

Polysulfonylamine, VIII [1]

Ein Molekül mit einer extrem langen Silicium-Stickstoff-Bindung. Festkörperstrukturen von N-Trimethylsilyl- und N-Methyl-dimesylamin

Polysulfonylamines, VIII [1]

A Molecule with an Extremely Long Silicon-Nitrogen Bond.

Solid State Structures of N-Trimethylsilyl- and N-Methyl-dimesylamine

Dietmar Schomburg*

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

Armand Blaschette und Elke Wieland

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **41b**, 1112–1116 (1986); eingegangen am 30. Mai 1986

X-Ray, Silicon-Nitrogen Bond Length, (d-p) π -Interactions, N-Methyl-dimesylamine,
N-Trimethylsilyl-dimesylamine

The crystal and molecular structures of two dimesylamine derivatives, $\text{RN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, ($\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**1a**), $\text{R}=\text{CH}_3$ (**1b**)) were determined. Compound **1a** displays a very long Si–N bond which is well outside the range normally found in comparable compounds (185.1 pm, mean value for two crystallographically independent molecules). The unusually large bond length can be explained by the absence of (d-p) π interactions between silicon and nitrogen. In both compounds the bonding geometry around the nitrogen atoms is essentially planar.

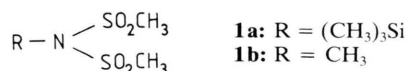
1. Einleitung

In Verbindungen von Elementen der zweiten Achterperiode des Periodensystems (insbesondere Si, P, S) mit stark elektronegativen Atomen mit freien Elektronenpaaren (N, O, F, Cl) treten bei den Bindungsparametern Unregelmäßigkeiten wie u. a. Bindungsverkürzungen auf, die im allgemeinen auf partiellen Doppelbindungscharakter der Bindungen infolge von (p-d) π -Wechselwirkungen zwischen den p-Orbitalen der elektronegativeren Elemente und den leeren d-Orbitalen der schweren Elemente zurückgeführt werden. So findet man in Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit tetrakoordiniertem Silicium Si–N-Bindungslängen, die im Normalfall um ca. 8 pm kürzer sind als die nach Schomaker-Stevenson korrigierte Summe der kovalenten Radien (181 pm für Si–N) [2]. Als Beispiele seien hier nur die Si–N-Bindungslängen in Trisilylamin (173,4 pm [3]), Disilazan (172,4 pm [4]) und Hexamethyldisilazan (173,5 pm [4]) genannt. Von den im März 1986 im

Cambridge Crystallographic Date File [5] gespeicherten 607 Si–N-Bindungen mit tetra-koordiniertem, vierwertigem Silicium (Mittelwert 174(4) pm) wurden nur in 20 Verbindungen Bindungslängen von über 180 pm gefunden.

Klebe *et al.* [6] haben kürzlich durch eine (X–N)-Elektronendichtebestimmung den ersten direkten Hinweis auf π -Elektronendichte in einer „verkürzten“ Si–N-Bindung (Bindungslänge 174,6 pm) erhalten. Sofern die Bindungslängenverkürzung wirklich unter Mitwirkung des nichtbindenden Elektronenpaars am Stickstoff zustande kommt, sollte sie zumindest teilweise aufgehoben werden, wenn das Stickstoffatom neben dem Siliciumatom zusätzlich noch an bessere π -Akzeptoren gebunden ist. Tatsächlich wurde von uns vor einiger Zeit in einem Diazadiphosphetidin, bei dem das Stickstoffatom neben Silicium noch an zwei penta-koordinierte Phosphoratome gebunden ist, eine außergewöhnlich lange Si–N-Bindung beobachtet (Si–N 182,2 pm [7]). Da die Methansulfonyl-Gruppe wahrscheinlich einen besseren π -Akzeptor darstellt als die Phosphorgruppierungen und wir daher einen noch stärkeren Effekt erwarten, wurde Verbindung **1a** strukturell untersucht. Zum Vergleich wurde auch von dem entsprechenden Methyl-dimesylamin **1b** eine Struk-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Dietmar Schomburg.



turuntersuchung durchgeführt. Über beide Strukturen soll im folgenden berichtet werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **1a** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (s. Abb. 1 und Tab. I). Die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Molekülen sind relativ klein, was dafür spricht, daß der Einfluß der Packungskräfte auf die Struktur gering ist. Das zentrale Stickstoffatom ist nahezu planar koordiniert (Abstand des Stickstoffatoms von der SiS_2 -Ebene 1,3 bzw. 4,6 pm). Die Liganden des Stickstoffatoms liegen in einer Konformation vor, bei der C(1) und O(21) bzw. C(1)' und O(22)' sich praktisch in der Bindungsebene des Stickstoffatoms befinden. Dagegen liegen O(11) und

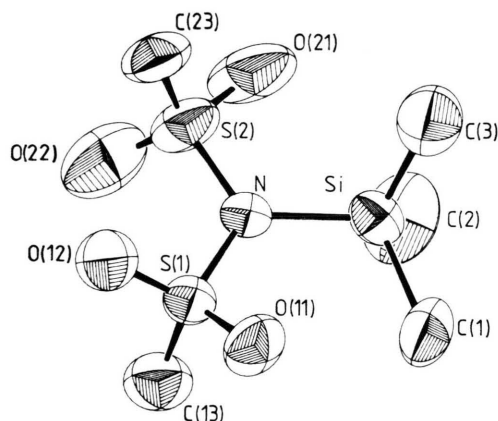


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**.

O(12) bzw. O(11)' und O(12)' mit Torsionswinkeln von *ca.* 28° auf der gleichen Seite der Ebene. Die Mittelwerte der Bindungslängen für beide Moleküle betragen Si–N 185,1, S–N 165,7, S–O 141,6, Si–C 185,1, S–C 174,3 pm (Tab. I). Die Geometrie der

C(1)–Si	187,2(12)	C(2)–Si	186,8(15)
C(3)–Si	180,2(16)	N–Si	186,1(7)
S(1)–N	165,0(6)	S(2)–N	163,9(7)
O(11)–S(1)	140,8(7)	O(12)–S(1)	142,1(7)
C(13)–S(1)	172,8(14)	O(21)–S(2)	143,0(9)
O(22)–S(2)	138,7(13)	C(23)–S(2)	171,9(17)
C(1)'–Si'	183,4(11)	C(2)'–Si'	185,8(13)
C(3)'–Si'	187,4(10)	N'–Si'	184,1(6)
S(1)'–N'	166,7(7)	S(2)'–N'	167,0(7)
O(11)'–S(1)'	140,9(7)	O(12)'–S(1)'	142,7(6)
C(13)'–S(1)'	174,7(10)	O(21)'–S(2)'	143,0(7)
O(22)'–S(2)'	141,8(7)	C(23)'–S(2)'	177,8(13)
C(2)–Si–C(1)	105,4(7)	C(3)–Si–C(1)	109,4(7)
C(3)–Si–C(2)	114,2(7)	N–Si–C(1)	109,4(4)
N–Si–C(2)	110,4(5)	N–Si–C(3)	108,0(5)
S(1)–N–Si	122,7(4)	S(2)–N–Si	118,3(4)
S(2)–N–S(1)	119,0(4)	O(11)–S(1)–N	108,4(4)
O(12)–S(1)–N	107,9(4)	O(12)–S(1)–O(11)	117,4(5)
C(13)–S(1)–N	105,8(5)	C(13)–S(1)–O(11)	107,1(5)
C(13)–S(1)–O(12)	109,7(6)	O(21)–S(2)–N	104,1(4)
O(22)–S(2)–N	107,8(5)	O(22)–S(2)–O(21)	119,3(7)
C(23)–S(2)–N	106,5(5)	C(23)–S(2)–O(21)	108,1(6)
C(23)–S(2)–O(22)	110,2(7)	C(2)'–Si'–C(1)'	109,3(5)
C(3)'–Si'–C(1)'	108,3(5)	C(3)'–Si'–C(2)'	113,2(6)
N'–Si'–C(1)'	109,8(4)	N'–Si'–C(2)'	107,8(4)
N'–Si'–C(3)'	108,4(4)	S(1)'–N'–Si'	125,2(4)
S(2)'–N'–Si'	117,5(4)	S(2)'–N'–S(1)'	117,1(4)
O(11)'–S(1)'–N'	107,5(4)	O(12)'–S(1)'–N'	108,1(4)
O(12)'–S(1)'–O(11)'	117,3(4)	C(13)'–S(1)'–N'	104,3(4)
C(13)'–S(1)'–O(11)'	109,9(5)	C(13)'–S(1)'–O(12)'	108,9(4)
O(21)'–S(2)'–N'	110,5(4)	O(22)'–S(2)'–N'	105,2(4)
O(22)'–S(2)'–O(21)'	118,1(4)	C(23)'–S(2)'–N'	106,3(5)
C(23)'–S(2)'–O(21)'	109,4(5)	C(23)'–S(2)'–O(22)'	106,7(5)

Tab. I. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1a**.

Schwefel- und Siliciumatome weicht in der erwarteten Richtung von der Tetraedergeometrie ab. So sind die O=S=O-Winkel auf 119,3 bzw. 117,3°, die C(2)–Si–C(3)-Winkel aus sterischen Gründen auf 114,2 bzw. 113,2° aufgeweitet.

Die Struktur der entsprechenden Methylverbindung **1b** ähnelt weitgehend der des Trimethylsilyl-derivates (Abb. 2 und Tab. II). Auch hier ist das Stickstoffatom fast planar koordiniert (Abstand von der CS₂-Ebene 4,7 pm), wobei der Winkel zwischen den beiden Stickstoff-Schwefel-Bindungen im Mittel um 1,5° auf 120,5° aufgeweitet ist. Auch die Verzerrungen der Methansulfonylgruppen sind denen in Verbindung **1a** sehr ähnlich (Aufweitung der O=S=O-Winkel auf 119,5 bzw. 118,9°). Die Bindungslängen liegen in den für sie typischen Bereichen (Mittelwerte: C–N 147,9, S–N 166,3 pm, S–O 141,6, S–C 174,9 pm).

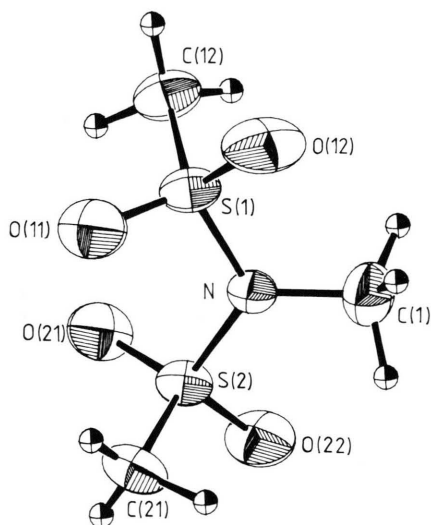


Abb. 2. Molekülstruktur von **1b**.

Der interessanteste Befund der Strukturbestimmung ist die Si–N-Bindungslänge in **1a**. Der Wert von 185,1 pm ist unserer Kenntnis nach der längste bisher publizierte Wert für eine Si–N-Bindung in vergleichbaren Verbindungen. Er fällt in den Bereich der Si–N-Bindungslängen von Molekülen, in denen das Stickstoffatom zusätzlich noch an ein Übergangsmetallatom gebunden ist [8, 9] oder vierbindig vorliegt [10] (bisher sind 5 Bindungen über 185 pm bekannt). Zwar sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen den drei Substituenten am Stickstoff in Verbindung **1a** relativ stark (teilweise liegen die Abstände zwischen den Methyl-Wasserstoffatomen und den Sulfonyl-Sauerstoffatomen bei ca. 230 pm), der Vergleich der S–N-Bindungsabstände zwischen der Methyl- und der Trimethylsilylverbindung bzw. dem unsubstituierten Dimesylamin [11] zeigt aber, daß diese erwartungsgemäß praktisch keine Auswirkungen auf die Bindungslängen haben. Eine mögliche Erklärung für den extrem hohen Wert der Si–N-Bindungslänge in **1a** besteht darin, daß das *p*-Orbital am Stickstoff zu π -Wechselwirkungen mit dem Siliciumatom nicht mehr zur Verfügung steht, weil es solche Wechselwirkungen bevorzugt mit den Sulfonyl-Schwefelatomen eingeht. Der Vergleich der S–N-Bindungslängen von ca. 164 pm mit der nach Schomaker-Stevenson korrigierten Summe der kovalenten Radien von 174 pm stützt diese Annahme.

3. Röntgenstrukturanalyse

1a wurde nach [12], **1b** nach [13] dargestellt. Einkristalle beider Substanzen wurden durch Sublimation bei 40 °C/0,13 hPa erhalten.

1a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/m mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffrakto-

C(1)–N	147,9(5)	S(1)–N	166,4(4)
S(2)–N	166,1(3)	O(11)–S(1)	141,3(3)
O(12)–S(1)	141,9(3)	C(12)–S(1)	175,6(4)
O(21)–S(2)	141,8(3)	O(22)–S(2)	141,4(3)
C(21)–S(2)	174,2(4)		
S(1)–N–C(1)	119,3(3)	S(2)–N–C(1)	120,0(3)
S(2)–N–S(1)	120,5(2)	O(11)–S(1)–N	107,1(2)
O(12)–S(1)–N	105,9(2)	O(12)–S(1)–O(11)	119,5(2)
C(12)–S(1)–N	106,2(2)	C(12)–S(1)–O(11)	109,3(2)
C(12)–S(1)–O(12)	108,1(3)	O(21)–S(2)–N	108,1(2)
O(22)–S(2)–N	105,5(2)	O(22)–S(2)–O(21)	118,9(2)
C(21)–S(2)–N	105,2(2)	C(21)–S(2)–O(21)	109,7(2)
C(21)–S(2)–O(22)	108,5(2)		

Tab. II. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1b**.

metrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 780,6(2)$, $b = 1199,1(2)$, $c = 1263,8(2)$ pm, $\beta = 91,39(3)^\circ$, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1,378$ g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ P2₁) unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,069$ pm) im $\theta-2\theta$ -Betrieb ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2,93 und 29,30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 0,478$ mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1753 der gemessenen 2196 Reflexe mit $F \geq 1,25 \sigma(F)$ verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffpositionen wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0,063$ ($R_w = 0,064$). Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1,0%. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von $0,34 \cdot 10^6$ e/pm.

1b kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbca mit den aus 15 Reflexen ($\pm hkl$) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 659,27(3)$, $b = 1796,21(8)$, $c = 1322,09(7)$ pm, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1,588$ g/cm³. Die Beugungsintensitäten wurden unter Verwendung von monochromatischer Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 154,178$ pm, $3^\circ \leq 2\theta \leq 135^\circ$), sonst aber unter gleichen Bedingungen wie bei **1a**, gemessen.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 5,710$ mm⁻¹) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 1034 der gemessenen 1206 Reflexe mit $F \geq 1,25 \sigma(F)$ verwendet. Die Strukturlösung erfolgte analog zu **1a**. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0,052$ ($R_w = 0,059$). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für die größten Elektronendichtemaxima Werte von $0,29 \cdot 10^6$ e/pm. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76 [14] verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren [15] benutzt.

Die Bindungsparameter sind in den Tabellen I und II, die Atomkoordinaten in den Tabellen III und IV mit den in den Abbildungen verwendeten Numerierungsschemata wiedergegeben.

Tab. III. Lageparameter der Atome von **1a**.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
SI	-0,3846(3)	0,0000(0)	0,1224(2)	0,064(1)
C(1)	-0,4293(14)	-0,0195(16)	0,2661(9)	0,112(4)
C(2)	-0,4908(17)	0,1343(13)	0,0844(13)	0,124(5)
C(3)	-0,4621(18)	-0,1193(14)	0,0488(12)	0,116(4)
N	-0,1490(8)	0,0097(7)	0,1048(5)	0,060(2)
S(1)	-0,0092(3)	-0,0043(2)	0,2040(2)	0,060(0)
O(11)	-0,0833(8)	-0,0711(7)	0,2823(5)	0,084(2)
O(12)	0,1479(8)	-0,0414(7)	0,1616(5)	0,092(2)
C(13)	0,0172(17)	0,1275(12)	0,2571(9)	0,092(3)
S(2)	-0,0791(4)	0,0364(3)	-0,0138(2)	0,086(1)
O(21)	-0,2311(12)	0,0596(11)	-0,0753(6)	0,132(3)
O(22)	0,0469(15)	0,1176(11)	-0,0040(8)	0,134(3)
C(23)	0,0074(16)	-0,0858(15)	-0,0595(9)	0,108(4)
SI'	-0,5892(3)	0,0049(3)	-0,3603(2)	0,054(1)
C(1)'	-0,6362(12)	-0,1351(9)	-0,3103(9)	0,068(2)
C(2)'	-0,6627(14)	0,1105(11)	-0,2639(10)	0,083(3)
C(3)'	-0,6939(12)	0,0199(12)	-0,4946(7)	0,078(3)
N'	-0,3564(7)	0,0218(6)	-0,3737(5)	0,050(2)
S(1)'	-0,2115(3)	-0,0792(2)	-0,3571(2)	0,052(0)
O(11)'	-0,2779(8)	-0,1566(6)	-0,2847(5)	0,077(2)
O(12)'	-0,0508(7)	-0,0286(7)	-0,3300(5)	0,076(2)
C(13)'	-0,1980(13)	-0,1404(9)	-0,4820(8)	0,067(2)
S(2)'	-0,2858(3)	0,1453(2)	-0,4156(2)	0,057(0)
O(21)'	-0,1615(8)	0,1305(7)	-0,4957(6)	0,080(2)
O(22)'	-0,4355(8)	0,2074(6)	-0,4415(6)	0,081(2)
C(23)'	-0,1877(15)	0,2112(11)	-0,3036(11)	0,088(3)

Tab. IV. Lageparameter der Atome von **1b**.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
N	0,4150(4)	0,3789(2)	0,0046(3)	0,040(1)
C(1)	0,6385(7)	0,3797(3)	0,0140(5)	0,059(1)
S(1)	0,3092(2)	0,4012(1)	-0,1056(1)	0,043(0)
O(11)	0,1180(6)	0,4330(2)	-0,0841(3)	0,071(1)
O(12)	0,4564(6)	0,4437(2)	-0,1585(3)	0,080(1)
C(12)	0,2742(8)	0,3170(2)	-0,1709(4)	0,058(1)
S(2)	0,2734(1)	0,3485(0)	0,0998(1)	0,039(0)
O(21)	0,1160(5)	0,3037(2)	0,0593(3)	0,062(1)
O(22)	0,4108(5)	0,3163(2)	0,1694(3)	0,065(1)
C(21)	0,1704(8)	0,4282(3)	0,1544(4)	0,053(1)

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung.

- [1] VII. Mitt.: A. Blaschette, E. Wieland, D. Schomburg und M. Adelheim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **533**, 7 (1986).
- [2] V. Schomaker und D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37 (1941).
- [3] B. Beagley und A. R. Conrad, *Trans. Farad. Soc.* **66**, 2740 (1970).
- [4] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett und I. A. Ellis, *Chem. Commun.* **1968**, 909.
- [5] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers und D. G. Watson, *Acta Crystallogr.* **B35**, 2331 (1979).
- [6] G. Klebe, J. W. Bats und H. Fuess, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5202 (1984).
- [7] J. A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **110**, 1887 (1977).
- [8] Für einen fehlgeordneten Molekülteil in catena-Di- μ -chloro-bis- μ -(trimethylsilylamino)-di[chlorotitan(IV)] werden Si-N-Bindungslängen von 186(4) und 178(3) pm angegeben. Der große Unterschied zwischen äquivalenten Bindungsparametern (Mittelwert 182 pm) sowie die sehr hohe Standardabweichung lassen den erstgenannten Wert jedoch als nicht besonders zuverlässig erscheinen. Vgl. N. W. Alcock, M. Pierce-Butler und G. R. Wiley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 707.
- [9] Vgl. Koordination von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{PR}_3$ an Rhenium: Si-N-Mittelwert bei 186 pm, Standardabweichung 3 pm; O. J. Scherer, J. Kerth und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 510 (1983).
- [10] Vgl. z.B. die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{py}]^+\text{X}^-$ (X = Br, I); K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel und G. Klebe, *Angew. Chem.* **95**, 739 (1983).
- [11] R. Attig und D. Mootz, *Acta Crystallogr.* **B31**, 1212 (1975).
- [12] A. Blaschette und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 104 (1970).
- [13] A. Blaschette, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1485 (1969).
- [14] G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- [15] D. T. Cromer und J. T. Waber, in *International Tables for Crystallography*, Bd. IV, S. 99ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham 1974.