Polysulfonylamine, XLIV [1]

Synthese von $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2]$ und Kristallstruktur bei -95°C

Polysulfonylamine, XLIV [1]

Synthesis of $[\text{Na}(15\text{-Crown-5})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2]$ and Crystal Structure at -95°C

Armand Blaschette*, Karl-Heinz Nagel und Peter G. Jones*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Hagenring 30, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **48b**, 893–897 (1993); eingegangen am 5. Februar 1993

Polysulfonylamine, (15-Crown-5)sodium Dimesylamide, Synthesis, Crystal Structure

The complex $[\text{Na}(15\text{-crown-5})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2]$ crystallizes at -25°C from a methanol solution containing equimolar amounts of $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ and 15-crown-5. Its crystallographic data at -95°C are: monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$, $a = 852.1(5)$, $b = 2731.9(12)$, $c = 909.2(4)$ pm, $\beta = 115.53(4)^\circ$, $V = 1.910 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.445 \text{ Mg m}^{-3}$. The structure in the solid state consists of ion pairs. The sodium cation is coordinated to the five oxygen atoms of the crown ether, one oxygen atom of the anion, and to the nitrogen atom of the anion. The bond distances are $\text{Na}-\text{O}(\text{crown})$ 238.7–247.2, $\text{Na}-\text{O}(\text{sulfonyl})$ 234.9, $\text{Na}-\text{N}$ 275.8 pm. The sodium ion lies 78 pm out of the plane of the crown ether oxygen atoms. The conformation of the coronand is described.

1. Einleitung

Die Stöchiometrien und die Festkörperstrukturen von Alkali- und Erdalkalimetall-Kronenether-Komplexen werden im wesentlichen durch das Zusammenspiel der folgenden Faktoren bestimmt [2]: 1. Die Ladungsdichte des Kations; 2. die Natur des Coronanden (Anzahl der Donoratome, Flexibilität des Rings); 3. die Natur des Gegenions (Ladungsverteilung, Anzahl und Art potentieller Donoratome); 4. die eventuelle Gegenwart eines ungeladenen Koliganden, z. B. eines Solvensmoleküls, im Kristallgitter.

Im Rahmen von Untersuchungen über das Koordinationschemische Verhalten des potentiell ein- bis fünfzähligen Dimesylamid-Liganden $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ haben wir die Alkalimetall-Kronenether-Komplexe

$[\text{Li}(12\text{-Krone-4})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 0,67 \text{ CH}_3\text{CN}$,

$[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2]$ und

$[\text{K}(18\text{-Krone-6})][\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ erhalten und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Da uns an erster Stelle die Wechselwirkung des Disulfonylamid-Anions mit den Kronenether-komplexierten Kationen interessierte, wählten wir vorerst solche

Coronanden, die keine ankondensierten Ringssysteme aufweisen und eine optimale Anpassung ihrer Ringgröße an den Ionendurchmesser des jeweiligen Kations gewährleisten.

Im folgenden wird der Natriumkomplex beschrieben. In den anderen beiden Fällen, über die wir demnächst berichten, sind Solvensmoleküle im Kristallgitter vorhanden, aber nicht an der Koordination des Metallkations beteiligt. Bislang ist uns die Züchtung solvensfreier Einkristalle dieser Verbindungen nicht gelungen.

2. Darstellung

Der Komplex entsteht aus kristallwasserfreiem Natriumdimesylamid und der äquimolaren Menge 15-Krone-5 in methanolischer Lösung und kristallisiert bei -25°C aus Methanol in Form farbloser, bei 111°C schmelzender Prismen.

3. Festkörperstruktur

Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NNaO}_9\text{S}_2$, $M = 415,4 \text{ g mol}^{-1}$, farbloses Prisma *ca.* $1,0 \times 0,9 \times 0,8 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 852,1(5)$, $b = 2731,9(12)$, $c = 909,2(4) \text{ pm}$, $\beta = 115,53(4)^\circ$, $V = 1,910 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1,445 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 0,35 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 880$, $T = 178 \text{ K}$.

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

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in den Tab. I–III wiedergegeben*. Die Verbindung bildet das in Abb. 1 dargestellte Ionenpaar, das durch bindende Wechselwirkungen des Natriumions mit einem Sauerstoffatom und dem Stickstoffatom des Anions zustandekommt. Abb. 2 vermittelt einen Eindruck von der Kristallpackung.

Das Natriumion (Tab. II) ist von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenethers in verzerrt pentagonaler Anordnung umgeben. Die O–Na–O-Bindungswinkel benachbarter O-Ringatome sind mit Werten von 67,9 bis 71,1° durchweg kleiner als der Idealwert von 72,0° für eine koplanar-pentagonale NaO₅-Anordnung. Infolge der bindenden Kation–Anion-Wechselwirkungen ist das Natrium um 78 pm aus der besten Ebene der O-Ringatome (s. unten) in Richtung auf das Anion herausgerückt. Der Na–O(6)-Abstand zum Anion ist

* Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 57185 angefordert werden.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$).

Atom	x	y	z	U _{eq} *
Na	34299(9)	12582(2)	43865(8)	25(1)
O(1)	65174(16)	11303(4)	51114(15)	29(1)
O(2)	45359(16)	5390(4)	61499(15)	28(1)
O(3)	16111(17)	10489(5)	58040(15)	31(1)
O(4)	29908(16)	19784(4)	56485(15)	27(1)
O(5)	47060(15)	19493(4)	36666(15)	28(1)
C(1)	68084(25)	6159(7)	53314(27)	36(1)
C(2)	63579(25)	4629(7)	66772(27)	37(1)
C(3)	40288(28)	5281(7)	74489(23)	35(1)
C(4)	20985(26)	6048(7)	67168(25)	35(1)
C(5)	15237(29)	14601(7)	67385(25)	37(1)
C(6)	13785(25)	19116(7)	57632(24)	32(1)
C(7)	29401(24)	23835(7)	46446(22)	30(1)
C(8)	45875(23)	23926(6)	44412(23)	29(1)
C(9)	63980(25)	18638(7)	37333(25)	33(1)
C(10)	66563(26)	13213(7)	37168(24)	32(1)
S(1)	6959(6)	8614(1)	10618(5)	23(1)
S(2)	–13793(5)	16845(2)	6317(5)	21(1)
O(6)	24970(17)	7455(5)	20919(16)	34(1)
O(7)	1500(16)	7980(4)	–6642(14)	27(1)
O(8)	–12254(17)	21291(4)	15376(15)	31(1)
O(9)	–28781(16)	13835(5)	3344(16)	33(1)
N	4242(18)	14005(5)	15735(17)	24(1)
C(11)	–5600(28)	4610(7)	16338(26)	35(1)
C(12)	–15412(27)	18559(7)	–12966(22)	31(1)

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

Na–O(1)	244,6(2)	Na–O(5)	240,6(2)
Na–O(2)	245,3(2)	Na–O(6)	234,9(2)
Na–O(3)	247,2(2)	Na–N	275,8(2)
Na–O(4)	238,7(2)		
O(1)–Na–O(2)	69,1(1)	O(3)–Na–O(6)	106,1(1)
O(2)–Na–O(3)	67,9(1)	O(4)–Na–O(6)	148,8(1)
O(3)–Na–O(4)	71,1(1)	O(5)–Na–O(6)	104,2(1)
O(4)–Na–O(5)	70,5(1)	O(1)–Na–N	137,0(1)
O(5)–Na–O(1)	68,0(1)	O(2)–Na–N	131,4(1)
O(1)–Na–O(3)	132,0(1)	O(3)–Na–N	88,6(1)
O(1)–Na–O(4)	111,2(1)	O(4)–Na–N	93,1(1)
O(2)–Na–O(4)	116,2(1)	O(5)–Na–N	89,1(1)
O(2)–Na–O(5)	135,6(1)	O(6)–Na–N	55,7(1)
O(3)–Na–O(5)	141,4(1)	Na–O–C	101,6(1)
O(1)–Na–O(6)	93,8(1)		bis 115,1(1)
O(2)–Na–O(6)	89,5(1)		
N–S(1)	159,1(2)	S(1)–O(6)	144,7(2)
N–S(2)	160,1(2)	S(1)–O(7)	144,2(2)
C(11)–S(1)	175,8(3)	S(2)–O(8)	144,2(2)
C(12)–S(2)	176,2(2)	S(2)–O(9)	144,3(2)
S(1)–N–S(2)	121,3(1)	O(6)–S(1)–O(7)	115,6(1)
N–S(1)–O(6)	105,1(1)	O(8)–S(2)–O(9)	116,3(1)
N–S(1)–O(7)	114,2(1)	O–S–C	106,4(1)
N–S(2)–O(8)	105,8(1)		bis 107,2(1)
N–S(2)–O(9)	113,1(1)	Na–O(6)–S(1)	107,6(1)
N–S(1)–C(11)	107,8(1)	Na–N–S(1)	86,9(1)
N–S(2)–C(12)	107,9(1)	Na–N–S(2)	149,1(1)

Tab. II. Koordinationspolyeder des Natriumatoms und Bindungsparameter des Dimesylamid-Liganden (Abstände in pm, Winkel in °).

W-X-Y-Z	Abstand X-Y	Winkel W-X-Y	Torsions- winkel
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	149,1(4)	107,5(2)	65,1(2)
C(1)-C(2)-O(2)-C(3)	142,9(3)	108,1(2)	-164,7(2)
C(2)-O(2)-C(3)-C(4)	142,2(3)	113,2(1)	-179,2(1)
O(2)-C(3)-C(4)-O(3)	150,0(3)	107,2(2)	-56,3(2)
C(3)-C(4)-O(3)-C(5)	142,7(2)	111,4(2)	-91,9(2)
C(4)-O(3)-C(5)-C(6)	143,0(3)	113,5(2)	168,2(2)
O(3)-C(5)-C(6)-O(4)	149,3(3)	108,0(2)	-68,2(2)
C(5)-C(6)-O(4)-C(7)	143,4(3)	108,2(2)	176,1(2)
C(6)-O(4)-C(7)-C(8)	142,3(2)	112,4(1)	-173,7(1)
O(4)-C(7)-C(8)-O(5)	149,3(3)	108,8(1)	61,0(2)
C(7)-C(8)-O(5)-C(9)	142,6(2)	108,5(1)	-166,7(1)
C(8)-O(5)-C(9)-C(10)	143,6(3)	113,6(1)	151,0(2)
O(5)-C(9)-C(10)-O(1)	149,9(3)	108,0(2)	-59,8(2)
C(9)-C(10)-O(1)-C(1)	142,2(3)	106,5(2)	-177,4(1)
C(10)-O(1)-C(1)-C(2)	142,6(2)	114,2(2)	-171,7(1)

Tab. III. Bindungsparameter des 15-Krone-5-Liganden (Abstände in pm, Winkel in °).

mit 234,9 pm kürzer als alle Na-O-Abstände zum Kronenether, die in den Grenzen 239 bis 247 pm variieren. Ferner besteht ein schwacher Na...N-Kontakt von 275,8 pm zum Stickstoffatom des Anions. Bezogen auf den konventionellen van der Waals-Radius des Stickstoffs ($r_N = 155$ pm [3]) und den effektiven Ionenradius für hexa- bzw. heptakoordiniertes Natrium ($r_{Na,6} = 116$, $r_{Na,7} = 126$ pm [4]) ist der letztere Abstand etwa 2% größer als die Summe $r_N + r_{Na,6}$ bzw. etwa 2% kleiner als die Summe $r_N + r_{Na,7}$. Aus der räumlichen Anordnung des Anions relativ zum Kation ist jedoch ersichtlich, daß dieser schwache Kontakt nicht

Abb. 1. Struktur der Titelverbindung im Kristall (ohne H-Atome). Radien sind willkürlich.

Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm der Titelverbindung mit Blickrichtung parallel zur x-Achse.

ohne Bedeutung für die Stereochemie des Ionenpaares ist. Die Koordinationszahl des Natriums wird demnach am besten mit 6+1 beschrieben. Insgesamt weist die Molekülstruktur des Komplexes eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ionenpaaren $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{MF}_5(\text{NCl})]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{Na}(15\text{-Krone-5})][\text{WF}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH})]$ auf, wo Na-O -Abstände im Bereich 237–252, Auslenkungen des Natriums aus der besten O_5 -Ebene um *ca.* 85 pm und zwei unterschiedlich lange Na-F -Wechselwirkungen (225–228 und 245–251 pm) mit *cis*-ständigen Fluoratomen des oktaedrischen Anions auftreten [5–7].

Die Bindungslängen und -winkel (Tab. II) und die Konformation des Dimesylamid-Liganden unterscheiden sich praktisch nicht von denen des diskreten, nichtkoordinierenden $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ -Anions, wie sie beispielsweise im Chlortrisopropylphosphonium-Salz [8] zu beobachten sind (vgl. hierzu auch Tab. VI in Lit. [1]). Bemerkenswert ist, daß der Ligand primär mit einem „harten“ Sauerstoffatom an das „harte“ Na^+ -Kation koordiniert, obwohl das Stickstoffatom formal das Ladungszentrum des Anions darstellt. Der $\text{Na-O}(6)$ -Abstand von 234,9 pm ähnelt denen im Anion $[\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, wo Na-O -Bindungen zwischen drei einzähnigen Triflatanionen und O_6 -hexakoordiniertem Natrium mit Abständen von 229,3, 233,6 und 235,3 pm auftreten [9]. Der $[\text{NaO}(6)\text{S}(1)\text{N}]^-$ -„Chelatring“ ist nahezu planar mit einer Innenwinkelsumme von 355,3°. Das Stickstoffatom befindet sich in verzerrt trigonal-planarer Umgebung: Seine Valenzwinkelsumme beträgt 357,3°, sein Abstand zur NaS_2 -Ebene 16 pm.

Der Coronand (Tab. III) weist die für Kronenether-Strukturen charakteristische [10] Verkürzung der C-C -Abstände (149,1–150,0, Mittelwert 149,5 pm) gegenüber dem Standardwert 153,0 pm für $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ [11] auf, während die C-O -Abstände (142,2–143,6, Mittelwert 142,8 pm) erwartungsgemäß nicht vom Standardwert 142,6 pm für $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ abweichen. Ebenfalls erwartungsgemäß [10] liegen die O-C-C -Winkel mit einer Ausnahme (s. unten) im Bereich 107–109°, die C-O-C -Winkel im Bereich 112–114°. Die maximalen Auslenkungen der Sauerstoffatome aus ihrer besten Ebene lassen mit +54 pm für $\text{O}(4)$ und –47 pm für $\text{O}(5)$ eine relativ starke Faltung des Kronenethergerüsts erkennen. Die Ringkonformation weist im Bereich der Sequenz $\text{C}(3)$ bis $\text{C}(5)$ eine Abwei-

chung vom regulären (ag^+a)-Muster auf. Diese Verzerrung ist offensichtlich erforderlich, um das $\text{O}(3)$ -Atom in einen Abstand zum Natriumion zu bringen, der nicht viel größer ist als die anderen $\text{Na-O}(\text{Ring})$ -Abstände (vgl. Tab. II). Der Torsionswinkel von nur 92° um die $\text{C}(4)\text{-O}(3)$ -Bindung führt zu einer sterischen 1,4-Abstoßung zwischen den Methylengruppen $\text{CH}_2(3)$ und $\text{CH}_2(5)$, die ihrerseits eine Aufweitung des $\text{C}(3)\text{-C}(4)\text{-O}(3)$ -Bindungswinkels auf 111,4° hervorruft. Der 1,4-Abstand $\text{C}(3)\cdots\text{C}(5)$ beträgt lediglich 320 pm, während alle anderen 1,4-Abstände $\text{C}\cdots\text{C}$ im Bereich 362–367 pm liegen. Eine sehr ähnliche Konformation des gleichen Coronanden wurde im Komplex $(15\text{-Krone-5})(\text{NaOC}_6\text{H}_5)_2$ nachgewiesen [12].

In der Kristallpackung treten mehrere Kontakte des Typs $\text{O}\cdots\text{H-C}$ mit $\text{O}\cdots\text{H} < 290$ pm auf, die möglicherweise als Wasserstoffbrücken angesehen werden können [13]. Der kürzeste ist $\text{O}(7)\cdots\text{H}(2\text{B})\text{-C}(2)$ ($-1+x, y, -1+z$) mit $\text{O}\cdots\text{H}$ 248 pm und $\text{O}\cdots\text{C}$ 322 pm.

4. Experimenteller Teil

Dimesylamin $\text{HN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ wurde auf bekannte Weise [14] hergestellt.

Natriumdimesylamid-Wasser (1/1) [15]

5,000 g (28,87 mmol) Dimesylamin werden in 50 ml entionisiertem Wasser gelöst und mit 288,7 ml 0,100 M NaOH versetzt. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingengt, der Kristallbrei durch Filtration von der restlichen Mutterlauge getrennt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,95 g (97%). Schmp. 80–82 °C.

Ber. C 11,27 H 3,78 N 6,57%,
Gef. C 11,10 H 3,75 N 6,43%.

Natriumdimesylamid

Das Monohydrat wird in der Trockenpistole über P_4O_{10} bei 80 °C und 0,01 mbar (48 h) entwässert. Schmp. 185 °C.

Ber. C 12,31 H 3,10 N 7,18%,
Gef. C 12,16 H 3,20 N 7,11%.

(15-Krone-5)natrium-dimesylamid

Zu einer Lösung von 0,97 g (5,0 mmol) $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$ in 20 ml wasserfreiem Methanol

gibt man 1,10 g (5,0 mmol) 15-Krone-5. Die Lösung wird bei Raumtemperatur und vermindertem Druck auf 10 ml eingengt und bei -25°C zur Kristallisation belassen. Ausbeute 1,60 g (77%). Schmp. 111°C .

^1H -NMR (200 MHz; $\text{CD}_3\text{CN/TMS}$): $\delta = 2,82$ (s, 6H, CH_3SO_2), 3,64 (s, 20H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{NNaO}_9\text{S}_2$ (415,46)

Ber. C 34,69 H 6,31 N 3,37 S 15,44%,

Gef. C 34,71 H 6,32 N 3,29 S 15,44%.

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung und -reduktion: Der Kristall wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Bis $2\theta_{\text{max}} 50^{\circ}$ wurden 3688 Reflexe gemessen, von denen 3369 unabhängig ($R_{\text{int}} 0,024$) und 2949

signifikant [$F > 4\sigma(F)$] waren. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels ψ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0,84–0,98). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich 20 – 23° verfeinert.

Strukturlösung und verfeinerung: Es wurde das Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“ verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen R -Wert von 0,031 (wR 0,043) verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0004 F^2$; 232 Parameter; S 1,7; max. Δ/σ 0,001; max. $\Delta\rho$ $0,18 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn A. Weinkauf für technische Assistenz bei der Röntgenstrukturanalyse.

-
- [1] XLIII. Mitt.: A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] A. V. Bajaj und N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **87**, 55 (1988).
- [3] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [4] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Ser. A* **32**, 751 (1976).
- [5] D. Fenske, K. Völz und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1125 (1988).
- [6] A. Görges, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **44b**, 117 (1989).
- [7] P. Neumann, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **577**, 185 (1989).
- [8] A. Blaschette, P. G. Jones, M. Navecke und E. Schulte-Körne, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **61**, 211 (1991).
- [9] G. H. Rawji und V. M. Lynch, *Acta Crystallogr., Ser. C* **48**, 1667 (1992).
- [10] I. Goldberg, in: S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): *Crown Ethers and Analogs*, S. 359, John Wiley & Sons, Chichester (1989).
- [11] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, S 1.
- [12] K. A. Watson, S. Fortier, M. P. Murchie und J. W. Bovenkamp, *Can. J. Chem.* **69**, 687 (1991).
- [13] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24**, 290 (1991).
- [14] B. Helferich und H. Grünert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 1131 (1940).
- [15] B. Helferich und H. Flehsig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 532 (1942).