NOTIZEN

Polysulfonylamine, XIX [1]**Kristallstruktur von (1-Acetyl-4-dimethylaminopyridinium)-dimesylamid bei -90°C**

Polysulfonylamine, XIX [1]

Crystal Structure of 1-Acetyl-4-dimethylaminopyridinium Dimesylamide at -90°C Peter G. Jones*, Karin Linoh und
Armand Blaschette*Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-3300 BraunschweigZ. Naturforsch. **45b**, 267–270 (1990);
eingegangen am 28. September 1989Pyridinium, Dimesylamide, Polysulfonylamine,
X-Ray

The crystal structure of the title compound was determined at -90°C . It crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 772.3(2)$, $b = 1071.2(3)$, $c = 1090.4(4)$ pm, $\alpha = 62.65(2)$, $\beta = 82.71(2)$, $\gamma = 71.42(2)^\circ$ and $Z = 2$. The final R value was 0.031 for 2368 unique observed reflections. The presence of ion pairs in the solid state is observed, with short contacts of 290 pm between the pyridinium nitrogen and an oxygen of the anion. An analysis of the bond lengths suggests that the resonance form with a double bond to the nitrogen of the dimethylamino group and two localized double bonds in the ring, makes a larger contribution to the overall structure than in several similar pyridinium systems; the carbonyl moiety can however be regarded as containing a pure double bond.

4-Dialkylaminopyridine sind etwa 10^4 -fach wirksamere Acylierungskatalysatoren als die Stammsubstanz [2]. Ihr außerordentlicher katalytischer Effekt beruht u. a. darauf, daß sie auch in unpolaren Lösemitteln mit den Acylierungsreagenzien hohe Konzentrationen an N-Acylpyridinium-Salzen bilden, und daß diese Salze als locker gebundene reaktive Ionenpaare vorliegen. Die große Bildungstendenz der Salze wird auf den Energiegewinn durch die Mesomeriestabilisierung der 1-Acyl-4-dialkylaminopyridinium-Ionen zurückgeführt (NMR-Evidenz [2]):

Im Anschluß an unsere Untersuchungen zur Synthese und massenspektrometrischen Charakterisierung (FD-MS, SIMS, FAB-MS) von N-Acylonion-Salzen des Typs $[\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{B}]^+ \text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ [3] ist es uns jetzt gelungen, geeignete Einkristalle der Titelverbindung zu präparieren, die Bindungsparameter des 1-Acetyl-4-dimethylaminopyridinium-Kations röntgenstrukturanalytisch zu ermitteln und so Informationen über das relative Gewicht der Grenzstrukturen A, B, C im Festkörper zu erhalten.

Experimentelles

Einkristalle der nach [3] hergestellten Verbindung wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether unter trockenem Stickstoff erhalten. Die farblosen Kristalle fielen in zwei Formen an: Tafeln und längliche Prismen. Die Tafeln erwiesen sich als Zwillinge, so daß für die Kristallstrukturanalyse nur die wesentlich selteneren Prismen in Frage kamen. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurden die Kristalle unter Inertöl optisch untersucht und anschließend zur Strukturbestimmung am Ende eines Glasfadens montiert, der schnell auf das Diffraktometer in den Kaltgasstrom eines LT 2-Tiefemperaturgeräts gebracht wurde.

Kristalldaten: $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$, $M_r = 337.41$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 772.3(2)$, $b = 1071.2(3)$, $c = 1090.4(4)$ pm, $\alpha = 62.65(2)$, $\beta = 82.71(2)$, $\gamma = 71.42(2)^\circ$, $U = 0.7592 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.48 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}-K_\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, $\mu = 0.4 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 356$, $T = -90^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein Kristall $0.85 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$ wurde, wie oben beschrieben, auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer montiert. Im 2θ -Bereich $6-50^\circ$ wurden 3176 Reflexe gemessen. Nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 2675 unabhängige ($R_{\text{int}} 0.015$), von denen 2368 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem XS/XLS, geschrieben

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones oder Prof. Dr. A. Blaschette.

von G. M. Sheldrick). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 43 Reflexen im 2 θ -Bereich 20–23° verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop bis zu einem R -Wert von 0,031 ($R_w = 0,034$) verfeinert. Methylgruppen wurden als starre Gruppen (C–H = 96 pm, H–C–H = 109,5°), sonstige H-Atome anhand eines Riding-Modells in der Verfeinerung berücksichtigt. Gewichts-schema $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00017 F^2$; 205 Parameter; $S = 2,15$; max. $\Delta/\sigma = 0,002$; max. $\Delta\rho = 0,28 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Die Atomkoordinaten werden in Tab. I, Bindungslängen und -winkel in Tab. II und III zusammengestellt. Weitere kristallographische Da-

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2).

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
C(1)	7152(3)	5204(2)	4874(2)	248(8)
C(2)	7794(3)	4135(2)	4456(2)	253(8)
C(3)	9044(3)	4296(2)	3348(2)	225(8)
C(4)	9542(3)	5627(2)	2743(2)	232(8)
C(5)	8821(2)	6665(2)	3189(2)	213(7)
C(6)	6750(3)	7613(2)	4709(2)	252(8)
C(7)	7152(3)	9043(2)	3932(2)	314(9)
C(8)	11055(3)	3331(3)	1843(2)	361(10)
C(9)	9027(3)	1958(2)	3476(2)	369(10)
N(1)	7622(2)	6485(2)	4255(2)	208(6)
N(2)	9697(2)	3254(2)	2921(2)	279(7)
O(1)	5759(2)	7327(2)	5678(2)	398(7)
S(1)	3289,3(6)	7218,0(5)	308,4(4)	208(2)
S(2)	2694,2(6)	8828,7(5)	1807,5(4)	205(2)
O(2)	4030(2)	8265(2)	– 831(1)	325(6)
O(3)	2192(2)	6558(2)	– 50(1)	322(7)
O(4)	1373(2)	9060(1)	2807(1)	315(6)
O(5)	4578(2)	8200(2)	2294(1)	310(6)
N(3)	2061(2)	7862(2)	1297(2)	222(7)
C(10)	5176(3)	5777(2)	1296(2)	315(9)
C(11)	2493(3)	10562(2)	390(2)	263(8)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. II. Bindungsabstände (pm).

C(1)–C(2)	135,2(3)	C(1)–N(1)	136,8(3)
C(2)–C(3)	142,8(3)	C(3)–C(4)	142,8(3)
C(3)–N(2)	133,3(3)	C(4)–C(5)	134,7(3)
C(5)–N(1)	137,2(2)	C(6)–C(7)	148,5(3)
C(6)–N(1)	145,1(3)	C(6)–O(1)	120,1(2)
C(8)–N(2)	146,4(3)	C(9)–N(2)	147,3(3)
S(1)–O(2)	144,1(1)	S(1)–O(3)	144,6(2)
S(1)–N(3)	159,5(2)	S(1)–C(10)	176,1(2)
S(2)–O(4)	144,8(2)	S(2)–O(5)	144,7(1)
S(2)–N(3)	159,5(2)	S(2)–C(11)	176,1(2)

Tab. III. Bindungswinkel (°).

C(2)–C(1)–N(1)	122,5(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120,3(2)
C(2)–C(3)–C(4)	115,9(2)	C(2)–C(3)–N(2)	121,3(2)
C(4)–C(3)–N(2)	122,7(2)	C(3)–C(4)–C(5)	120,8(2)
C(4)–C(5)–N(1)	122,2(2)	C(7)–C(6)–N(1)	117,2(2)
C(7)–C(6)–O(1)	124,9(2)	N(1)–C(6)–O(1)	118,0(2)
C(1)–N(1)–C(5)	118,2(2)	C(1)–N(1)–C(6)	118,3(2)
C(5)–N(1)–C(6)	123,4(2)	C(3)–N(2)–C(8)	123,4(2)
C(3)–N(2)–C(9)	121,4(2)	C(8)–N(2)–C(9)	115,1(2)
O(2)–S(1)–O(3)	116,1(1)	O(2)–S(1)–N(3)	113,9(1)
O(3)–S(1)–N(3)	105,6(1)	O(2)–S(1)–C(10)	106,3(1)
O(3)–S(1)–C(10)	106,8(1)	N(3)–S(1)–C(10)	107,7(1)
O(4)–S(2)–O(5)	114,9(1)	O(4)–S(2)–N(3)	106,2(1)
O(5)–S(2)–N(3)	113,0(1)	O(4)–S(2)–C(11)	107,1(1)
O(5)–S(2)–C(11)	107,5(1)	N(3)–S(2)–C(11)	107,8(1)
S(1)–N(3)–S(2)	121,6(1)		

ten (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturaktoren) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt, und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 54 129 angefordert werden.

Diskussion

Die Titelverbindung kann auch im Kristall als Ionenpaar aufgefaßt werden; ein kurzer Kontakt $[\text{N1} \cdots \text{O5} = 290 \text{ pm}]$ wird zwischen Anion und Kation beobachtet (Abb. 1 und 2).

Im Kation sind der Ring sowie dessen Substituenten planar (mittlere Abweichungen aus den Ebenen N1, C6, C7, O1; N2, C3, C8, C9; N1, C1–C5 jeweils $< 1 \text{ pm}$). Die Diederwinkel zur Ringebeine betragen 5,2° für die Dimethylamino-

Abb. 1. Die Struktur der Titelverbindung im Kristall. Thermalellipsoide entsprechen 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich.

Abb. 2. Stereographisches Packungsbild der Titelverbindung etwa senkrecht zu [100]. H-Atome sind der Klarheit wegen weggelassen. Die kurzen N1–O5-Kontakte (s. Text) sind als gestrichelte Linien dargestellt.

sowie $5,6^\circ$ (in der entgegengesetzten Richtung) für die Acetylgruppe.

Es liegt nahe, die relativen Beiträge der Grenzstrukturen A–C durch eine Analyse der Bindungslängen abzuschätzen. Hierzu legen wir die Strukturen von 4-Dimethylaminopyridiniumchlorid-Dihydrat [4], 4-Dimethylaminopyridin-N-oxid-Hydrat [5], 4-Dimethylaminopyridin [6] und 4-Aminopyridin [7] sowie Standardbindungen [8] zugrunde. Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, daß Tieftemperaturstrukturen wegen geringerer Librationseffekte systematisch etwas längere Bindungen aufweisen.

In der Acetylgruppe kann die C6–O1-Bindung mit 120,1 pm als reine Doppelbindung interpretiert werden. Die Bindung C6–C7 liegt mit 148,5 pm im erwarteten Bereich für C(sp^2)–C(sp^3)-Bindungen. N1–C6 (145,1 pm) ist für eine C(sp^2)–N(Amid)-Bindung sogar etwas lang. Damit muß der Beitrag von Grenzstruktur C gering sein.

Im Ring stimmen die chemisch äquivalenten Bindungslängen miteinander gut überein; es werden daher Mittelwerte diskutiert. N1–C1 und N1–C5 (137,0 pm) sind etwas länger als die Standardwerte für C(sp^2)–N(sp^2) sowie aromatisches C–N (135,5

bzw. 134 pm); die entsprechenden Bindungen in den Vergleichsverbindungen [4–7] liegen in den Mittelwerten alle unter 135 pm, obwohl einzelne Werte bis 135,9 pm beobachtet wurden. C1–C2 und C4–C5 (135,0 pm) entsprechen genau dem Standardwert für formale C(sp^2)–C(sp^2)-Bindungen in Heterocyclen; die Werte in Lit. [4–7] liegen im Bereich 135,0–137,8 pm. C2–C3 und C3–C4 (142,8 pm) entsprechen dem Standardwert für formale C–C-Einfachbindungen in Heterocyclen wie Pyrazol, sind jedoch etwas länger als in Lit. [4–7] (140,4–141,5 pm). Schließlich ist C3–N2 (133,3 pm) kürzer als in Lit. [4–7] (133,9–136,7 pm). Zusammenfassend ist also Grenzformel B wichtiger als bei den Vergleichsverbindungen, wobei das entsprechende freie Elektronenpaar an N1 wegen dessen Planarität ein reines *p*-Orbital besetzen müßte.

Die Struktur des Anions weist keine Besonderheiten auf. Der große S–N–S-Winkel ($121,6^\circ$) sowie die kurzen S–N-Abstände (159,5 pm) sind bereits bei anderen Strukturen desselben Anions beobachtet und diskutiert worden [1 a, 9].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] a) XVIII. Mitt. (ohne Reihentitel): H. Preut, R. Rüther, F. Huber und A. Blaschette, Acta Crystallogr. **C45**, 1006 (1989);
b) XVII. Mitt.: D. Schomburg, A. Blaschette und E. Schulte-Körne, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, Angew. Chem. **90**, 602 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [3] A. Blaschette, K. Linoh, F. Safari und H.-M. Schiebel, Z. Naturforsch. **43b**, 1639 (1988).
- [4] M. Chao, E. Schempp und R. D. Rosenstein, Acta Crystallogr. **B33**, 1820 (1977).
- [5] H. Nakai, T. Saito und M. Yamakawa, Acta Crystallogr. **C44**, 533 (1988).
- [6] U. Ohms und H. Guth, Z. Kristallogr. **166**, 213 (1984).
- [7] M. Chao und E. Schempp, Acta Crystallogr. **B33**, 1557 (1977).
- [8] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1987**, S 1.
- [9] A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem. **75**, 571 (1989).