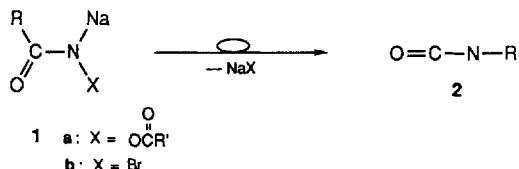


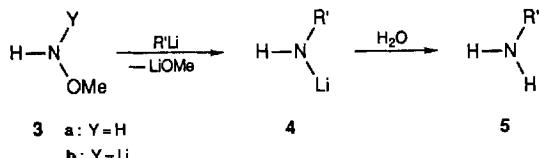
[(*N*-Lithio-*N*-mesitylsulfonyloxy-  
*tert*-butylcarbamat)<sub>2</sub> · (thf)<sub>3</sub>]:  
Struktur eines Nitrenoids im Kristall\*\*

Gernot Boche\*, Christiane Boie, Ferdinand Bosold,  
Klaus Harms und Michael Marsch

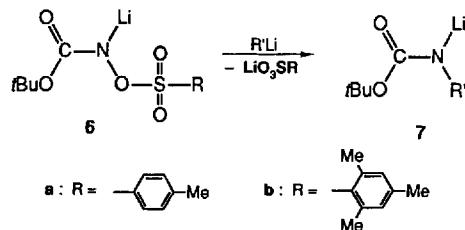
Nitrenoide **1** und ihre Umsetzungen sind seit langem bekannt. So beschrieb Lossen 1872 Verbindungen des Typs **1a**<sup>[1, 2a, b]</sup>, die – wie die 1881 von Hofmann entdeckten Verbindungen **1b**<sup>[2a, b, 3]</sup> – unter Wanderung von R an das N-Atom und  $\alpha$ -Eliminierung von NaX Isocyanate **2** ergeben.



Besonders bemerkenswert und lange unverstanden war die 1938 von Schverdina und Kotscheschkov gemachte Beobachtung, wonach nicht O-Methylhydroxylamin **3a**, sondern die N-lithiierte Spezies **3b** das *elektrophile* Agens bei der Aminierung von Organolithiumverbindungen R'Li ist: Via **4** erhält man die primären Amine **5**<sup>[4]</sup>. Auch die analog verlaufende Dimerisierung eines Nitrenoids<sup>[5]</sup> und dessen eindeutige  $\alpha$ -Eliminierung zum Nitren<sup>[6]</sup> wurden beschrieben. Was sind die strukturellen Voraussetzungen für diese Nitrenoid-Reaktionen?

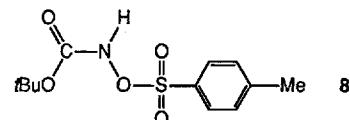


Quantenchemische Rechnungen an **3b** und seiner Umsetzung mit R'Li führten unter anderem zu dem Ergebnis<sup>[7]</sup>, daß die N-O-Bindung Li-überbrückt und gegenüber der im nicht lithiierten **3a** verlängert ist. Dies würde die vergleichsweise leichte Spaltung der N-OCH<sub>3</sub>-Bindung in **3b**<sup>[8]</sup> wie auch der N-X-Bindungen in anderen Nitrenoiden wie etwa **1a, b** verständlich machen. Genet, Mallart, Greck und Piveteau zeigten 1991<sup>[9]</sup>, daß auch Nitrenoide des Typs **6** zur elektrophilen Ami-



nierung von R'Li zu 7 geeignet sind. 7 ergibt nach Protonierung das entsprechende Boc-geschützte primäre Amin.

Im folgenden berichten wir über die Struktur von *N*-Lithium-*N*-mesitylsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamat **6b**, das als Dimer mit drei Äquivalenten THF kristallisiert, und vergleichen sie mit der ebenfalls dimeren Struktur des nicht lithiierten *N*-Toluolsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamats **8**. **6b** ist das erste kristallstruktur-analytisch charakterisierte Nitrenoid<sup>[10]</sup>.



In  $[({\bf 6b})_2(\text{thf})_3]$  (Abb. 1) sind die beiden Anionen über zwei Li-Kationen verknüpft, wobei  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li}^+\text{A}$ ) an  $\text{N}1\text{A}$  ( $\text{N}1$ ) und  $\text{O}4\text{A}$  ( $\text{O}4\text{A}$ ) gebunden ist. Eine Überbrückung etwa der Bindung zwischen  $\text{N}1$  und  $\text{O}3$  durch  $\text{Li}^+\text{A}$  wird durch den starken Donor  $\text{O}4\text{A}$  verhindert. Die Tetrakoordination der beiden Li-Zentren

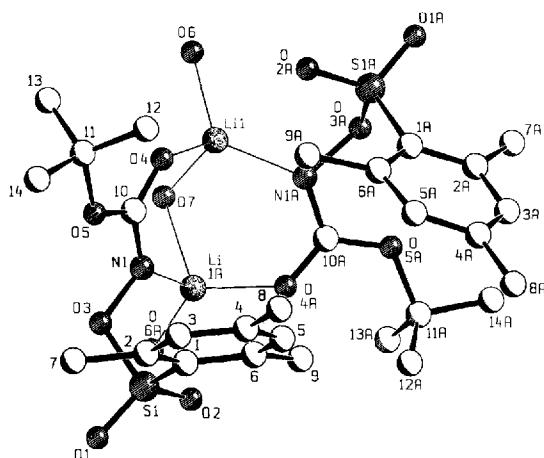


Abb. 1. Struktur von  $[(6b)_2(\text{thf})_3]$  im Kristall [11]; von den drei THF-Molekülen sind der Übersichtlichkeit wegen nur die O-Atome O<sub>6</sub>, O<sub>7</sub> und O<sub>6A</sub> abgebildet. Die C-Atome sind lediglich nummeriert. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-O3 148.5(3), C10-N1 133.1(4); C10-O4 123.9(4), C10-O5 134.7(3), N1-Li1A 201.5(6), Li1-O4 189.5(5), Li1-O6 195.9(6), Li1-O7 215.9(6); N1-C10-O4 119.3(2), O4-C10-O5 123.0(5), O5-C10-N1 117.7(3); O3-N1-C10-O5 3.9(3), O3-N1-C10-O4 -176.1(2); Li1-N1-C10-O4 -2.0(5).

wird durch je ein terminales ( $O_6$  bzw.  $O_{6A}$ ) und ein gemeinsames THF-Molekül ( $O_7$ ) – eine außergewöhnliche THF-Koordination – erreicht. Daß die Sauerstoffatome  $O_1(O_{1A})$  und  $O_2(O_{2A})$  der Sulfonyloxy-Strukturelemente nicht an Lithium gebunden sind, ist bei ihren hervorragenden Donorqualitäten erstaunlich<sup>[18]</sup>. Die Verkürzung der  $N_1\text{-}C_{10}$ -Bindung in  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$  auf 133.1(4) pm gegenüber der analogen Bindung in  $(\mathbf{8})_2$  (Abb. 2, N1-C8) mit 140.6(7) pm entspricht genauso der Erwartung wie die Verlängerung der  $C_{10}\text{-}O_4$ -Bindung auf 123.9(4) pm gegenüber 120.6(7) pm für C8-O4 in  $(\mathbf{8})_2$  (Abb. 2). C10 in  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$  und C8 in  $(\mathbf{8})_2$  sind planar koordiniert (Winkelsumme 360.0 bzw. 359.8 °). O3 in  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$  liegt nahezu in der Ebene von N1, C10, O4 und O5 (Torsionswinkel  $O_3\text{-}N_1\text{-}C_{10}\text{-}O_5$  3.9(3)°), während O3 in  $(\mathbf{8})_2$  46(2) pm aus der Ebene von N1, C8, O4 und O5 herausragt.  $(\mathbf{8})_2$  wird durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten ( $N_1\text{-}H_1$  88(5) pm,  $H_1\text{-}O_4A$  199.8(5) pm,  $N_1\text{-}O_4A$  287.3(5) pm<sup>[19]</sup>). Für die Reaktivität von

[\*] Prof. Dr. G. Boche, C. Boie, F. Bosold, Dr. K. Harms, M. Marsch  
Fachbereich Chemie der Universität  
D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/285547

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

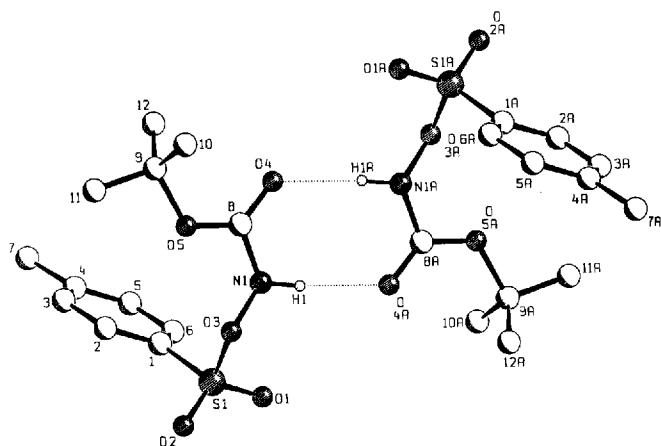


Abb. 2. Struktur von  $(\mathbf{8})_2$  im Kristall [17]; die C-Atome sind lediglich numeriert. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: N1-O3 142.3(5), C8-N1 140.6(7), C8-O4 120.6(7), C8-O5 129.7(6), N1-H1 88(5), H1-O4A 200(5), N1-O4A 287.3(5); N1-C8-O4 118.2(5), O4-C8-O5 129.8(5), O5-C8-N1 111.8(5), N1-H1-O4A 174.2(47); O3-N1-C8-O5 – 23.9(6), O3-N1-C8-O4 160.5(4).

**6b** sind folgende im Kristall ermittelte Veränderungen der Bindungslängen wichtig: 1) C10-O5 in  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$  ist gegenüber C8-O5 in  $(\mathbf{8})_2$  um 5 pm verlängert. **6b** sollte also verhältnismäßig leicht LiOrBu zum entsprechenden Isocyanat eliminieren. Die analoge Ketenbildung durch LiOR-Eliminierung aus Li-Esterenolaten ist genauso bekannt wie die entsprechende C-OR-Bindungsverlängerung in diesen Verbindungen<sup>[20]</sup>. 2) Von besonderer Bedeutung für den nitrenoiden Charakter von **6b** ist die Verlängerung der N1-O3-Bindung um 6.2 pm gegenüber der Neutralverbindung  $(\mathbf{8})_2$ . Dies ist in Einklang mit der auffallend leichten Substituierbarkeit der  $\text{RSO}_3^-$ -Gruppe in **6b** (sowie anderer Austrittsgruppen  $X^-$  in Nitrenoiden) durch R'Li sowie mit den eingangs erwähnten Berechnungen<sup>[7]</sup> und deckt sich mit der Situation bei Carbenoiden  $\text{R}_2\text{C}(\text{Li})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}$ ), bei denen die leichte Substituierbarkeit von  $\text{X}^-$  durch R'Li ebenfalls mit einer C-X-Bindungsverlängerung einhergeht<sup>[8]</sup>.

### Experimentelles

$[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$ : 164 mg (0.52 mmol) *N*-Mesitylsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamat wurden in 2 mL THF/Pentan (1/1) gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit 0.33 mL einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan langsam versetzt. Nach 48 h bei  $-50^\circ\text{C}$  hatten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose, quaderförmige Kristalle von  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3]$  gebildet. Ausbeute: 115 mg (52%).

$(\mathbf{8})_2$ : 7.5 g (56.5 mmol) *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbamat und 10.7 g (56.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid wurden in ca. 450 mL wasserfreiem Diethylether vorgelegt und bei  $0^\circ\text{C}$  mit 7.9 mL (0.1 mol) Triethylamin in 5.0 mL wasserfreiem Diethylether versetzt. Anschließend wurde 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und das entstandene Ammoniumsalz abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der zurückgebliebene gelbe Feststoff so lange mit Petrolether gewaschen, bis er farblos war [21]. Umkristallisiert aus einer gesättigten Diethyletherlösung erbrachte nach vier Tagen bei  $20^\circ\text{C}$  für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle. Ausbeute: 12.2 g (75%).

Eingegangen am 1. September 1993 [Z 6329]

- [1] W. Lossen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1872**, *161*, 347–362.
- [2] Übersichtsartikel: a) P. A. S. Smith in *Molecular Rearrangements* (Hrsg.: P. De Mayo), Interscience Publ., New York, **1962**, S. 457–591; b) Carbonylnitrene: W. Lwowski in *Nitrenes* (Hrsg.: W. Lwowski), Interscience Publ., New York, **1970**, S. 185–224; siehe auch zu Sulfonylnitrenen: D. S. Breslow in [2b]; S. 245–303.
- [3] A. W. Hofmann, *Chem. Ber.* **1881**, *14*, 2725–2736.
- [4] a) N. I. Schverdina, Z. Kotscheschkov, *J. Gen. Chem. USSR Engl. Transl.* **1938**, *8*, 1825; b) neuere Arbeiten hierzu: P. Beak, B. J. Kokko, *J. Org. Chem.* **1982**,

47, 2822–2823; B. J. Kokko, P. Beak, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 561–564; P. Beak, A. Busha, B. Kokko, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1511–1512; P. Beak, A. Busha, B. Kokko, D. Loo, *ibid.* **1986**, *108*, 6016–6023; c) ausgezeichnete Überblick über elektrophile Aminierungen von „Carbanionen“: E. Erdik, M. Ay, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1947–1980.

- [5] G. Boche, C. Meier, W. Kleemäß, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1777–1780.
- [6] F. Bosold, G. Boche, W. Kleemäß, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1781–1784.
- [7] a) G. Boche, H.-U. Wagner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1591–1592; b) D. R. Armstrong, R. Snaith, G. T. Walker, *ibid.* **1985**, 789–791; c) M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 859–864.
- [8] Wie wir kürzlich zeigen konnten, ist analog die C-OR-Bindung in  $\alpha$ -lithiierten Ethern  $\text{RCHLi}-\text{OR}$  („Li/OR-Carbenoide“), bei denen ebenfalls ein  $\text{R}'/\text{OR}'$ -Austausch möglich ist, länger als die C-OR-Bindung in den entsprechenden Ethern: a) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273; b) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, *126*, 1873–1885; c) siehe auch die Struktur eines Li/Cl-Carbenoids, für das Entsprechendes gilt: G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1032–1033.
- [9] J. P. Genet, S. Mallart, C. Greck, E. Piveteau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2359–2362.
- [10] a) Von Chloramin-T (Natrium-*N*-chlor-4-methylbenzol-sulfonamid) gibt es eine Kristallstrukturanalyse: M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4057–4058. Die N-Cl-Bindung ist nicht verlängert, und Natrium ist nicht an das Stickstoffatom gebunden. Chloramin-T reagiert zwar „nitrenoid“ mit Nucleophilen wie Thiocarbonyl, doch wird auch „Chlor“ übertragen. Außerdem ist Chloramin-T ein starkes Oxidationsmittel. b) Übersichtsartikel: M. M. Campbell, G. Johnson, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 65–79.
- [11] Kristallographische Daten von  $[(\mathbf{6b})_2(\text{thf})_3](\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{LiNO}_6)_2\text{S}$ ,  $M = 429.47$ ): Orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $a = 1182.5(2)$ ,  $b = 2126.8(8)$ ,  $c = 1859.7(4)$  pm,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.220 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.530 \text{ cm}^{-1}$ . Messung der Daten bei 190 K mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator); 2939 gemessene unabhängige Reflexe, Lösung mit Direkten Methoden im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, Verfeinerung an  $F^2$  mit allen Daten mit SHELXL-93,  $wR = 0.1727$  für alle Daten,  $(w = 1/\sigma^2(F^2) + (0.1131P)^2 + 4.0929P)/3$  mit  $P = (F^2 + 2F^2)/3$ ; der konventionelle  $R$ -Wert für 2701 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  berechnete sich zu 0.0591, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome „reitend“ auf berechneten Positionen mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Rechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer VAX-6000-420 durchgeführt [12–16].
- [12] Siemens SHELXTL-PLUS (VMS), Version 4.21, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, **1990**.
- [13] A. L. Spek, PLATON 92, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, **1992**.
- [14] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1993**.
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400302 [11] bzw. CSD-400303 [17] angefordert werden.
- [17] Kristallographische Daten von  $(\mathbf{8})_2$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ ,  $M = 287.3$ ): Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 937.00(1)$ ,  $b = 2047.8(1)$ ,  $c = 810.3(1)$  pm,  $\beta = 110.81(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.313 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2.134 \text{ cm}^{-1}$ . Messung der Daten bei 263 K mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator); 1694 gemessene Reflexe, davon 1494 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0694$ ), 1329 mit  $F > 4\sigma(F)$  wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung an  $F$  im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem,  $R = 0.0573$ ,  $wR = 0.0640$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, „aromatische“ H-Atome und N-H gefunden, die anderen auf berechneten Positionen. Alle Rechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer VAX-6000-420 durchgeführt [12–16].
- [18] a) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297; b) F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, G. Boche, *ibid.* **1991**, *103*, 1497–1499 bzw. **1991**, *30*, 1455–1457.
- [19] Kristallographisch bestimmte N-H-Abstände in Wasserstoffbrücken sind prinzipiell zu kurz (ca. 12 pm), so daß der H1-O4A-Abstand hier zu lang resultiert: R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39*, 133–138.
- [20] D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5403–5409.
- [21] Analog zur Herstellung von *O*-(Mesitylsulfonyl)hydroxylamin nach J. G. Krause, *Synthesis* **1972**, 140.