

Fig. 2. Stereoscopic view of the structure seen along [001] drawn by PLUTO.

Table 4. Hydrogen bonds (Å, °)

| | <i>D</i> ... <i>A</i> | <i>D</i> — <i>H</i> | <i>H</i> ... <i>A</i> | <i>O</i> — <i>H</i> ... <i>A</i> |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|
| O(1)—H(11)...O(21) | 3.228 (3) | 0.90 (4) | 2.67 (4) | 122 (3) |
| O(1)—H(11)...O(21 ^b) | 2.670 (3) | 0.90 (3) | 1.83 (4) | 155 (4) |
| O(21)—H(21)...O(61 ^b) | 2.770 (3) | 1.01 (4) | 1.79 (4) | 163 (4) |
| O(61)—H(61)...O(1 ^{bb}) | 2.801 (3) | 1.00 (3) | 1.81 (4) | 171 (2) |

Symmetry code: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) 1-x, 1-y, \bar{z} ; (iii) $\frac{1}{2}$ -x, y, z- $\frac{1}{2}$.

Acta Cryst. (1986), C42, 1625-1627

Die Struktur von Trimesylhydroxylamin, (CH₃SO₂)₂NOSO₂CH₃*

VON KLAUS BRINK UND RAINER MATTES

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstraße 36, 4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 29. Mai 1985; angenommen am 28. Juli 1986)

Abstract. C₃H₉NO₇S₃, *M_r* = 267.30, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 12.81 (1), *b* = 7.550 (5), *c* = 10.251 (9) Å, β = 92.68 (7)°, *V* = 990.3 Å³, *Z* = 4, *D_m* = 1.75, *D_x* = 1.79 g cm⁻³, Mo *K*α, λ = 0.71069 Å, μ = 7.4 cm⁻¹, *F*(000) = 552, *T* = 120 K, *R* = 0.032 for 1922 independent observed reflections. The N atom is pyramidally coordinated. The N—S bond distances are 1.715 (2) and 1.753 (2) Å, respectively. Their difference can be attributed to different conformations of the CH₃SO₂ group with respect to the lone pair on the N atom.

Einleitung. Im Rahmen von Arbeiten zur Struktur und Reaktivität von Mesylhydroxylaminen (Brink & Mattes, 1986) sind wir besonders an den Strukturen vollständig mesylierter Stickstoffverbindungen interessiert, um zu prüfen, wie sich die Mesylierung auf die Koordination des Stickstoffs und auf die Länge der N—S-Bindung auswirkt. Aus diesem Grund haben wir bereits früher die Struktur von Tetramesylhydrazin

Atom O(1) is a donor to atom O(21) of the same molecule and atom O(21) of a neighbouring one; the geometry around it suggests an asymmetric bifurcated hydrogen bond. Sheets of molecules are held together by van der Waals interactions.

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System*. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BROCK, C. P. & HALLER, K. L. (1984). *J. Phys. Chem.* **88**, 3570-3574.
- DOMENICANO, A., VACIAGO, A. & COULSON, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 221-234.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1978). *PLUTO78*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- OEHLER, D., THOZET, A. & PERRIN, M. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1766-1768.
- PERRIN, R., LAMARTINE, R., VICENS, J., PERRIN, M., THOZET, A., HANTON, D. & FUGIER, R. (1986). *Nouv. J. Chim.* **10**(3), 179-190.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

aufgeklärt (Sucker, Bliefert, Brink & Mattes, 1983). Die Strukturen der vollständig sulfonierten, ionischen Derivate des Ammoniaks und Hydroxylamins sind ebenfalls bekannt: K₃[(SO₃)₃N].2H₂O (Tillack & Kennard, 1970), K₃[(SO₃)₂NOSO₃].1.5H₂O (Brown & Strydom, 1977). Die analogen mesylierten Derivate des Ammoniaks bzw. Hydroxylamins (CH₃SO₂)₃N (Blaschette & Wieland, 1983) und (CH₃SO₂)₂-NOSO₂CH₃ (Boldhaus, Bliefert, Brink & Mattes, 1981) wurden vor kurzem synthetisiert. Wir berichten hier über die Struktur von Trimesylhydroxylamin.

Experimentelles. Darstellung von Trimesylhydroxylamin nach Literaturangaben (Boldhaus, Bliefert, Brink & Mattes, 1981). Dichte mit Schwebemethode. Kristallgröße 0,3 × 0,3 × 0,5 mm. Kristall in Lindemannkapillare; Syntex *P*2₁-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo *K*α-Strahlung. Gitterkonstanten aus 15 Reflexen (22 < 2θ < 32°); empirische Absorptionskorrektur (ψ scan). 2347 Reflexe gemessen (2θ_{max}

= 54°, $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 9$, $-13 \leq l \leq 12$, davon 1922 unabhängige mit $I \geq 1,96 \sigma(I)$. 1 Standardreflex, Schwankung < 2,1%. Anwendung direkter Methoden und 'Kleinste Quadrate'-Verfeinerung (163 Parameter) mit anisotropen Temperaturfaktoren außer H-Atomen; $\sum w | \Delta F |^2$ minimalisiert. Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma(F_o^2) + 0,0004 F_o^2$. H-Atome aus Differenzsynthesen, isotrop verfeinert. $R = 0,032$; $wR = 0,04$; $S = 1,79$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,2$; $-0,40 \leq \Delta\rho \leq 0,33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Keine Extinktionskorrektur. Programme und Atomformfaktoren aus Syntex (1976) XTL/EXTL-Programmsystem.*

Diskussion. Tabelle 1 enthält die abschließenden Parameter, Tabelle 2 Bindungsabstände und -winkel. Die Struktur von Trimesylhydroxylamin (s. Fig. 1) reiht sich gut in die Strukturen der früher untersuchten Mesylhydroxylamine ein (Brink & Mattes, 1986). Auch hier ist, wie in allen neutralen und anionischen Sulfonsäurederivaten des Ammoniaks und Hydroxylamins, der N—S-Abstand im Vergleich zur Länge der N—S-Bindung von 1,7714 (3) Å in der Amidosulfonsäure (Bats, Coppens & Koetzle, 1977) stark verkürzt. Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ mit planarer Koordination des Stickstoffs und einer N—S-Bindungslänge von 1,645 (1) Å (Attig & Mootz, 1975) ist das Stickstoffatom in Trimesylhydroxylamin pyramidal koordiniert. Dies ist, wie wir bereits beim N-Mesylhydroxylamin und seinem O-Methyl-Derivat beobachtet haben (Brink & Mattes, 1986), auf den Einfluss des benachbarten Sauerstoffatoms zurückzuführen.

Es schwächt wegen seiner hohen Elektronegativität die Ausbildung von N—S- π -Bindungen. Insgesamt liegen ähnliche Verhältnisse vor wie in $\text{K}_3[(\text{SO}_3)_2\text{NOSO}_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Brown & Strydom, 1977). Die beiden N—S-Bindungen sind mit 1,753 (2) bzw. 1,715 (2) Å somit relativ lang. Sie sind infolge konformationsbedingter sterischer und elektronischer Effekte unterschiedlich lang. Auch die jeweils anliegenden Winkel unterscheiden sich. Die Konformation entlang der kürzeren Bindung S(3)—N ist wie in den Mesylhydroxylaminen $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{OH}$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{N}(\text{H})\text{OCH}_3$ (Brink & Mattes, 1986) gestaffelt, mit dem freien Elektronenpaar zwischen der SO_2 -Gruppe. Im Gegensatz dazu ist die andere CH_3SO_2 -Gruppe um ca 30° um die S(1)—N-Bindung aus der gestaffelten Stellung herausgedreht (s. Fig. 1). Die übrigen Bindungsparameter zeigen gegenüber anderen mesylierten Hydroxylaminen (Brink & Mattes, 1986), Hydrazinen (Sucker, Bliefert, Brink & Mattes, 1983; Brink &

Tabelle 1. Orts- ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturparameter (Å^2) von $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOSO}_2\text{CH}_3$

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{24} \pi^2 \sum_i \sum_k B_{ik} a_i^* a_k^* (a_i \cdot a_k).$$

| | x | y | z | $U_{\text{äq}}/U_{\text{iso}}$ |
|------|------------|-----------|-----------|--------------------------------|
| S(1) | 634,42 (3) | 275,0 (1) | 259,0 (1) | 0,0193 |
| S(2) | 882,52 (4) | 149,5 (1) | 122,8 (1) | 0,0186 |
| S(3) | 737,50 (3) | 588,5 (1) | 139,9 (1) | 0,0165 |
| O(1) | 603,1 (1) | 404,7 (2) | 349,9 (2) | 0,0248 |
| O(2) | 675,3 (1) | 110,9 (2) | 306,0 (2) | 0,0355 |
| O(3) | 832,5 (1) | 302,4 (2) | 216,3 (1) | 0,0187 |
| O(4) | 956,7 (1) | 68,4 (2) | 211,4 (2) | 0,0296 |
| O(5) | 800,6 (1) | 48,6 (2) | 62,3 (2) | 0,0309 |
| O(6) | 817,2 (1) | 612,5 (2) | 49,7 (2) | 0,0239 |
| O(7) | 631,2 (1) | 630,5 (2) | 104,5 (2) | 0,0238 |
| N | 733,0 (1) | 364,3 (2) | 165,9 (2) | 0,0173 |
| C(1) | 536,8 (2) | 245,0 (4) | 137,6 (3) | 0,0346 |
| C(2) | 776,4 (2) | 685,6 (3) | 289,0 (2) | 0,0234 |
| C(3) | 946,4 (2) | 275,4 (4) | 8,4 (3) | 0,0309 |
| H(1) | 563 (3) | 167 (5) | 84 (4) | 0,056 |
| H(2) | 484 (3) | 196 (5) | 185 (3) | 0,058 |
| H(3) | 519 (3) | 356 (5) | 105 (3) | 0,051 |
| H(4) | 844 (2) | 645 (4) | 302 (3) | 0,038 |
| H(5) | 772 (2) | 806 (4) | 268 (3) | 0,037 |
| H(6) | 732 (2) | 649 (4) | 355 (3) | 0,042 |
| H(7) | 899 (2) | 340 (4) | -41 (3) | 0,029 |
| H(8) | 975 (3) | 197 (5) | -39 (3) | 0,056 |
| H(9) | 996 (3) | 355 (5) | 62 (3) | 0,049 |

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOSO}_2\text{CH}_3$

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| N—S(1) | 1,753 (2) | S(1)—O(1) | 1,423 (2) |
| N—S(3) | 1,715 (2) | S(1)—O(2) | 1,421 (2) |
| N—O(3) | 1,430 (2) | S(2)—O(3) | 1,649 (2) |
| | | S(2)—O(4) | 1,422 (2) |
| C(1)—S(1) | 1,737 (3) | S(2)—O(5) | 1,416 (2) |
| C(2)—S(3) | 1,746 (2) | S(3)—O(6) | 1,420 (2) |
| C(3)—S(2) | 1,743 (3) | S(3)—O(7) | 1,429 (2) |
| O(1)—S(1)—O(2) | 119,3 (1) | O(3)—S(2)—O(4) | 101,3 (1) |
| O(1)—S(1)—N | 108,9 (1) | O(3)—S(2)—O(5) | 109,3 (1) |
| O(1)—S(1)—C(1) | 110,1 (1) | O(3)—S(2)—C(3) | 102,5 (1) |
| O(2)—S(1)—N | 104,9 (1) | O(4)—S(2)—O(5) | 120,5 (1) |
| O(2)—S(1)—C(1) | 111,8 (1) | O(4)—S(2)—C(3) | 110,1 (1) |
| N—S(1)—C(1) | 100,0 (1) | O(5)—S(2)—C(3) | 111,1 (1) |
| O(6)—S(3)—O(7) | 120,8 (1) | S(1)—N—S(3) | 119,7 (1) |
| O(6)—S(3)—N | 104,9 (1) | S(1)—N—O(3) | 109,3 (1) |
| O(6)—S(3)—C(2) | 109,4 (1) | S(3)—N—O(3) | 110,0 (1) |
| O(7)—S(3)—N | 102,7 (1) | | |
| O(7)—S(3)—C(2) | 111,0 (1) | N—O(3)—S(2) | 112,5 (1) |
| N—S(3)—C(2) | 106,8 (1) | | |

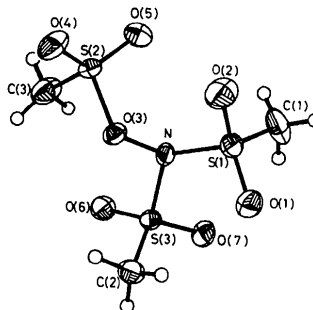


Fig. 1. Struktur von Trimesylhydroxylamin, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NOSO}_2\text{CH}_3$.

* Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43167: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) am Stickstoff in einigen Methansulfonsäure- und Sulfonsäurederivaten des Ammoniaks und Hydroxylamins

| | N—S ^a | N—O | Winkelsumme am Stickstoff |
|--|------------------|-----------|------------------------------|
| CH ₃ SO ₂ N(H)OH ^a | 1,664 (3) | 1,437 (3) | 320 (2) |
| (CH ₃ SO ₂) ₂ NOSO ₂ CH ₃ ^c | 1,734 (2) | 1,430 (2) | 339,0 (1) |
| K[SO ₂ N(H)OH] ^d | 1,69 (1) | 1,48 (2) | |
| K ₂ [SO ₂ N(H)OSO ₂] ^f | 1,704 (3) | 1,454 (4) | 304 (2) |
| K ₂ [(SO ₂) ₂ NOSO ₂].1,5H ₂ O ^e | 1,750 (2) | 1,434 (1) | 330,6 (1) |
| CH ₃ SO ₂ NH ₂ ^g | 1,61 (2) | | |
| (CH ₃ SO ₂) ₂ NH.H ₂ O ^f | 1,645 (1) | | 360 |
| K[SO ₂ NH ₂] ^f | 1,666 (6) | | 330,5 (5) |
| K ₂ [(SO ₂) ₂ NH] ^h | 1,669 (2) | | 346 (3) |
| K ₂ [(SO ₂) ₂ N].2H ₂ O ⁱ | 1,71 (2) | | 360 (1) |

Anmerkungen: (a) Mittelwerte; (b) Brink & Mattes (1986); (c) diese Arbeit; (d) Pant & Cruickshank (1966); (e) H-Atom(e) nicht lokalisiert; (f) Hall, Johnson, Kennard, Smith, Skelton & White (1980); (g) Brown & Strydom (1977); (h) Vorontsova (1966); (i) Attig & Mootz (1975); (j) Cox, Sabine, Padmanabhan, Ban, Chung & Surjadi (1967); (k) Barbier, Parent & Mairesse (1979); (l) Tillack & Kennard (1970).

Mattes, 1985) und Aminen (Vorontsova, 1966; Klug, 1968; Naumov, Garaeva & Butenko, 1979; Attig & Mootz, 1975) keine Besonderheiten.

Vergleicht man die Strukturen der Mesylhydroxylamine mit denen der Mesylamine und denen der Sulfonate des Ammoniaks und Hydroxylamins, so lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen (vgl. Tabelle 3): Wie bei den Sulfonaten des Ammoniaks und Hydroxylamins mit steigender Anzahl an Sulfonatgruppen führt auch bei den Mesylaminen und Mesylhydroxylaminen die zunehmende Substitution durch Mesylgruppen zu einer Verlängerung der N—S-Bindung und zu einer Verringerung der Pyramidalität am Stickstoffatom. Bei den Hydroxylaminderivaten geht die Verlängerung der N—S-Bindung mit einer Ver-

kürzung der N—O-Bindung konform. Sulfonate des Ammoniaks und Hydroxylamins besitzen in der Regel längere N—S-Bindungen und eine größere Pyramidalität am Stickstoffatom als analoge Mesylamine bzw. Mesylhydroxylamine.

Literatur

- ATTIG, R. & MOOTZ, D. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1212–1214.
 BARBIER, P., PARENT, Y. & MAIRESSE, G. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1308–1312.
 BATS, J. W., COPPENS, P. & KOETZLE, T. F. (1977). *Acta Cryst.* B33, 37–45.
 BLASCHETTE, A. & WIELAND, E. (1983). *Chem. Ztg.* 107, 208.
 BOLDHAUS, M., BLIEFERT, C., BRINK, K. & MATTES, R. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, 36, 1673–1674.
 BRINK, K. & MATTES, R. (1985). *Chem. Ber.* 118, 564–573.
 BRINK, K. & MATTES, R. (1986). *Acta Cryst.* C42, 319–322.
 BROWN, G. M. & STRYDOM, O. A. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1591–1594.
 COX, G. W., SABINE, T. M., PADMANABHAN, V. M., BAN, N. T., CHUNG, M. K. & SURJADI, A. J. (1967). *Acta Cryst.* 23, 578–581.
 HALL, J. R., JOHNSON, R. A., KENNARD, C. H. L., SMITH, G., SKELTON, B. W. & WHITE, A. H. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 2199–2207.
 KLUG, H. P. (1968). *Acta Cryst.* B24, 792–802.
 NAUMOV, V. A., GARAeva, R. N. & BUTENKO, G. G. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* 20, 1110–1113; *J. Struct. Chem.* 20, 946–949.
 PANT, A. K. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1966). *Acta Cryst.* 21, 819–820.
 SUCKER, R., BLIEFERT, C., BRINK, K. & MATTES, R. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 496, 75–79.
 Syntex (1976). *XTL/XTLE Structure Determination System*. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California.
 TILLACK, J. V. & KENNARD, C. H. L. (1970). *J. Chem. Soc. A*, S. 1637–1640.
 VORONTSOVA, L. G. (1966). *Zh. Strukt. Khim.* 7, 280–283; *J. Struct. Chem.* 7, 275–277.

Acta Cryst. (1986). C42, 1627–1630

The Structure of 1,2-Bis(phenylsulfonyl)-1,1a,1b,2-tetrahydrodiaziridino[1,2-a:2,1-c]-quinoxaline, an Aziridine Derivative

BY BARBARA PNIEWSKA

Department of Chemistry, Agricultural and Teachers University in Siedlce, ul.3-Maja 54, 08-110 Siedlce, Poland

AND ROMANÁ ANULEWICZ*

Department of Chemistry, University of Warsaw, ul.Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

(Received 19 February 1986; accepted 23 May 1986)

Abstract. C₂₂H₁₈N₂O₄S₂, M_r = 438.6, monoclinic, P2₁/c, a = 13.380 (2), b = 17.319 (2), c = 9.173 (2) Å, β = 101.14 (2)°, V = 2085.59 Å³, Z = 4, D_m = 1.32 (3), D_x = 1.396 g cm⁻³, Mo Kα, λ = 0.71069 Å, μ = 2.39 cm⁻¹, F(000) = 912, T = 293 K, R = 0.0513, wR = 0.0415 for 1893 observed reflections. The molecule exhibits approximate C₂ symmetry with non-equivalent deformations at sulfur and C-aziridinic atoms.

* To whom correspondence should be addressed.