der  $^-\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_2\text{N}$ -Gruppe im Anion von **4a**.

insgesamt entspricht diese Konformation der des Disulfat-Anions I in  $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$  (s. oben). Im (2/1)-Addukt **4a** schließlich findet sich eine gestaffelte Konformation mit *anti*-ständigen Methylgruppen (Abbildung 6).

In den Konformationen von **2b** und **4a** werden übermäßig kurze nichtbindende Abstände in der sterisch überfrachteten Umgebung des Stickstoffatoms weitgehend vermieden. Die kürzesten sind für **2b**:  $\text{O}(5) \cdots \text{O}(6)$  273,  $\text{O}(1) \cdots \text{O}(7)$  284,  $\text{O}(3) \cdots \text{O}(4)$  288,  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(4)$  294 und  $\text{O}(1) \cdots \text{C}(2)$  304 pm, für **4a**:  $\text{O}(4) \cdots \text{O}(7)$  269,  $\text{O}(2) \cdots \text{O}(3)$  277 und  $\text{O}(1) \cdots \text{O}(5)$  279 pm.

ABBILDUNG 5 Newman-Projektion der  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}$ -Gruppe im Anion von **2b**.ABBILDUNG 6 Newman-Projektion der  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N}$ -Gruppe im Anion von **4a**.

### Schlußbemerkung

Als wichtigstes Ergebnis der Strukturbestimmungen ist festzuhalten, daß es sich bei den neuartigen Anionen um ziemlich lockere Lewis-Säure/Base-Komplexe von Schwefeltrioxid mit dem Dimesylamid-Anion bzw. dem N,N-Dimesylamididosulfat-Anion handelt. In Übereinstimmung damit befindet sich die geringe thermische Stabilität der Addukte. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß die  $\text{SO}_3$ -Abspaltung aus Kaliumdisulfat (**22** in Tabelle IX) erst ab  $300^\circ\text{C}$  einsetzt und sich bis ca.  $800^\circ\text{C}$  hinzieht (TGA/DTA-Messungen, vgl. Lit.<sup>3</sup> und dort zitierte Stellen).

## EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte unter getrocknetem Stickstoff in konventionellen Glasapparaturen; als Schlichdichtung bewährten sich Teflonhülsen, weniger gut eine dünne Schicht aus zäher Siliconpaste P<sub>8</sub>. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Riedel SPECTRANAL) wurde durch eintägiges Rückflußsieden über CaH<sub>2</sub> von letzten Wasserspuren befreit. Alle Manipulationen mit den Substanzen 1–4 wurden in trockenem Stickstoff (Handschuhkasten, Glovebags) vorgenommen. Ag[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] und 1e sind lichtempfindlich. Einzelheiten zur Gewinnung von Schwefeltrioxid aus Oleum/P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, zur Aufbewahrung des Vorrats an flüssigem SO<sub>3</sub> sowie zur Handhabung feuchtigkeitsempfindlicher Analysenproben s. Lit.<sup>3</sup> Nach bekannten Vorschriften wurden hergestellt: HN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>,<sup>6</sup> Na[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>],<sup>28</sup> Ag[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>]<sup>30,31</sup> sowie die Onium-Dimesylamide.<sup>6</sup> K[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] erhielt man durch Neutralisation einer wäßrigen HN(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-Lösung mit eingestellter Kalilauge, das entsprechende Rb- bzw. Cs-Salz durch Metathese von Ag[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] mit RbCl bzw. CsCl in wäßrigem Medium; die drei Salze wurden in der Trockenpistole über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (100°C/0.1 mbar/24 h) von anhaftendem Wasser befreit. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, TMS als interner Standard): Bruker AC 200. Schmelzpunkte (nicht korrig.): Büchi B 530. Elementaranalysen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba.

*Darstellung der Verbindungen*

**Metall-*N,N*-dimesylamidodisulfat 1a–1e (allgemeine Vorschrift).** Ein 50-ml-Tropftrichter mit Druckausgleich wird mit 15–25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beschickt und auf ± 5 mg gewogen. Sodann werden 1.5–3.0 g (ca. 20–40 mmol) SO<sub>3</sub> direkt aus dem Vorratsgefäß in das Lösemittel eindestilliert. Nach Bestimmung des SO<sub>3</sub>-Gewichts (± 5 mg) durch Differenzwägung wird die äquimolare Menge des möglichst fein pulverisierten Dimesylamids in einen 100-ml-Schliffkolben präzise eingewogen und mit 20–50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> überschichtet. Der Tropftrichter wird auf den Kolben gesetzt und die SO<sub>3</sub>-Lösung bei –15°C und unter kräftigem Rühren im Verlauf von ca. 2 h zutropft. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 15–20 h weitergerührt. Der Feststoff wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und bei Raumtemperatur im dynamischen Vakuum getrocknet (0.01 mbar/2–3 h).

**Tetramethylammonium-*N,N*-dimesylamidodisulfat (2a).** Nach vorstehendem Verfahren aus 3.38 g (13.7 mmol) Me<sub>4</sub>N[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] als Suspension in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.10 g (13.7 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Fp. 113°C (Zers.).

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern): C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub> (326.42 g mol<sup>-1</sup>); C 21.83 (22.08); H 5.59 (5.56); N 8.44 (8.58); S 28.55 (29.47). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 2.94 (s; 6 H, MeS); 3.19 (s; 12 H, MeN).

**Tetraethylammonium-*N,N*-dimesylamidodisulfat (2b).** Zu einer Lösung von 5.44 g (18.0 mmol) Et<sub>4</sub>N[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropfte man bei –15°C unter Rühren eine Lösung von 1.44 g (18.0 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, nach 3 h das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether umkristallisiert. Fp. 60°C.

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern): C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub> (382.53 g mol<sup>-1</sup>); C 31.24 (31.40); H 6.92 (6.85); N 7.21 (7.32); S 24.49 (25.15). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 1.18 (t; 12 H, MeC); 3.10 (q; 8 H, CH<sub>2</sub>); 3.23 (s; 6 H, MeS).

**Tetrapropylammonium-*N,N*-dimesylamidodisulfat (2c).** Analog 2b aus 4.66 g (13.0 mmol) Pr<sub>4</sub>N[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.04 g (13.0 mmol) SO<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Beim Abziehen des Lösemittels wird die klare flüssige Phase zunehmend viskoser, nimmt sirupartige Konsistenz an und hinterläßt schließlich einen farblosen Festkörper. Dieser wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether umkristallisiert. Fp. 127°C (Zers.).

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern): C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub> (438.63 g mol<sup>-1</sup>); C 38.14 (38.34); H 8.10 (7.81); N 6.24 (6.39); S 21.98 (21.93). <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.08 (t; 12 H, MeC); 1.68 (m; 8 H, β-CH<sub>2</sub>); 3.17 (t; 8 H, α-CH<sub>2</sub>); 3.35 (s; 6 H, MeS).

**Tetrabutylammonium-*N,N*-dimesylamidodisulfat (2d).** Analog 2b aus 7.87 g (19.0 mmol) Bu<sub>4</sub>N[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.52 g (19.0 mmol) SO<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach Abziehen des Solvens blieb ein leicht gelbliches Öl von sirupartiger Konsistenz zurück, das sich nicht kristallisieren ließ.

<sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.95–1.90 (28 H, MeC + γ-CH<sub>2</sub> + β-CH<sub>2</sub>); 3.18 (t; 8 H, α-CH<sub>2</sub>); 3.35 (s; 6 H, MeS).

**Tetraphenylarsonium-*N,N*-dimesylamidodisulfat (2e).** Analog 2b aus 8.89 g (16.0 mmol) Ph<sub>4</sub>As[N(SO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.38 g (17.2 mmol) SO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Als Rückstand verblieb eine kompakte, farblose Masse, die unter trockenem N<sub>2</sub> pulverisiert und dann 3 h bei 50°C/0.1 mbar getrocknet wurde.

Elementaranalyse (% , ber. Werte in Klammern): C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>AsNO<sub>7</sub>S<sub>3</sub> (635.63 g mol<sup>-1</sup>); C 47.84 (49.13); H 4.35 (4.12); N 2.45 (2.20); s 15.04 (15.13).

*Isolierung von  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  nach Hydrolyse von 1a.* Es wurden 3.0 g (11 mmol) **1a** in 15 ml Wasser gelöst und mit 5 N NaOH bis zur alkalischen Reaktion (pH 12) versetzt, um die Hydrolyseprodukte Schwefelsäure und Dimesylamin vollständig zu neutralisieren. Durch Zugabe von konz. Salzsäure im Überschuß wurde das Natriumdimesylamid in die freie Säure umgewandelt und dann die stark saure Lösung im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Der aus NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2$  bestehende farblose Rückstand verblieb mehrere Tage im Vakuumexsikkator über festem KOH, um ihn von anhaftendem HCl zu befreien. Aus dem Festkörpermisch wurde das Dimesylamin mit siedendem Aceton extrahiert, das Aceton abgetrieben und der feste Rückstand (2.2 g) aus Aceton/Wasser (1/1) umkristallisiert. Das in gedrunghenen Prismen anfallende Monohydrat  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>32,33</sup> wurde bei 60°C/0.1 mbar in 48 h entwässert. Fp. des wasserfreien Dimesylamins: 155°C (Lit.<sup>32</sup>; 154.5–155°C).

*Natrium-N,N-dimesylamidodisulfat (3a).* Analog zu den Verbindungen **1** aus 6.15 g (31.5 mmol)  $\text{Na}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 5.04 g (63.0 mmol)  $\text{SO}_3$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Zutropfen bei –15°C, anschließend 15 h bei Raumtemperatur; Trocknen des abfiltrierten Produkts bei 20°C/0.01 mbar (8 h).

*Cäsium-N,N-dimesylamidodisulfat (3b).* Wie **3a** aus 9.02 g (29.6 mmol)  $\text{Cs}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 4.73 g (59.1 mmol)  $\text{SO}_3$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Zutropfen bei –20°C, anschließend 18 h bei Raumtemperatur und 1 h unter Rückfluß; Trocknen wie bei **3a**.

*Tetraethylammonium-N,N-dimesylamidodisulfat (4a).* Zu einer Lösung von 4.14 g (13.7 mmol)  $\text{Et}_4\text{N}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei –20°C unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2.19 g (27.4 mmol)  $\text{SO}_3$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h weitergerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, bei 20°C im Vakuum getrocknet und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether bei –20°C umkristallisiert. Fp. 78°C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.34 (t; 12 H, MeC); 3.23 (q; 8 H,  $\text{CH}_2$ ); 3.53 (s; 6 H, MeS).

*Tetrapropylammonium-N,N-dimesylamidodisulfat (4b).* Analog **4a** aus 4.73 g (13.2 mmol)  $\text{Pr}_4\text{N}[\text{N}(\text{SO}_2\text{Me})_2]$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 2.11 g (26.4 mmol)  $\text{SO}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das Solvens wurde aus der klar gebliebenen Lösung abgezogen und der Rückstand wie bei **4a** umkristallisiert. Fp. 132°C (Zers.).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /TMS extern):  $\delta$  = 1.12 (t; 12 H, MeC); 1.70 (m; 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 3.20 (t; 8 H,  $\alpha\text{-CH}_2$ ); 3.55 (s; 6 H, MeS).

#### Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle von **2b** wurden durch Auflösen der Substanzprobe in der Mindestmenge  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und vorsichtiges Eindiffundieren von Petrolether-Dampf, die von **4a** durch Kristallisation aus viel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether bei –20°C erhalten. Die Kristalldaten sind in Tabelle III zusammengestellt.

*Datensammlung und -reduktion.* Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Die Daten wurden mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen ( $\lambda$  = 71.073 pm). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–24° verfeinert.

*Strukturlösung und -verfeinerung.* Es wurden die Programmsysteme "Siemens SHELXTL PLUS" und "SHELXL-92" verwendet. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Für **2b** wurde die absolute Struktur mit einer  $x$ -Verfeinerung<sup>34</sup> bestimmt;  $x$  = –0.04(5). Gewichtsschemata waren von der Form  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ , wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .

Weitere Einzelheiten (H-Atom-Koordinaten, vollständige Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 400220 (**2b**) bzw. 400221 (**4a**) angefordert werden.

#### DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn A. Weinkauff für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

## LITERATUR

1. Teil XLIX: A. Blaschette, W. Schaper, P. G. Jones und I. Lange, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
2. A. Blaschette, J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, P. G. Jones und P. Bubenitschek, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70**, 91 (1992).
3. B. Bressel und A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 162 (1970).
4. Z. Ali, R. Bauer, W. Schön und H. Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 97 (1980).
5. A. Blaschette, O. Hiemisch, P. G. Jones und A. Fischer, *J. prakt. Chem.*, **334**, 429 (1992).
6. A. Blaschette, E. Wieland, G. Seurig, D. Koch und F. Safari, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **506**, 75 (1983).
7. H. Sisler und L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1947 (1938).
8. F. Seel, E. Degener und K. Kehrler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **290**, 103 (1957).
9. J. V. Tillack und C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1637.
10. A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg und M. Adelhelm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **533**, 7 (1986).
11. P. Barbier, Y. Parent und G. Mairesse, *Acta Crystallogr.*, **B 35**, 1308 (1979).
12. J. R. Hall, R. A. Johnson, C. H. L. Kennard, G. Smith, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1091.
13. A. Blaschette, P. G. Jones, M. Näveke und E. Schulte-Körne, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **61**, 211 (1991).
14. A. J. Morris, C. H. L. Kennard, J. R. Hall und G. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **62**, 247 (1982).
15. A. Blaschette, M. Näveke und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **46 b**, 5 (1991).
16. P. G. Hodgson, F. H. Moore und C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 1443.
17. P. G. Jones und A. Chrapkowski, unveröffentlicht.
18. G. W. Cox, T. M. Sabine, V. M. Padmanabhan, N. T. Ban, M. K. Chung und A. J. Surjadi, *Acta Crystallogr.*, **23**, 578 (1967).
19. P. G. Jones und A. Weinkauf, *Z. Kristallogr.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
20. J. W. Bats, P. Coppens und T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr.*, **B 33**, 37 (1977).
21. A. H. Clark und B. Beagley, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2216 (1971).
22. I. D. Brown, D. B. Crump und R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **10**, 2319 (1971).
23. W. Hönle, *Z. Kristallogr.*, **196**, 279 (1991).
24. H. Lynton und M. R. Truter, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5112.
25. J. Douglade und R. Mercier, *Acta Crystallogr.*, **B 35**, 1062 (1979).
26. A. J. Blake und Z. Žák, *Acta Crystallogr.*, **C 49**, 7 (1993).
27. J. L. Hencher und S. H. Bauer, *Can. J. Chem.*, **51**, 2047 (1973).
28. B. Helferich und H. Grünert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **73**, 1131 (1940).
29. A. Blaschette, K.-H. Nagel und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993), im Druck.
30. H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, **151**, 171 (1989).
31. A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple und I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 912 (1993).
32. B. Helferich und H. Grünert, *Liebigs Ann. Chem.*, **545**, 178 (1940).
33. R. Attig und D. Mootz, *Acta Crystallogr.*, **B 31**, 1212 (1975).
34. H. D. Flack, *Acta Crystallogr.*, **A 39**, 876 (1983).