

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 LXVIII.¹ EINFLUSS DER N,N-DISULFONYLIERUNG AUF DIE C-N-BINDUNG PRIMÄRER AMINE: SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON VIER VERBINDUNGEN DES TYPS R'-N(SO₂R)₂

Peter G. Jones^a, Thomas Hamann^a, Wiebke Schaper^a, Ilona Lange^a, Armand Blaschette^a
^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

To cite this Article Jones, Peter G. , Hamann, Thomas , Schaper, Wiebke , Lange, Ilona and Blaschette, Armand(1995) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXVIII.¹ EINFLUSS DER N,N-DISULFONYLIERUNG AUF DIE C-N-BINDUNG PRIMÄRER AMINE: SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON VIER VERBINDUNGEN DES TYPS R'-N(SO₂R)₂', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 106: 1, 91 – 104

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027894

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027894>

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 LXVIII.¹

EINFLUSS DER N,N-DISULFONYLIERUNG AUF DIE C—N-BINDUNG PRIMÄRER AMINE: SYNTHESE UND FESTKÖRPERSTRUKTUREN VON VIER VERBINDUNGEN DES Typs R'—N(SO₂R)₂

PETER G. JONES,[†] THOMAS HAMANN, WIEBKE SCHAPER,
ILONA LANGE und ARMAND BLASCHETTE[†]

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received April 20, 1995)

In order to obtain more accurate information about the bonding geometry of nitrogen in N-organyl disulfonylamines, the crystal and molecular structures of the following compounds were determined by low-temperature X-ray diffraction: N-Methyl benzene-1,2-disulfonimide (**1**; triclinic, space group $P\bar{1}$), N-methyl ditosylamine (**2**; monoclinic, $P2_1/c$), N-(cyclopropylmethyl) dimesylamine (**3**; monoclinic, $P2_1/c$), and N-phenyl dimesylamine (**4**; monoclinic, $P2_1/c$). In **2**, **3** and **4**, nitrogen displays a trigonal-planar CNS₂ geometry, whereas the N atom of the cyclic imide **1** has a pyramidal coordination (mean C—N—S 118.3–119.5° for **1**–**4**, S—N—S 112.8° for **1** and 121.0–123.3° for **2**–**4**). All N—S bonds are short, with mean distances ranging from 166.7 to 167.9 pm. The most striking feature of the four molecular structures are the N—C bond distances (148.1 pm for **1** and **2**, 149.8 pm for **3**, 144.6 pm for **4**), which are appreciably longer than the appropriate average N(sp²)—C(sp³) or N(sp²)—C_{ar} values (145.4 and 137.2 pm, respectively). The new compound **3** was obtained via ring contraction by treating AgN(SO₂Me)₂ with bromocyclobutane. The syntheses of the known compounds **1**, **2** and **4** were effected by improved procedures.

Key words: N-Alkyl disulfonylamines, N-phenyl dimesylamine, synthesis, X-ray structure, long N(sp²)—C bonds.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren wurden in unserem Laboratorium zahlreiche kovalente Verbindungen des Typs $(\Sigma)E—N(SO_2R)_2$ synthetisiert und exemplarisch durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (Σ = Gesamtheit der übrigen Substituenten am Atom E). Die ausgeprägte Fähigkeit dieser Moleküle, ihre jeweilige $(\Sigma)E^+$ -Gruppe auf Nukleophile zu übertragen, korreliert mit ungewöhnlich großen E—N-Bindungslängen, denen Pauling-Bindungsordnungen ≤ 1 zuzuordnen sind. Beispielsweise fanden wir in N-Carbonylverbindungen $R'—C(O)—N(SO_2R)_2$ und in $(\Sigma)E—N(SO_2R)_2$ -Molekülen mit E = Si, Ge, P oder As erheblich schwächere Element-Stickstoff-Bindungen, als sie in analogen nichtsulfonierten Aminen $(\Sigma)E—NR_2$ (R = H, Alkyl, Aryl) zu beobachten sind.^{2–6} Da der langen E—N-Bindung jeweils relativ kurze S—N-Bindungen gegenüberstehen, kann angenommen werden, daß das vierte Elektronenpaar des in der Regel planar koordinierten

[†]Korrespondenzautoren.

Stickstoffatoms allenfalls in die S—N-Bindungen, nicht jedoch in die E—N-Bindung delokalisiert ist.

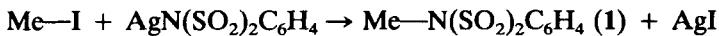
Zuvor war schon von anderer Seite gezeigt worden, daß primäre aliphatische Amine R'—NH₂, deren Aminofunktion naturgemäß eine äußerst schlechte Abgangsgruppe darstellt, bequem desaminiert werden können, indem man sie am Stickstoffatom zweifach sulfonyliert und anschließend das N-Alkyl-di(organo-sulfonyl)amin mit einem Nukleophil umsetzt ("elektrophile Aktivierung" des Kohlenstoffatoms)⁷:



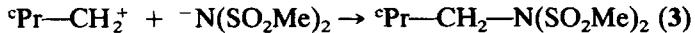
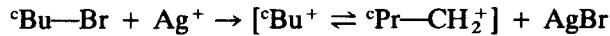
Überraschenderweise sind nur wenige Molekülstrukturen von Verbindungen des Typs R'—N(SO₂R)₂ mit R' = Alkyl oder Aryl bekannt.^{8–11} Deshalb haben wir für eine Reihe weiterer Repräsentanten, die zum Teil erstmalig synthetisiert wurden, Tieftemperatur-Röntgenstrukturbestimmungen mit dem Ziel durchgeführt, Genaueres über den Einfluß der N,N-Disulfonylierung auf die Bindungsgeometrie des Stickstoffatoms in Erfahrung zu bringen. Im folgenden beschreiben wir die Strukturen von N-Methylbenzol-1,2-disulfonsäureimid (**1**), N-Methylditosylamin (**2**), N-(Cyclopropylmethyl)-dimesylamin (**3**) und N-Phenyldimesylamin (**4**). Die Synthesen und Molekülstrukturen von N-Cycloalkyldimesylaminen C_nH_{2n-1}—N(SO₂Me)₂ mit n = 3–6, von N(1-Adamantyl)-di(organosulfonyl)aminen und des ionischen Trityldi(fluorsulfonyl)amids sind Gegenstand späterer Mitteilungen.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

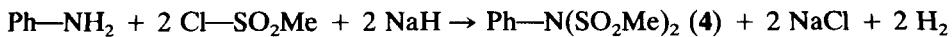
Die N-Methyldisulfonylamine **1** und **2** sind seit längerem bekannt und wurden in anderen Händen durch Reaktion von Methylamin mit Benzol-1,2-disulfonylchlorid¹² bzw. mit Tosylchlorid (zweistufig oder im Eintopfverfahren)^{13–16} synthetisiert. Wir erhielten die beiden Substanzen auf alternativem Wege durch Metathese der entsprechenden Silber-disulfonylamide¹⁷ mit Iodmethan in Acetonitril-Lösung:



Die neue Verbindung **3** entstand durch Ringkontraktion¹⁸ bei der Umsetzung von Bromcyclobutan mit Silberdimesylamid in Acetonitril (77% Reinausbeute):



Ältere zweistufige Synthesen für **4** beruhen auf der Darstellung und Isolierung von N-Phenylmethansulfonamid und dessen Kondensation mit Mesylchlorid.^{19,20} Als einstufiger Weg zu **4** eignet sich ein Verfahren, das ursprünglich für die Disulfonylierung primärer Alkyl- und Aralkylamine entwickelt wurde.²¹ Wir haben gefunden, daß sich Anilin auf analoge Weise mit Mesylchlorid und Natriumhydrid im Stoffmengenverhältnis 1:2:2 in Tetrahydrofuran umsetzen läßt:



FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Die kristallographischen Daten der Verbindungen **1–4** sind in Tabelle I, ihre Atomkoordinaten in den Tabellen II–V, die Bindungslängen und -winkel sowie ausgewählte Torsionswinkel der Moleküle (Abbildungen 1–4) in den Tabellen VI–XII aufgeführt.

Bindungsgeometrie der Stickstoffatome

Für einen generellen Vergleich der CNS₂-Konfiguration in N-Alkyl- und N-Aryl-disulfonylaminen stehen jetzt die röntgendiffraktometrisch ermittelten Molekülstrukturen von **1–4** sowie von N-Methyldimesyamin (**5**),⁹ N-Benzyl-N-(4-brom-

TABELLE I
Kristallographische Daten der Verbindungen **1–4**

Verbindung	1	2	3	4
Formel	C ₇ H ₇ NO ₄ S ₂	C ₁₅ H ₁₇ NO ₄ S ₂	C ₆ H ₁₃ NO ₄ S ₂	C ₈ H ₁₁ NO ₄ S ₂
M _r	233.26	339.42	227.29	249.30
Kristallhabitus	farblose Tafel	farbloses Prisma	farbloser Quader	farblose Tafel
Kristallgröße (mm)	0.6 x 0.45 x 0.2	0.85 x 0.3 x 0.2	0.75 x 0.6 x 0.6	0.55 x 0.45 x 0.25
Raumgruppe	P _T	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c
Temperatur (°C)	-95	-95	-125	-95
Gitterkonstanten :				
a (pm)	752.5(3)	1752.7(5)	897.5(3)	840.4(4)
b (pm)	807.4(2)	777.7(2)	809.4(2)	1612.1(7)
c (pm)	812.5(2)	1192.7(4)	1375.0(3)	780.3(4)
α (°)	79.46(2)	90	90	90
β (°)	80.87(2)	102.35(3)	99.22(2)	91.38(4)
γ (°)	66.22(2)	90	90	90
V (nm ³)	0.4421	1.5881	0.9859	1.0574
Z	2	4	4	4
D _x (Mg m ⁻³)	1.752	1.420	1.531	1.566
F(000)	240	712	480	520
μ (mm ⁻¹)	0.59	0.35	0.52	0.50
Zahl der Reflexe :				
gemessen	2054	2936	3897	2014
unabhängig	1549	2784	1731	1872
R _{int}	0.016	0.013	0.013	0.012
wR(F ² , alle Refl.)	0.095	0.115	0.083	0.097
R(F, F > 4σ(F))	0.031	0.037	0.031	0.033
Zahl der Parameter	128	202	120	139
S	1.06	1.02	1.12	1.01
Max. Δ/σ	0.001	<0.001	<0.001	0.001
Max. Δρ (e nm ⁻³)	366	270	288	350

TABELLE II

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

	x	y	z	U(eq)
S(1)	6762.6(7)	8827.2(6)	7571.7(6)	19.5(2)
S(2)	6572.6(7)	6586.1(6)	5416.4(6)	18.0(2)
O(1)	4784(2)	9961(2)	7997(2)	29.3(4)
O(2)	8276(2)	9392(2)	7778(2)	30.2(4)
O(3)	4540(2)	7145(2)	5277(2)	26.1(3)
O(4)	7952(2)	5621(2)	4154(2)	26.2(4)
N	7057(2)	8401(2)	5582(2)	18.9(4)
C(1)	7175(3)	6577(3)	8536(2)	17.5(4)
C(2)	7072(3)	5467(3)	7469(2)	17.4(4)
C(3)	7239(3)	3693(3)	8044(2)	21.2(4)
C(4)	7576(3)	3039(3)	9720(3)	23.8(4)
C(5)	7679(3)	4155(3)	10790(2)	23.6(4)
C(6)	7457(3)	5947(3)	10221(2)	20.9(4)
C(7)	8660(3)	8724(3)	4440(3)	27.6(5)

TABELLE III

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

	x	y	z	U(eq)
S(1)	2292.5(3)	6200.9(8)	5602.8(5)	26.0(2)
S(2)	2384.4(3)	2471.8(7)	5183.7(5)	23.9(2)
O(1)	2124.5(11)	7604(2)	4818(2)	37.0(5)
O(2)	1721.4(9)	5618(2)	6204.4(15)	32.3(4)
O(3)	2913.2(9)	1532(2)	4651.6(15)	31.9(4)
O(4)	2455.2(10)	2374(2)	6394.1(14)	31.2(4)
N	2517.1(11)	4541(3)	4847(2)	26.3(5)
C(1)	3160.0(13)	6695(3)	6604(2)	23.4(5)
C(2)	3607.9(15)	8081(3)	6389(2)	33.4(6)
C(3)	4282(2)	8489(4)	7192(3)	39.7(7)
C(4)	4517.1(14)	7545(3)	8192(2)	32.7(6)
C(5)	4052.1(14)	6174(3)	8387(2)	30.5(6)
C(6)	3376.5(14)	5736(3)	7601(2)	28.6(5)
C(7)	5246(2)	8019(4)	9062(3)	50.3(8)
C(8)	1423.5(13)	1965(3)	4483(2)	23.5(5)
C(9)	802.1(14)	2418(3)	4984(2)	29.6(6)
C(10)	49.6(14)	2024(3)	4418(2)	32.9(6)
C(11)	-97.1(14)	1188(3)	3355(2)	29.6(6)
C(12)	536.5(14)	739(3)	2887(2)	30.3(6)
C(13)	1295.4(14)	1122(3)	3438(2)	28.2(5)
C(14)	-918.7(15)	791(4)	2734(3)	40.1(7)
C(15)	2886(2)	4893(4)	3864(2)	34.9(6)

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für Verbindung 3. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1843.3 (5)	6536.8 (6)	6489.4 (3)	23.9 (3)
S(2)	2704.9 (5)	8451.7 (6)	4883.4 (3)	22.9 (3)
N	3130 (2)	7603 (2)	5996.8 (11)	23.3 (8)
O(1)	2443 (2)	6382 (2)	7512.4 (11)	33.2 (8)
O(2)	417 (2)	7319 (2)	6199.9 (11)	35.2 (8)
O(3)	1440 (2)	7584 (2)	4358.3 (10)	32.2 (8)
O(4)	4077 (2)	8495 (2)	4483.3 (10)	29.0 (8)
C(1)	1811 (3)	4584 (3)	5935 (2)	30.5 (12)
C(2)	2188 (2)	10477 (3)	5122 (2)	32.2 (12)
C(3)	4728 (2)	7727 (3)	6512.4 (14)	26.8 (10)
C(4)	5642 (2)	6242 (3)	6330.4 (15)	31.2 (11)
C(5)	5756 (3)	4825 (3)	7036 (2)	38.8 (12)
C(6)	7088 (2)	5929 (3)	7015 (2)	38.2 (11)

TABELLE V

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

	x	y	z	U(eq)
S(1)	8934.0 (7)	6154.4 (4)	1646.9 (8)	24.9 (2)
S(2)	5761.3 (7)	6100.8 (4)	3120.7 (8)	24.1 (2)
N	7410 (2)	5622.4 (12)	2462 (2)	22.0 (4)
O(1)	8934 (2)	6954.6 (11)	2424 (3)	38.0 (5)
O(2)	10292 (2)	5634.0 (11)	1854 (2)	34.1 (4)
O(3)	4544 (2)	5486.1 (11)	3061 (2)	31.3 (4)
O(4)	5567 (2)	6837.0 (11)	2126 (2)	37.5 (5)
C(1)	8440 (3)	6245 (2)	-536 (3)	34.6 (6)
C(2)	6198 (3)	6357 (2)	5255 (3)	33.0 (6)
C(3)	7512 (3)	4727.7 (14)	2541 (3)	20.4 (5)
C(4)	6859 (3)	4261.5 (15)	1212 (3)	24.7 (5)
C(5)	6954 (3)	3403 (2)	1303 (3)	29.4 (6)
C(6)	7705 (3)	3022 (2)	2680 (3)	28.9 (6)
C(7)	8351 (3)	3492 (2)	4007 (3)	28.4 (6)
C(8)	8243 (3)	4352 (2)	3950 (3)	24.6 (5)

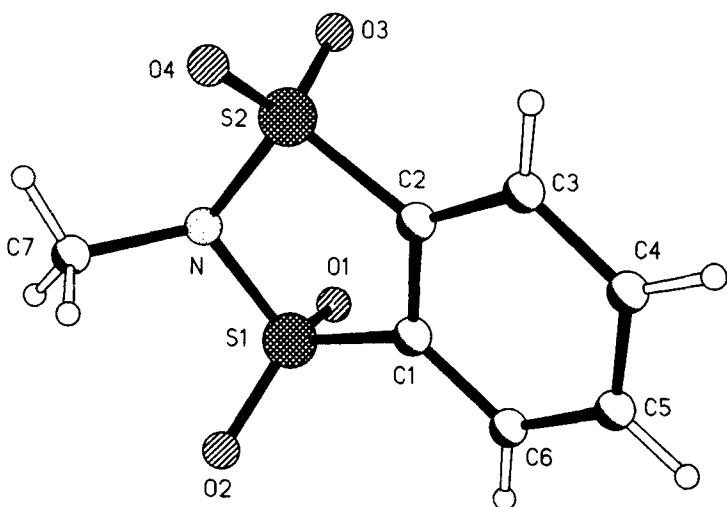


ABBILDUNG 1 Moleköl von 1 im Kristall (Atomradien willkürlich).

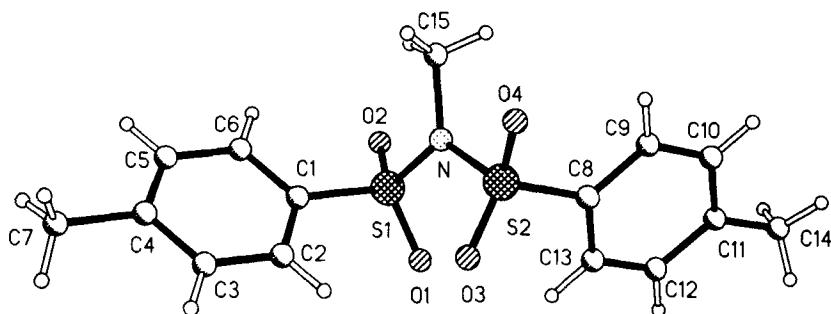


ABBILDUNG 2 Moleköl von 2 im Kristall (Atomradien willkürlich).

benzolsulfonyl)-cyclohexylsulfamat (**6**),⁸ N-(2,6-Dimethylphenyl)-dimesylamin (**7**)¹¹ und N-(8-Chinolinyl)-ditosylamin (**8**)¹⁰ zur Verfügung. Die Zusammenstellung relevanter Bindungsparameter in Tabelle X lässt ein weitgehend einheitliches Muster erkennen:

(i) Das Stickstoffatom in den Molekülen **2–8** ist annähernd oder ideal trigonal-planar koordiniert; eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildet das cyclische Disulfonsäureimid **1** (siehe unten). Die Mittelwerte der C—N—S-Winkel von **1–8** liegen im engen Bereich von 118–120°, die S—N—S-Winkel im Bereich 120–123° (Ausnahme: S—N—S 112.8° für **1**).

(ii) Sämtliche Moleküle weisen mittlere Stickstoff-Schwefel-Bindungslängen von 167 ± 1 pm auf, die einer Pauling-Bindungsordnung von 1.2 bis 1.3 entsprechen und auf eine partielle Delokalisierung des vierten N-Elektronenpaars in diese Bindungen hindeuten.

(iii) Von besonderem Interesse sind die überdurchschnittlich langen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Sie reflektieren offensichtlich die durch N,N-Disulfonylierung primärer Amine induzierte und experimentell gut dokumentierte⁷ elektrophile Aktivierung des α -C-Atoms. Im einzelnen ergibt ein Vergleich mit statistischen Mittelwerten,²² daß die N—C-Abstände der N-Alkyldisulfonylamine **1**–**3**, **5** und **6** (148 bis 151 pm) deutlich größer sind als der Mittelwert für N(sp²)—C(sp³)-Bindungen (145.4 pm) und sogar den Mittelwert für N(sp³)—C(sp³)-Bindungen

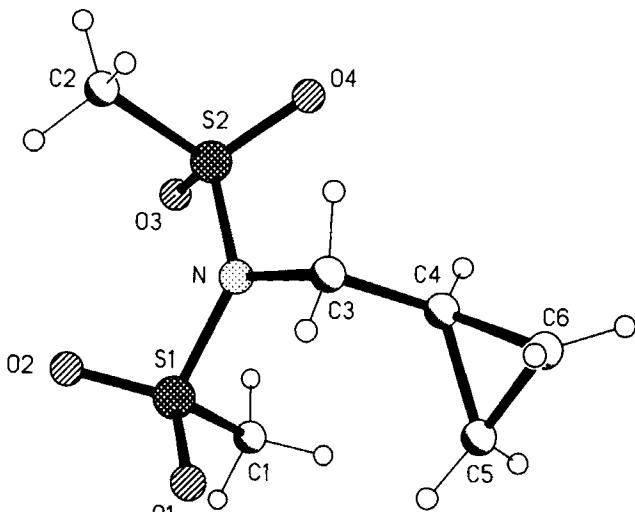


ABBILDUNG 3 Moleköl von **3** im Kristall (Atomradien willkürlich).

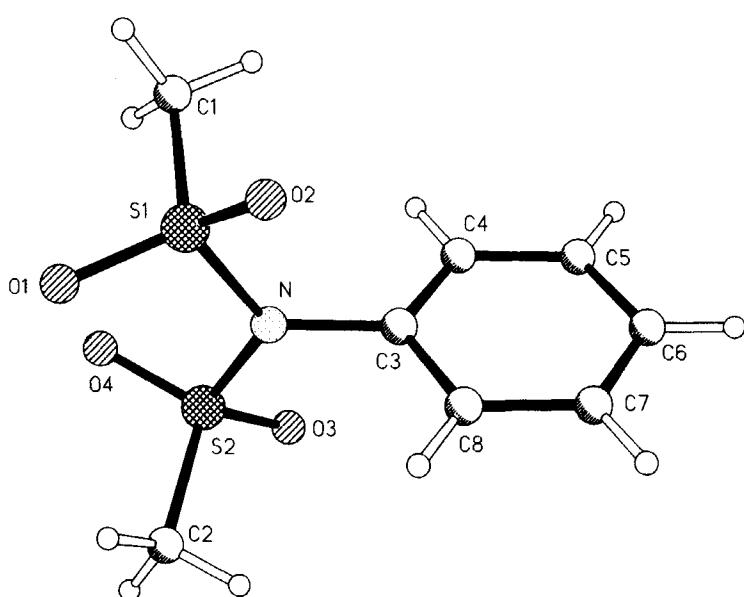


ABBILDUNG 4 Moleköl von **4** im Kristall (Atomradien willkürlich).

TABELLE VI
Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von **1**

N—C(7)	148.1(3)	S(1)—C(1)	176.4(2)
N—S(1)	167.6(2)	S(2)—C(2)	176.4(2)
N—S(2)	167.8(2)	C(1)—C(2)	138.7(3)
S(1)—O(1)	142.4(2)	C(2)—C(3)	138.4(3)
S(1)—O(2)	142.8(2)	C(3)—C(4)	139.1(3)
S(2)—O(3)	142.7(2)	C(4)—C(5)	139.2(3)
S(2)—O(4)	142.8(2)	C(5)—C(6)	138.6(3)
		C(6)—C(1)	138.9(3)
C(7)—N—S(1)	118.19(14)	O(3)—S(2)—C(2)	108.55(9)
C(7)—N—S(2)	118.27(13)	O(4)—S(2)—C(2)	112.60(9)
S(1)—N—S(2)	112.83(9)	S(1)—C(1)—C(2)	113.54(14)
N—S(1)—O(1)	109.91(9)	S(2)—C(2)—C(1)	113.49(14)
N—S(1)—O(2)	107.61(9)	S(1)—C(1)—C(6)	125.1(2)
N—S(2)—O(3)	109.72(9)	S(2)—C(2)—C(3)	125.1(2)
N—S(2)—O(4)	107.84(9)	C(6)—C(1)—C(2)	121.2(2)
N—S(1)—C(1)	96.64(9)	C(1)—C(2)—C(3)	121.3(2)
N—S(2)—C(2)	96.68(9)	C(2)—C(3)—C(4)	117.7(2)
O(1)—S(1)—O(2)	119.26(10)	C(3)—C(4)—C(5)	120.9(2)
O(3)—S(2)—O(4)	119.10(9)	C(4)—C(5)—C(6)	121.2(2)
O(1)—S(1)—C(1)	108.61(9)	C(5)—C(6)—C(1)	117.6(2)
O(2)—S(1)—C(1)	112.43(9)		

(146.9 pm) übertreffen. Noch ausgeprägter ist dieser Effekt bei den N-Aryldisulfonylaminen **4**, **7** und **8**: Den Mittelwerten für N(sp²)—C_{ar}- bzw. N(sp³)—C_{ar}-Bindungen 137.2 bzw. 142.6 pm stehen hier N—C-Abstände von 144 bis 146 pm gegenüber. In N-Cycloalkyldimesylaminen haben wir Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen von 149 bis 151 pm, in N-(1-Adamantyl)-disulfonylaminen noch stärker gedehnte N—C-Bindungen mit Längen von 153 bis 157 pm gefunden.²³

Weitere Einzelheiten der Molekülstrukturen

Im Molekül des Bicyclus **1** sind die Schwefelatome koplanar mit dem aromatischen Sechsring, die mittlere Abweichung der acht Atome von ihrer besten Ebene beträgt 2 pm, die Winkelsummen an C(1) und C(2) ergeben sich zu 359.9°. Das pyramidal mit einem Abstand von 31 pm zur C(7)S₂-Ebene koordinierte Stickstoffatom ist

TABELLE VII
Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von **2** (ohne C_{ar}—C_{ar}-Abstände und C—C—C-Winkel)

N—C(15)	148.1(3)	S(2)—O(3)	143.1(2)
N—S(1)	166.9(2)	S(2)—O(4)	142.4(2)
N—S(2)	168.7(2)	S(1)—C(1)	176.3(2)
S(1)—O(1)	142.7(2)	S(2)—C(8)	175.7(2)
S(1)—O(2)	142.5(2)	C(4)—C(7)	150.9(4)
		C(11)—C(14)	150.4(3)
C(15)—N—S(1)	118.6(2)	O(1)—S(1)—O(2)	120.34(11)
C(15)—N—S(2)	118.1(2)	O(3)—S(2)—O(4)	119.87(11)
S(1)—N—S(2)	123.31(12)	O(1)—S(1)—C(1)	107.74(11)
N—S(1)—O(1)	106.07(11)	O(2)—S(1)—C(1)	109.00(11)
N—S(1)—O(2)	107.34(11)	O(3)—S(2)—C(8)	108.68(11)
N—S(2)—O(3)	104.26(10)	O(4)—S(2)—C(8)	109.71(11)
N—S(2)—O(4)	107.78(10)	S(1)—C(1)—C(2)	118.9(2)
N—S(1)—C(1)	105.38(11)	S(1)—C(1)—C(6)	120.1(2)
N—S(2)—C(8)	105.53(11)	S(2)—C(8)—C(9)	119.7(2)
		S(2)—C(8)—C(13)	119.3(2)

um 39 pm aus der C₆S₂-Ebene herausgerückt, die mit der NS₂-Ebene einen Diederwinkel von 26° bildet. Das gesamte Molekül zeigt nichtkristallographische, aber fast ideale Spiegelsymmetrie; die Spiegelebene enthält das Stickstoffatom sowie die Mittelpunkte der Bindungen C(1)—C(2) und C(4)—C(5). Dementsprechend besitzen die chemisch äquivalenten Torsionswinkel jeweils gleiche Werte mit umgekehrtem Vorzeichen (Tabelle XI).

Im Molekül **4** ist der planare Phenylring praktisch senkrecht zur NS₂-Ebene angeordnet (Diederwinkel 86°). Eine Konjugation zwischen den π -Elektronensystemen des Arylrests und der N(SO₂)₂-Gruppe ist demnach auszuschließen. Wie aus den im Vorzeichen gleichen und fast betragsgleichen Torsionswinkelpaaren in Tabelle XI hervorgeht, definiert die Halbierende des S—N—S-Winkels eine zweizähliges Pseudoachse.

Das Molekül **2** besitzt eine ähnliche C₂-Pseudosymmetrie wie **4**, allerdings mit deutlich größeren Abweichungen von der Idealität (Torsionswinkel in Tabelle XII). Die konformative Anordnung der Tolylgruppen wird durch den Diederwinkel von 73° zwischen den beiden Sechsringebenen und den Raumwinkel von 106° (105°) zwischen der NS₂-Ebene und dem in Abbildung 2 links (rechts) dargestellten Sechsring veranschaulicht.

TABELLE VIII
Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von 3

N—C(3)	149.8(3)	S(1)—C(1)	175.3(2)
N—S(1)	166.9(2)	S(2)—C(2)	174.9(2)
N—S(2)	166.5(2)	C(3)—C(4)	149.8(3)
S(1)—O(1)	142.9(2)	C(4)—C(5)	149.4(3)
S(1)—O(2)	142.7(2)	C(4)—C(6)	149.8(3)
S(2)—O(3)	142.9(2)	C(5)—C(6)	149.6(3)
S(2)—O(4)	142.8(2)		
C(3)—N—S(1)	120.97(13)	O(1)—S(1)—C(1)	109.05(10)
C(3)—N—S(2)	117.91(13)	O(2)—S(1)—C(1)	109.12(11)
S(1)—N—S(2)	120.99(10)	O(3)—S(2)—C(2)	110.04(10)
N—S(1)—O(1)	105.59(9)	O(4)—S(2)—C(2)	108.71(10)
N—S(1)—O(2)	107.78(9)	N—C(3)—C(4)	112.0(2)
N—S(2)—O(3)	107.94(9)	C(3)—C(4)—C(5)	119.3(2)
N—S(2)—O(4)	106.25(9)	C(3)—C(4)—C(6)	118.2(2)
N—S(1)—C(1)	104.72(10)	C(5)—C(4)—C(6)	60.0(2)
N—S(2)—C(2)	104.02(10)	C(4)—C(5)—C(6)	60.1(2)
O(1)—S(1)—O(2)	119.56(10)	C(4)—C(6)—C(5)	59.9(2)
O(3)—S(2)—O(4)	118.81(9)		

TABELLE IX
**Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von 4 (ohne C—C-Abstände und
C—C—C-Winkel)**

N—C(3)	144.6(3)	S(2)—O(3)	142.5(2)
N—S(1)	168.0(2)	S(2)—O(4)	142.5(2)
N—S(2)	167.8(2)	S(1)—C(1)	174.9(3)
S(1)—O(1)	142.5(2)	S(2)—C(2)	174.6(3)
S(1)—O(2)	142.3(2)		
C(3)—N—S(1)	118.7(2)	O(1)—S(1)—O(2)	119.57(12)
C(3)—N—S(2)	119.6(2)	O(3)—S(2)—O(4)	119.25(12)
S(1)—N—S(2)	121.66(12)	O(1)—S(1)—C(1)	109.60(13)

TABELLE IX (*Continued*)

N—S(1)—O(1)	107.05(11)	O(2)—S(1)—C(1)	109.35(12)
N—S(1)—O(2)	105.88(11)	O(3)—S(2)—C(2)	109.29(12)
N—S(2)—O(3)	105.56(11)	O(4)—S(2)—C(2)	109.96(13)
N—S(2)—O(4)	107.47(11)	N—C(3)—C(4)	119.2(2)
N—S(1)—C(1)	104.22(12)	N—C(3)—C(8)	119.5(2)
N—S(2)—C(2)	104.16(12)		

TABELLE X

Bindungsgeometrie des Stickstoffs in N-Alkyl- und N-Aryldisulfonylaminen
 (Bindungslängen in pm, Winkel in °, Mittelwerte für N—S-Abstände und
 C—N—S-Winkel, Σ = Valenzwinkelsumme am N-Atom,
 ϑ = Meßtemperatur in °C)

Nr.	N—C	N—S	C—N—S	S—N—S	Σ	ϑ
1	148.1(3)	167.7(2)	118.25(14)	112.8(1)	349.3	-95
2	148.1(3)	167.8(2)	118.4(2)	123.3(1)	360.0	-95
5	148.4(3)	166.7(2)	119.7(1)	120.3(1)	359.6	-95
3	149.8(3)	166.7(2)	119.45(13)	121.0(1)	359.9	-125
6	151.3(10)	166.7(7)	119.6(5)	120.3(4)	359.4	18
<hr/>						
4	144.6(3)	167.9(2)	119.2(2)	121.7(1)	360.0	-95
7	145.5(4)	168.0(3)	120.1(2)	119.8(2)	360.0	20
8	146(1)	167.2(9)	117.6(7)	122.2(5)	358.3	22

TABELLE XI
 Ausgewählte Torsionswinkel (°) von 1 (links) und 4 (rechts)

C(7)—N—S(1)—O(2)	-2.2	C(3)—N—S(1)—O(2)	-24.0
C(7)—N—S(2)—O(4)	2.1	C(3)—N—S(2)—O(3)	-20.8
C(7)—N—S(1)—O(1)	129.2	C(3)—N—S(1)—O(1)	-152.6
C(7)—N—S(2)—O(3)	-129.1	C(3)—N—S(2)—O(4)	-149.1
C(7)—N—S(1)—C(1)	-118.3	C(3)—N—S(1)—C(1)	91.3
C(7)—N—S(2)—C(2)	118.5	C(3)—N—S(2)—C(2)	94.3
O(1)—S(1)—N—S(2)	-86.9	O(1)—S(1)—N—S(2)	29.4
O(3)—S(2)—N—S(1)	87.0	O(4)—S(2)—N—S(1)	28.9

TABELLE XI (*Continued*)

O(2)-S(1)-N-S(2)	141.8	O(2)-S(1)-N-S(2)	158.0
O(4)-S(2)-N-S(1)	-141.8	O(3)-S(2)-N-S(1)	157.2
C(1)-S(1)-N-S(2)	25.7	C(1)-S(1)-N-S(2)	-86.7
C(2)-S(2)-N-S(1)	-25.5	C(2)-S(2)-N-S(1)	-87.7

TABELLE XII
Ausgewählte Torsionswinkel ($^{\circ}$) von 2 (links) und 3 (rechts)

C(15)-N-S(1)-O(1)	30.2	C(3)-N-S(2)-O(4)	24.8
C(15)-N-S(2)-O(3)	19.4	C(3)-N-S(1)-O(1)	19.3
C(15)-N-S(1)-O(2)	160.0	C(3)-N-S(2)-O(3)	153.3
C(15)-N-S(2)-O(4)	147.8	C(3)-N-S(1)-O(2)	148.2
C(15)-N-S(1)-C(1)	-83.9	C(3)-N-S(2)-C(2)	-89.9
C(15)-N-S(2)-C(8)	-95.0	C(3)-N-S(1)-C(1)	-95.7
O(2)-S(1)-N-S(2)	-22.9	O(3)-S(2)-N-S(1)	-22.6
O(4)-S(2)-N-S(1)	-29.3	O(2)-S(1)-N-S(2)	-36.1
O(1)-S(1)-N-S(2)	-152.8	O(4)-S(2)-N-S(1)	-151.1
O(3)-S(2)-N-S(1)	-157.7	O(1)-S(1)-N-S(2)	-164.9
C(1)-S(1)-N-S(2)	93.1	C(2)-S(2)-N-S(1)	94.3
C(8)-S(2)-N-S(1)	87.9	C(1)-S(1)-N-S(2)	80.0
N-S(1)-C(1)-C(2)	101.3	S(1)-N-C(3)-C(4)	82.2
N-S(2)-C(8)-C(13)	97.6	S(2)-N-C(3)-C(4)	-93.7
N-S(1)-C(1)-C(6)	-80.4	N-C(3)-C(4)-C(5)	-92.3
N-S(2)-C(8)-C(9)	-82.3	N-C(3)-C(4)-C(6)	-161.9
		C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-107.5
		C(3)-C(4)-C(6)-C(5)	109.4

Naturgemäß beschränkt sich die C_2 -Pseudosymmetrie des Moleküls 3 auf das Dimesylamino-Fragment $N(SO_2C)_2$ (Tabelle XII). Die vom Stickstoffatom, dem Kohlenstoffatom C(3) der Methyengruppe und dem *ipso*-Atom C(4) des Cyclopropylrings definierte Ebene steht annähernd senkrecht auf der NS₂-Ebene (Diederwinkel 84°). Die nichtbindenden Abstände C(1) ··· C(3) und C(1) ··· C(5) sind praktisch gleich groß (364.6 und 362.6 pm). Die Abstände C(3) ··· C(5) = 258.3 pm und C(3) ··· C(6) = 257.1 pm überschreiten geringfügig den doppelten 1,3-Nichtbindungsradius²⁴ des Kohlenstoffatoms (250 pm). Die C—C-Bindungen im

Dreiring sind innerhalb einer Standardabweichung gleich lang (Mittelwert 149.7 pm).

EXPERIMENTELLES

Darstellung der Verbindungen

N-Methylbenzol-1,2-disulfonsäureimid (2-Methyl-1,1,3,3-tetraoxo-1,3,2-benzodithiazol) (1). Zu einer Lösung des Silber-dithiazolids (3.26 g, 10.0 mmol) in MeCN (40 ml) tropft man überschüssiges MeI in Acetonitril (2.84 g, 20.0 mmol; 10 ml), erhitzt 1 h zum Rückfluß, kühlt ab, entfernt das mit quantitativer Ausbeute gebildete AgI, zieht das Solvens und den MeI-Überschuß ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Farblose Kristalle, Fp. 179°C (Lit.¹²: 179°C). ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN/TMS): δ = 3.15 (s; 3 H, Me); 7.80–8.33 (4 H, H_{ar}).

N-Methyldi(4-methylbenzolsulfonyl)amin (N-Methylditosylamin) (2). Analog **1** aus Silberditosylamid (1.00 g, 2.31 mmol, in 20 ml MeCN) und MeI (0.65 g, 4.58 mmol, in 10 ml MeCN). Farblose Kristalle, Fp. 123°C (Lit.^{13,14,16}: im Bereich 123 bis 125°C). Rohausbeute quantitativ. ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN/TMS): δ = 3.27 (s; 3 H, Me—N); 3.45 (s; 6 H, Me—C); 7.05–7.97 (8 H, H_{ar}).

N-(Cyclopropylmethyl)-di(methansulfonyl)amin [N-(Cyclopropylmethyl)-dimesylamin] (3). Die Lösung von Bromcyclobutan (3.0 g, 22 mmol, 50 ml MeCN) wird unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß zur äquivalenten Menge AgN(SO₂Me)₂ (6.2 g, 22 mmol, 100 ml MeCN) getropft. Nach 4 d Röhren bei Raumtemperatur wird AgBr abfiltriert, das Lösemittel bei verminderter Druck entfernt und der farblose ölige Rückstand in 100 ml Et₂O aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet, der Ether entfernt und der farblose feste Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Zusatz von Petrolether wird bei –20°C zur Kristallisation belassen. Farblose Kristalle, Fp. 71–72°C; Ausbeute 3.86 g (77%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₈H₁₃NO₄S₂ (227.29 g mol^{−1}); C 31.75 (31.71); H 5.96 (5.76); N 6.15 (6.16); S 27.96 (28.21). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 0.41–0.63 (4 H, Ring-CH₂); 1.27 (m; 1 H, Methin); 3.32 (s; 6 H, Me); 3.64 [d, ³J(H-H) 7.2 Hz; 2 H, *exo*-CH₂]. ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 4.47 (Ring-CH₂); 11.54 (*ipso*-C); 43.94 (Me); 53.47 (*exo*-CH₂).

N-Phenyldi(methansulfonyl)amin (N-Phenyldimesylamin) (4). Die Suspension von NaH in wasserfreiem THF (5.2 g, 0.21 mmol, 100 ml Solvens) versetzt man bei Raumtemperatur unter kräftigem Röhren mit der Anilin-Lösung (9.3 g, 0.10 mmol, 50 ml THF). Das Gemisch wird auf –15°C gekühlt und die Mesylchlorid-Lösung (23 g, 0.20 mmol, 30 ml THF) vorsichtig zugetropft (Schaumbildung!). Nach vollständiger Zugabe wird langsam zum Sieden erhitzt. Nach 24 h unter Rückfluß wird im Wasserstrahlvakuum weitgehend eingeengt und noch vorhandenes NaH durch vorsichtige Zugabe von feuchtem CH₂Cl₂ hydrolysiert. Nach Zusatz von 300 ml Wasser trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 75 ml CH₂Cl₂ und wäscht die vereinigten Extrakte umgekehrt mit 300 ml Wasser. Die organische Lösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und bei verminderter Druck bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird in CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung mit Petrolether versetzt und bei –20°C zur Kristallisation belassen. Farblose Kristalle, Fp. 200–201°C (Lit.^{19,20}: Bereich 199–202°C); Ausbeute 16.35 g (66%).

Elementaranalyse (%), ber. Werte in Klammern): C₈H₁₁NO₄S₂ (249.30 g mol^{−1}); C 38.65 (38.54); H 4.47 (4.45); N 5.54 (5.62); S 25.65 (25.72). ¹H-NMR (200 MHz, CD₃CN/TMS): δ = 3.55 (s; 6 H, Me); 7.21–7.54 (5 H, H_{ar}). ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 43.56 (Me); 130.60 (*m*-C); 131.38 (*p*-C); 131.98 (*o*-C); 135.15 (*ipso*-C) (vgl. hierzu auch Lit.²⁵).

Röntgenstrukturanalysen (Tabelle I)

Die Einkristalle entstanden aus Benzol bei Raumtemperatur (für **1**), durch Eindiffusion von Petrolether-Dampf in eine CH₂Cl₂-Lösung (für **2**) oder aus CH₂Cl₂/Petrolether (1:1) bei –20°C (für **3** und **4**). Sie wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (**1**, **2**, **4**; Siemens R3, **3**: Stoe STADI-4, jeweils mit Siemens-LT-2-Tieftemperaturzusatz). Es wurde mit monochromatisierter MoKα-Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) bis $2\theta = 50^\circ$ gemessen. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel (Siemens) bzw. $\pm \omega$ -Winkel (Stoe) von ca. 50 Reflexen im 2θ-Bereich 20–23° verfeinert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F² verfeinert (Programm: SHELLXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wur-

den mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren von der Form $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (a P)^2 + b P]$, wobei $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$.

Vollständige Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummern CSD-401683 (für 1), CSD-401684 (für 2), CSD-401685 (für 3) oder CSD-401686 (für 4) angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die finanzielle Unterstützung und Herrn A. Weinkauf für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturbestimmungen.

LITERATUR

1. Teil LXVII: H. K. Cammenga, I. Steppuhn, A. Blaschette und O. Hiemisch, *J. prakt. Chem.*, im Druck.
2. J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, A. Blaschette, I. Lange und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **89**, 69 (1994).
3. T. Hamann, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **102**, 221 (1995).
4. A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **456**, 49 (1993).
5. A. Blaschette, M. Nägeke und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 139 (1992).
6. A. Weitze, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **85**, 77 (1993).
7. Literaturzitate in: (a) R. J. Baumgarten und V. A. Curtis, in S. Patai (Herausg.), "The Chemistry of Functional Groups, Suppl. F," John Wiley & Sons, Chichester, 1982, pp. 929–997; (b) P. Müller und M. P. Nguyen Thi, *Helv. Chim. Acta*, **63**, 2168 (1980); (c) V. A. Curtis, F. J. Knutson und R. J. Baumgarten, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 199 (1981).
8. T. Higgins, P. O. Burke, W. J. Spillane, P. D. Cunningham und P. McArdle, *Acta Crystallogr.*, **C 45**, 685 (1989).
9. A. Blaschette, M. Nägeke und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **B**, **46**, 5 (1991).
10. S. F. Lincoln, I. B. Mahadevan, E. R. T. Tiekkink und A. D. Ward, *Acta Crystallogr.*, **C**, **49**, 1775 (1993).
11. Mazhar-Ul-Haque und S. A. Ali, *J. Chem. Crystallogr.*, **24**, 759 (1994).
12. W. V. Farrar, *J. Chem. Soc.*, 3063 (1960).
13. T. J. de Boer und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73**, 229 (1954).
14. H. Stetter und H. Hansmann, *Chem. Ber.*, **90**, 2728 (1957).
15. L. Mascaro, R. Hörhammer, S. Eisenstein, L. K. Sellers, K. Mascaro und H. G. Floss, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 273 (1977).
16. W. H. Daly und H. J. Hölle, *J. Polym. Sci.*, **B**, **10**, 519 (1972).
17. A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Nägeke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple und I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 912 (1993).
18. J. March, "Advanced Organic Chemistry," John Wiley & Sons, New York, 1985, 3rd ed., pp. 145, 283–285, 964.
19. R. L. Shriner, M. T. Goebel und C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2470 (1932).
20. M. I. Dronkina, G. P. Syrova, L. Z. Gandel'sman, Yu. N. Sheinker und L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.*, **8**, 9 (1972); *J. Org. Chem. USSR*, **8**, 7 (1972).
21. R. A. Bartsch, J. R. Allaway, R. B. Yandell, J. G. Lee und D. W. McCann, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 453 (1977).
22. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S 1 (1987).
23. Veröffentlichungen in Vorbereitung.
24. C. Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 113 (1976).
25. M. U. Hasan und S. A. Ali, *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 23 (1985).