

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>

ZUR STRUKTUR VON SEK. AMIN- So_2 -KOMPLEXEN

Nadja Maier^a; Jörg Schiewe^b; Hermann Matschiner^b; Claus-Peter Maschmeier^c; Roland Boese^d

^a Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S b

ECH-Elektrochemie Halle GmbH, Halle/S ^c Amt für Arbeitsschutz des Landes Sachsen Anhalt, Dessau

^d Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen, Universitätsstraße 5-7, Essen

To cite this Article Maier, Nadja , Schiewe, Jörg , Matschiner, Hermann , Maschmeier, Claus-Peter and Boese, Roland(1994) 'ZUR STRUKTUR VON SEK. AMIN- So_2 -KOMPLEXEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 179 — 188

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426509408021944](https://doi.org/10.1080/10426509408021944)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021944>

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.

ZUR STRUKTUR VON SEK. AMIN-SO₂-KOMPLEXEN

NADJA MAIER

*Institut für Analytik und Umweltchemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16, D-06120 Halle/S*

und

JÖRG SCHIEWE und HERMANN MATSCHINER

ECH-Elektrochemie GmbH, Weinbergweg 23, D-06120 Halle/S

und

CLAUS-PETER MASCHMEIER

*Amt für Arbeitsschutz des Landes Sachsen-Anhalt, Kühnauer Str. 70,
Postfach 226, D-06815 Dessau*

und

ROLAND BOESE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen,
Universitätsstraße 5-7, D-45141 Essen*

(Received June 23, 1994)

The structure and the physical properties were investigated of the complexes of SO₂ with the sec. amines dimethylamine (complex 1) and piperidine (complex 2). According to the X-ray single crystal structure analysis 1 and 2 were found to be stable charge-transfer complexes. This could be confirmed by UV- and IR-spectroscopy. Complex 1, which is a yellowish liquid at room temperature, shows a remarkable high value of the specific conductivity of 4,16 mS/cm (25°C). The behaviour of the specific conductivity of 1 in mixtures with several organic solvents is discussed in relation to the dynamic structural changes.

Key words: SO₂-sec. amine-adducts, X-ray-structure of, UV- and IR-spectra of, specific conductivity of, charge-transfer complexes.

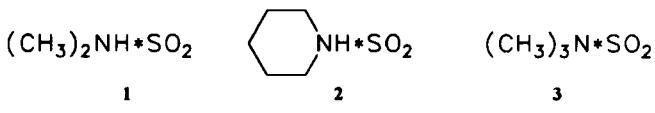
EINLEITUNG

Amidoverbindungen bilden als Lewis-Basen stabile Addukte mit der Lewis-Säure Schwefeldioxid. Diese sind seit langem Gegenstand vielfältiger Untersuchungen.

Frühere Arbeiten beinhalten häufig Schlußfolgerungen, die zum Teil unseren Erkenntnissen über strukturelle und makroskopische Eigenschaften dieser Verbindungen widersprechen.^{1–4} Sowohl mittels spektroskopischer Untersuchungen, vornehmlich der Schwingungsspektroskopie, als auch unter Verwendung theoretischer Methoden wurden die Addukte aus Aminen und SO₂ bearbeitet.^{5–12} Bei der Verbindung aus Trimethylamin und SO₂ 3 handelt es sich um einen der am umfassendsten charakterisierten Charge-Transfer-Komplexe.¹¹

Der Schwerpunkt unserer Untersuchungen liegt in einer weitreichenden Charakterisierung von Verbindungen aus sekundären Aminen und SO_2 , insbesondere des Dimethylamin- SO_2 -Adduktes **1**. Wir beschäftigten uns mit den elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen,^{13–15} mit der Beschreibung ihres Synthesepotentials^{16–18} sowie mit Leitfähigkeitsuntersuchungen von **1**.¹³

Die SO_2 -Addukte des Dimethylamins **1** und des Piperidins **2** wurden von uns erstmals mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die vorliegende Arbeit faßt unsere hierauf beruhenden Erkenntnisse über die Struktur dieser Verbindungen zusammen. Aus den strukturellen Gegebenheiten werden neue Schlußfolgerungen bezüglich ihrer Eigenschaften gezogen.



SCHEMA

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen

Zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in sec. Amin- SO_2 -Addukten wurden an den Verbindungen **1** und **2** Röntgenkristallstrukturanalysen durchgeführt. Verbindung **1**, die bei Raumtemperatur in Form einer hellgelben Flüssigkeit vorliegt, konnte durch die von D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Oßwald¹⁹ entwickelte Methode der Kristallzucht auf dem Diffraktometer bei 269 K mit einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Infrarotstrahlung in kristalliner Form untersucht werden. Sowohl **1** als auch **2** weisen zwei voneinander unabhängige Moleküle im Kristall auf.

Von besonderem Interesse für unsere Untersuchungen war die Charakterisierung der S—N-Wechselwirkungen in **1** und **2**. Mit 2,006(2) \AA und 2,017(2) \AA bzw. 2,036(3) \AA und 2,027(3) \AA sind die S—N-Abstände länger, als man für eine S—N-Einfachbindung (1,69 \AA)²⁰ erwartet, sie liegen jedoch deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien (3,35 \AA). Vergleiche der ermittelten S—N-Abstände mit verschiedenen röntgenographisch und rechnerisch charakterisierten Donor-Akzeptor-Komplexen^{11,12,21,22} lassen die Schlußfolgerung zu, daß es sich hier um eine Charge-Transfer-Wechselwirkung handelt.

Verbindung **1** ist vergleichbar mit dem Trimethylamin- SO_2 -Charge-Transfer-Komplex **3**, der bereits 1969 von Helm mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde.¹² Der S—N-Abstand in **3** ist mit 2,062(6) \AA geringfügig länger als in **1**.

Die Verlängerung des S—N-Bindungsabstandes mit steigender Methylgruppenzahl am Stickstoff wurde von Morris *et al.* auch für die SO_3 -Verbindungen H_3NSO_3 , $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_3$ anhand röntgenographischer Untersuchungen beobachtet und mit dem größeren Raumbedarf der Methylgruppen gegenüber den Wasserstoffatomen begründet.²² Theoretische Aussagen von Wong und Wiberg,¹¹ die eine Verkürzung der S—N-Bindungsabstände in Methylamin- SO_2 -Komplexen

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen 1–3

	r _{S-O1} (Å)	r _{S-O2} (Å)	O-S-O (°)	r _{S-N} (Å)
(CH ₃) ₂ NH*SO ₂ 1	1,467 (2)	1,468 (2)	112,8 (1)	2,006 (2)
	1,470 (2)	1,462 (2)	112,8 (1)	2,017 (2)
(CH ₂) ₅ NH*SO ₂ 2	1,444 (3)	1,441 (3)	111,8 (2)	2,036 (3)
	1,447 (2)	1,440 (4)	112,8 (2)	2,027 (3)
(CH ₃) ₃ N*SO ₂ 3 ¹²	1,377 (8)	1,416 (7)	114,8 (5)	2,062 (6)
SO ₂ ²³	1,4321 (5)		119,0 (5)	

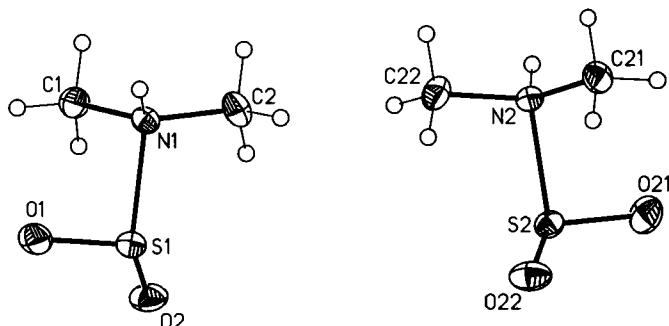


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von 1 im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

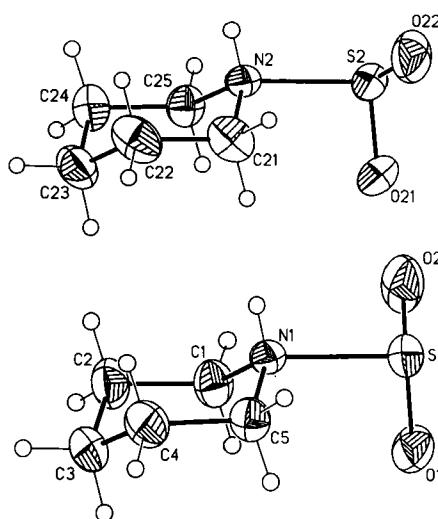


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von 2 im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

mit steigender Methylgruppenzahl beschreiben, konnten von uns nicht bestätigt werden.

Beim Vergleich der Strukturdaten der SO₂-Einheiten in **1–3** mit denen des freien Schwefeldioxids (Tabelle I) zeigt sich eine markante Verkleinerung der O—S—O-Winkel in allen drei Verbindungen und eine geringe S—O-Bindungsverlängerung in den Verbindungen **1** und **2** durch die Komplexbildung. Ursache dafür ist der Transfer negativer Ladung vom Stickstoff über den Schwefel zu den Sauerstoffatomen.¹¹

Spektroskopische Untersuchungen

Die in Acetonitril aufgenommenen UV-Spektren des Dimethylamin-SO₂-Komplexes **1** und des Piperidin-SO₂-Komplexes **2** zeigen die auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen hinweisende Bande bei einer Wellenlänge von 253 nm mit $\epsilon_{\max} = 509 \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (Komplex **1**) und bei 251 nm mit $\epsilon_{\max} = 2475 \cdot 1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (Komplex **2**). Aus der Lage der Charge-Transfer-Banden kann auf eine starke Charge-Transfer-Wechselwirkung geschlossen werden, was im Einklang mit den röntgenographisch ermittelten N—S-Bindungslängen steht.

Ergänzend zu den beschriebenen Charakterisierungsmethoden, wurden mit Hinblick auf eine Ermittlung des Einflusses der Komplexbildung, insbesondere auf die N—H-Bindungen, der sekundären Amine IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Der Dimethylamin-SO₂-Komplex **1** weist in seiner 1%igen Lösung in Chloroform eine breite N—H-Absorptionsbande bei 3165 cm⁻¹ auf. Dies spricht für eine Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen, welche für **1** bereits von Hata und Kinumaki beschrieben wurde.⁵ Im IR-Spektrum des Piperidin-SO₂-Komplexes **2** findet man keine isolierte Bande der Valenzschwingung assoziierter N—H-Bindungen. Aufgrund der Bandenform im Bereich von 3165 cm⁻¹ bis 3110 cm⁻¹ werden aber auch hier Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert. Die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken trägt offenbar mit zu der großen Stabilität der Komplexe aus sekundären Aminen und Schwefeldioxid bei. Die Spektren von **1** und **2** zeigen außerdem eine scharfe Bande der Wellenzahlen von 3280 cm⁻¹ bzw. 3250 cm⁻¹ für die freie N—H-Valenzschwingung. Am Beispiel der Verbindung **1** wurde das Assoziationsverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Ein Verdünnungseffekt in Chloroform wurde bei den Banden $\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{NH})$], 3165 cm⁻¹ [$\nu(\text{NH}_{\text{asso}})$] und $\tilde{\nu} = 1325 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$] beobachtet. Man registriert mit abnehmender Konzentration eine Intensitätsabnahme der assoziierten NH-Bande und die Intensitätszunahme der freien NH- sowie der S—O-Bande. Ursache ist die Abnahme der Assoziation. Der beobachtete Effekt kann ebenso als Konzentrationserhöhung der Edukte Dimethylamin und SO₂ interpretiert werden, also als Komplexzerfall.

*Leitfähigkeitsuntersuchungen am Dimethylamin-SO₂-Komplex **1***

Verbindung **1** verfügt über eine überraschend hohe spezifische elektrische Eigenleitfähigkeit (4.16 mS/cm bei 25°C).

Im Zusammenhang mit der Struktur der Amin-SO₂-Komplexe wurde die Ab-

hängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration und der Art des Lösungsmittels untersucht. In dipolar aprotischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration bis weit über den Wert der Eigenleitfähigkeit an, ähnlich einem starken Elektrolyten im wässrigen System. Bei weiterer Konzentrationserhöhung wirken die bekannten Effekte, wie die Verringerung der Dielektrizitätskonstanten (DK) durch den gelösten Stoff und der Anstieg der Viskosität, einer Leitfähigkeitserhöhung entgegen. Ganz anders sind die Verhältnisse in einem wesentlich unpolaren aprotischen Lösungsmittel mit geringer DK, wie z.B. Chloroform oder Benzol. Hier tritt eine Erhöhung der Leitfähigkeit erst ab einer bestimmten Konzentration auf. Eine autoprotolytische Dissoziation, wie sie bei großer Verdünnung auch bei schwachen Elektrolyten beobachtet wird, ist in Chloroform nicht festzustellen und steht im Einklang mit den IR-Untersuchungen. (Das binäre System Verbindung 1-Benzol besitzt eine Mischungslücke bei kleinen Molenbrüchen von 1.)

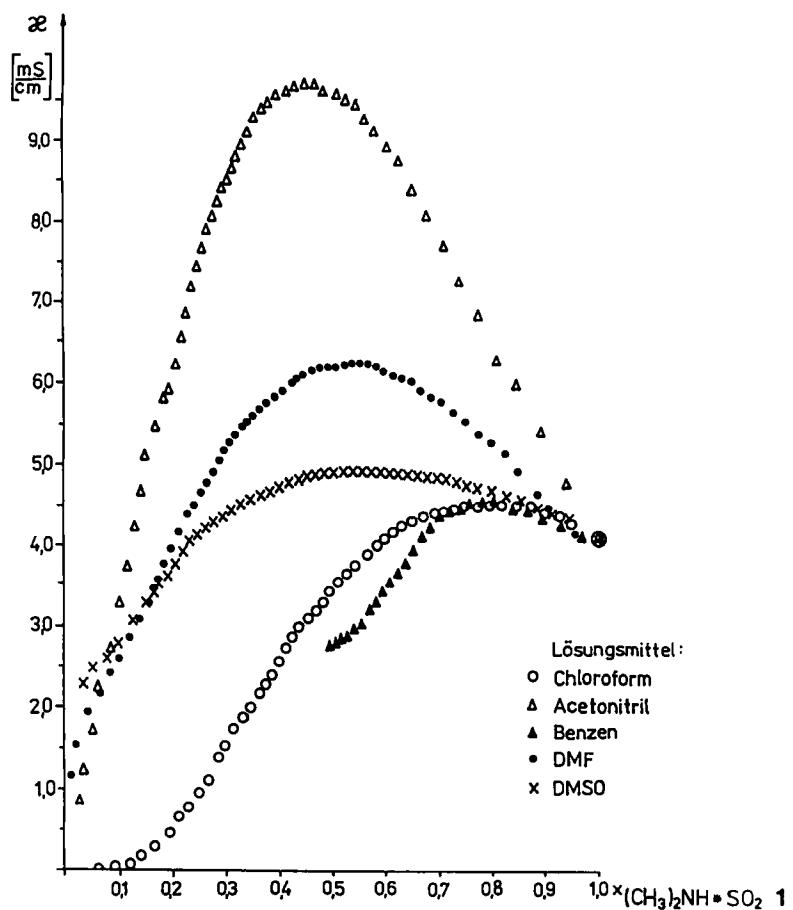


ABBILDUNG 3 Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit des Komplexes 1 von zugesetzten Lösungsmitteln.¹³

ZUSAMMENFASSUNG

Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse konnten die SO₂-sec. Amin-Addukte **1** und **2** als Charge-Transfer-Komplexe charakterisiert werden. Im Vergleich zu Verbindung **3**¹² wurde für Verbindung **1** eine kürzere S—N-Bindungslänge festgestellt, die einer stärkeren Charge-Transfer-Wechselwirkung entspricht. Die partielle Polarisierung des Moleküls, hervorgerufen durch die Ladungsverschiebung vom Stickstoff über Schwefel zum Sauerstoff, zeigt sich in einer Verkleinerung des O—S—O-Winkels der SO₂-Einheit.

Verbindung **1** besitzt eine hohe elektrolytische Eigenleitfähigkeit. Das Leitfähigkeitsverhalten der Mischungen von **1** mit dipolar aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Acetonitril, ist vergleichbar mit dem starker Elektrolyte im wässrigen System.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte mittels Karl-Fischer-Titration. Hierfür stand ein Mitsubishi Moisturemeter Model CA-02 zur Verfügung.

Reinigung des Dimethylamin-SO₂-Komplexes **1:** Die Reinigung von **1** erfolgte durch zweifache Destillation bei einem Druck von 10 Torr.

TABELLE II
Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von **1** und **2**

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₂ H ₇ NO ₂ S	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S
Molmasse [g/mol]	109,1	149,2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P2</i> ₁ /c
Zelldaten		
a (Å)	9,901 (3)	8,826 (2)
b (Å)	6,067 (2)	20,361 (5)
c (Å)	16,499 (5)	8,331 (2)
α (°)	90	90
β (°)	90	91,08 (2)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	991,0 (4)	1497,4 (6)
Z	8	8
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1,463	1,324
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	Nicolet R3m/V
Temperatur [K]	125	293
Strahlung	MoK _α ($\lambda=0,71069\text{ \AA}$)	MoK _α ($\lambda=0,71069\text{ \AA}$)
Kristallgröße [mm]	0,3 (Durchmesser)	0,52 x 0,39 x 0,27
Meßmethode	Wyckoff, $\omega=0,8^\circ$	Wyckoff, $\omega=0,8^\circ$

TABELLE II (*Continued*)

2 θ Bereich [°]	3 - 60	3 - 50
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,52	0,36
unabhängige Intensitäten	1486	3432
beobachtete Intensitäten (F ₀ ≥ 4σ(F))	1426	2072
Verfeinerungsmethode	Methode der kleinsten Fehlerquadrate (auf F)	
Behandlung der Wasserstoffatome während der Verfeinerung	Methyl- und Methylengruppen als starre Gruppen; H an N mit isotropen Versetzungsfaktoren	
Wichtungsschema	a=0,00052	a=0,00349
w ⁻¹ =(σ ² (F ₀)+a · F ₀ ²)		
R	0,0262	0,0452
R _w	0,0288	0,0582
Parameterzahl	112	173
max./min.	Restelektronendichte	0,40 / -0,31
[e/Å ³]		0,39 / -0,32
Programm	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS

TABELLE III

Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² × 10⁴) von **1**

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i \cdot a_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
S (1)	-1123 (1)	1915 (1)	3739 (1)	17 (1)
O (1)	-2403 (2)	2156 (2)	4179 (1)	28 (1)
O (2)	-1262 (2)	619 (2)	2993 (1)	26 (1)
N (1)	-1075 (1)	4937 (3)	3248 (1)	16 (1)
C (1)	-2377 (2)	5447 (3)	2857 (1)	22 (1)
C (2)	87 (2)	5110 (4)	2691 (1)	23 (1)
S (2)	3527 (1)	1985 (1)	0	17 (1)
O (21)	4836 (2)	2104 (3)	- 417 (1)	31 (1)
O (22)	3590 (2)	737 (3)	757 (1)	29 (1)
N (2)	3536 (2)	5054 (3)	470 (1)	15 (1)
C (22)	2367 (2)	5290 (3)	1019 (1)	23 (1)
C (21)	4832 (2)	5489 (3)	880 (1)	22 (1)

Reinigung des Piperidin-SO₂-Komplexes 2. Die Reinigung von **2** erfolgte durch Sublimation bei einem Druck von 10 Torr und einer Badtemperatur von 50°C.

Röntgenstrukturanalysen von 1 und 2: In Tabelle III sind die experimentellen Daten zur Bestimmung der Strukturen von **1** und **2** wiedergegeben. Die Tabellen IV bis VII fassen die Atomkoordinaten, die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die Bindungslängen und -winkel zusammen.²⁴

TABELLE IV
Bindungslängen [\AA], -winkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$] von 1

Bindungslängen [\AA]

S(1)-O(1)	1,467 (2)	S(1)-O(2)	1,468 (2)
S(1)-N(1)	2,006 (2)	N(1)-C(1)	1,474 (2)
N(1)-C(2)	1,476 (3)	S(2)-O(21)	1,470 (2)
S(2)-O(22)	1,462 (2)	S(2)-N(2)	2,017 (2)
N(2)-C(22)	1,476 (3)	N(2)-C(21)	1,474 (3)

Bindungswinkel [$^\circ$]

O(1)-S(1)-O(2)	112,8 (1)	O(1)-S(1)-N(1)	97,4 (1)
O(2)-S(1)-N(1)	98,8 (1)	S(1)-N(1)-C(1)	110,3 (1)
S(1)-N(1)-C(2)	109,6 (1)	C(1)-N(1)-C(2)	113,2 (2)
O(21)-S(2)-O(22)	112,8 (1)	O(21)-S(2)-N(2)	97,5 (1)
O(22)-S(2)-N(2)	98,6 (1)	S(2)-N(2)-C(22)	108,8 (1)
S(2)-N(2)-C(21)	110,2 (1)	C(22)-N(2)-C(21)	112,6 (2)

Torsionswinkel [$^\circ$]

O(1)-S(1)-N(1)-C(1)	- 49,4	O(21)-S(2)-N(2)-C(22)	- 173,2
O(1)-S(1)-N(1)-C(2)	-174,7	O(21)-S(2)-N(2)-C(21)	- 49,3
O(2)-S(1)-N(1)-C(1)	65,1	O(22)-S(2)-N(2)-C(22)	- 58,6
O(2)-S(1)-N(1)-C(2)	- 60,2	O(22)-S(2)-N(2)-C(21)	65,3

TABELLE V

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und equivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)
von 2

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Atom	x	y	z	U _{eq}
S (1)	1358 (1)	4299 (1)	1286 (1)	54 (1)
S (2)	6580 (1)	6620 (1)	3689 (1)	64 (1)
O (1)	1688 (3)	4542 (2)	-297 (3)	81 (1)
O (2)	634 (3)	3665 (1)	1223 (5)	96 (1)
O (21)	6898 (3)	6910 (1)	5244 (3)	67 (1)
O (22)	6103 (4)	5945 (2)	3796 (4)	104 (1)
N (1)	3473 (3)	3992 (1)	1950 (3)	47 (1)
N (2)	8734 (3)	6473 (1)	2970 (3)	49 (1)
C (1)	4052 (4)	3547 (2)	708 (5)	63 (1)

TABELLE V (*Continued*)

Atom	x	y	z	U _{eq}
C (2)	5615 (4)	3304 (2)	1180 (6)	79 (1)
C (3)	6689 (4)	3867 (2)	1452 (6)	83 (2)
C (4)	6075 (4)	4335 (2)	2701 (6)	78 (1)
C (5)	4484 (4)	4558 (2)	2267 (4)	61 (1)
C (21)	9567 (5)	6042 (2)	4099 (5)	72 (1)
C (22)	11170 (5)	5945 (2)	3582 (6)	87 (2)
C (23)	11972 (4)	6594 (2)	3418 (6)	84 (2)
C (24)	11092 (4)	7044 (2)	2269 (5)	79 (1)
C (25)	9478 (4)	7117 (2)	2784 (4)	60 (1)

TABELLE VI
Bindungslängen [Å], -winkel [°] und ausgewählte Torsionswinkel [°] von 2**Bindungslängen [Å]**

S(1)-O(1)	1,444 (3)	S(1)-O(2)	1,441 (3)
S(1)-N(1)	2,036 (3)	S(2)-O(21)	1,447 (2)
S(2)-O(22)	1,440 (4)	S(2)-N(2)	2,027 (3)
N(1)-C(1)	1,475 (5)	N(1)-C(5)	1,478 (4)
N(2)-C(21)	1,474 (5)	N(2)-C(25)	1,476 (4)
C(1)-C(2)	1,510 (5)	C(2)-C(3)	1,502 (6)
C(3)-C(4)	1,518 (6)	C(4)-C(5)	1,514 (5)
C(21)-C(22)	1,500 (6)	C(22)-C(23)	1,506 (6)
C(23)-C(24)	1,527 (6)	C(24)-C(25)	1,503 (5)

Bindungswinkel [°]

O(1)-S(1)-O(2)	111,8 (2)	O(1)-S(1)-N(1)	98,8 (1)
O(2)-S(1)-N(1)	98,0 (1)	O(21)-S(2)-O(22)	112,8 (2)
O(21)-S(2)-N(2)	99,0 (1)	O(22)-S(2)-N(2)	98,9 (2)
S(1)-N(1)-C(1)	109,1 (2)	S(1)-N(1)-C(5)	110,9 (2)
C(1)-N(1)-C(5)	112,9 (2)	S(2)-N(2)-C(21)	111,0 (2)
S(2)-N(2)-C(25)	108,8 (2)	C(21)-N(2)-C(25)	112,2 (3)
N(1)-C(1)-C(2)	110,2 (3)	C(1)-C(2)-C(3)	111,1 (3)
C(2)-C(3)-C(4)	110,5 (3)	C(3)-C(4)-C(5)	111,5 (3)
N(1)-C(5)-C(4)	111,2 (3)	N(2)-C(21)-C(22)	110,9 (3)
C(21)-C(22)-C(23)	111,0 (3)	C(22)-C(23)-C(24)	110,4 (3)
C(23)-C(24)-C(25)	110,8 (3)	N(2)-C(25)-C(24)	111,6 (3)

Torsionswinkel [°]

O(1)-S(1)-N(1)-C(1)	- 53,3	O(21)-S(2)-N(2)-C(21)	59,3
O(1)-S(1)-N(1)-C(5)	71,6	O(21)-S(2)-N(2)-C(25)	- 64,7
O(2)-S(1)-N(1)-C(1)	60,3	O(22)-S(2)-N(2)-C(21)	- 55,6
O(2)-S(1)-N(1)-C(5)	-174,7	O(22)-S(2)-N(2)-C(25)	-179,6

UV-Spektroskopie: Die UV-Spektren wurden mit einem Modell Lamda 16 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Es wurden 10^{-4} M Lösungen von **1** bzw. **2** in Acetonitril in Quarzküvetten bei einer Schichtdicke von 1 cm vermessen.

IR-Spektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem Modell Specord 71 IR der Firma Carl-Zeiss Jena. Die Verbindung **1** wurde kapillar vermessen. Lösungen von **1** in Chloroform (0,5 bis 16%) wurden in KBr-Küvetten mit Schichtdicken von 0,02 bis 1,02 mm aufgenommen.

1 (1% in CHCl₃): $\bar{\nu} = 3280 \text{ } \nu(\text{NH})$, 3165 $\nu(\text{NH}_{\text{assoz}})$, 3000, 2980, 2910, 1445, 1325 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1240, 1185, 1090, 1020, 875 cm^{-1} .

2 (1% in CHCl₃): $\bar{\nu} = 3250 \text{ } \nu(\text{NH})$, 2990, 2910, 2840, 1460, 1450, 1300 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1230, 1170, 1100, 1030, 950, 870 cm^{-1} .

Leitfähigkeitsmessungen: Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde ein Leitfähigkeitsmeßgerät der Firma Präzisionsmechanik Dresden eingesetzt, das mit 0,01 M; 0,02 M und 0,1 M KCl-Lösungen kalibriert wurde. Vor den Messungen in organischen Lösungsmitteln wurde der Leitfähigkeitsdetektor mehrere Tage über P₄O₁₀ getrocknet. Die Leitfähigkeitstitrationen wurden in einer thermostatisierten Mehrhalstopfzelle mit Hilfe einer damit verbundenen thermostatierten Bürette unter inertnen Bedingungen durchgeführt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. H. Distler und R. Widder (BASF), *D.O.S.* 1963399.
2. H. Distler und R. Widder (BASF), *D.O.S.* 1956626.
3. A. Dorlars, in "Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie," 4. Aufl., Bd. 11/2, Thieme, Stuttgart, 731–732.
4. A. Blaschette und H. Safari, *Z. Naturforsch.*, **25b**, 319 (1970).
5. T. Hata und S. Kinumaki, *Nature*, **203**, 1378 (1964).
6. J. E. Douglas und P. A. Kollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5226 (1978).
7. W. E. Byrd, *Inorganic Chemistry*, **1**, 762 (1962).
8. C. S. Sass und B. S. Ault, *J. Phys. Chem.*, **88**, 432 (1984).
9. T. Pradeep, C. S. Sreekanth, M. S. Hegde und C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5058 (1989).
10. D. L. A. de Faria und P. S. Santos, *J. Raman Spectrosc.*, **19**, 471 (1988).
11. M. W. Wong und K. B. Wilberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7527 (1992).
12. D. van der Helm, J. D. Childs und S. D. Christian, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 887.
13. C.-P. Maschmeier und H. Matschiner, *Dechema Monographien Band 125* (VCH, Weinheim 1992), 707–722.
14. C.-P. Maschmeier und H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **37**, 759 (1992).
15. H. H. Rüttinger, J. Schiewe und H. Matschiner, *Electrochimica Acta*, **38**, 553 (1993).
16. L. Thiel, *Dissertation*, Univ. Halle, 1991.
17. J. Hansen, *Diplomarbeit*, Univ. Halle, 1991.
18. H. Matschiner, C.-P. Maschmeier, N. Maier und J. Hansen, *Phosphorus Sulfur*, **84**, 223 (1993).
19. D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Oßwald, *J. Appl. Cryst.*, **18**, 316 (1985).
20. P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle, Physikalische Organische Chemie Bd. 2* (VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1987), Kap. 3, 55–56, 86–87.
21. C. K. Prout und J. D. Wright, *Angew. Chem.*, **80**, 688 (1968).
22. A. J. Morris, C. H. L. Kennard, J. R. Hall, G. Smith und A. H. White, *Acta Cryst.*, **C39**, 81 (1983).
23. D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 904 (1954).
24. Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD401051(1) und CSD401050(2), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.