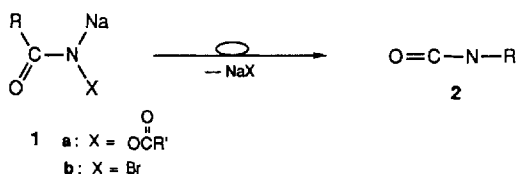


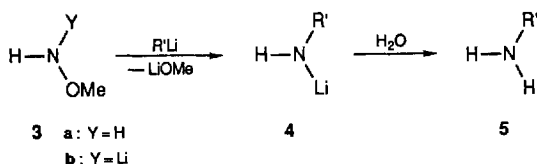
[(*N*-Lithio-*N*-mesitylsulfonyloxy-*tert*-butylcarbamate)₂ · (thf)₃]:
Struktur eines Nitrenoids im Kristall**

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

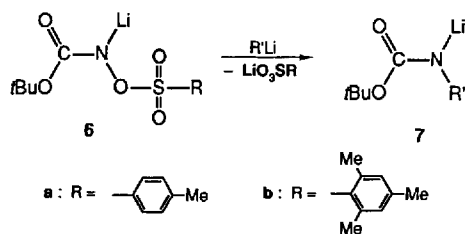
Nitrenoide **1** und ihre Umsetzungen sind seit langem bekannt. So beschrieb Lossen 1872 Verbindungen des Typs **1a**^[1, 2a, b], die – wie die 1881 von Hofmann entdeckten Verbindungen **1b**^[2a, b, 3] – unter Wanderung von R an das N-Atom und α -Eliminierung von NaX Isocyanat **2** ergeben.



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**^[4]. Auch die analog verlaufende Dimerisierung eines Nitrenoids^[5] und dessen eindeutige α -Eliminierung zum Nitren^[6] 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^[7], daß die N-O-Bindung Li-überbrückt und gegenüber der im nicht lithiierten **3a** verlängert ist. Dies würde die vergleichsweise leichte Spaltung der N-OCH₃-Bindung in **3b**^[8] wie auch der N-X-Bindungen in anderen Nitrenoiden wie etwa **1a, b** verständlich machen. Genet, Mallart, Greck und Piveteau zeigten 1991^[9], daß auch Nitrenoide des Typs **6** zur elektrophilen Ami-

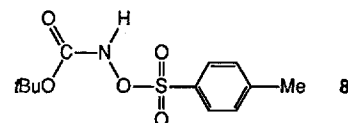


[*] Prof. Dr. G. Boche, C. Boie, F. Bosold, Dr. K. Harms, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/285547

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

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*-butylcarbamate **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^[10].



In [(**6b**)₂(thf)₃] (Abb. 1) sind die beiden Anionen über zwei Li-Kationen verknüpft, wobei Li1 (Li1A) an N1A (N1) und O4 (O4A) gebunden ist. Eine Überbrückung etwa der Bindung zwischen N1 und O3 durch Li1A wird durch den starken Donor O4A verhindert. Die Tetrakoordination der beiden Li-Zentren

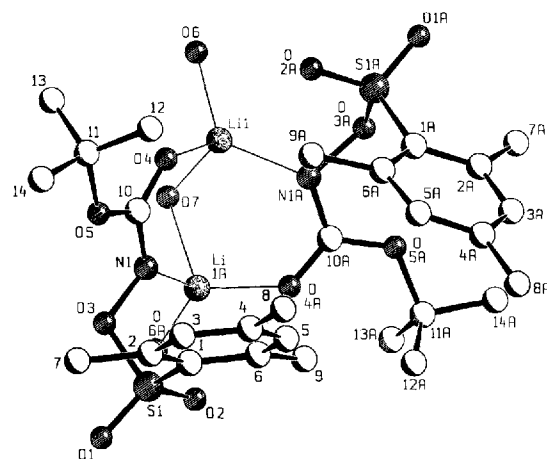


Abb. 1. Struktur von [(**6b**)₂(thf)₃] im Kristall [11]; von den drei THF-Molekülen sind der Übersichtlichkeit wegen nur die O-Atome O6, O7 und O6A abgebildet. Die C-Atome sind lediglich numeriert. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1-O3 148.5(3), C10-N1 133.1(4), C10-O4 123.9(4), C10-O5 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), Li1A-N1-C10-O4 –2.0(5).

wird durch je ein terminales (O6 bzw. O6A) und ein gemeinsames THF-Molekül (O7) – eine außergewöhnliche THF-Koordination – erreicht. Daß die Sauerstoffatome O1(O1A) und O2(O2A) der Sulfonyloxy-Strukturelemente nicht an Lithium gebunden sind, ist bei ihren hervorragenden Donorqualitäten erstaunlich^[18]. Die Verkürzung der N1-C10-Bindung in [(**6b**)₂(thf)₃] auf 133.1(4) pm gegenüber der analogen Bindung in (**8**)₂ (Abb. 2, N1-C8) mit 140.6(7) pm entspricht genauso der Erwartung wie die Verlängerung der C10-O4-Bindung auf 123.9(4) pm gegenüber 120.6(7) pm für C8-O4 in (**8**)₂ (Abb. 2). C10 in [(**6b**)₂(thf)₃] und C8 in (**8**)₂ sind planar koordiniert (Winkelsumme 360.0 bzw. 359.8°). O3 in [(**6b**)₂(thf)₃] liegt nahezu in der Ebene von N1, C10, O4 und O5 (Torsionswinkel O3-N1-C10-O5 3.9(3)°), während O3 in (**8**)₂ 46(2) pm aus der Ebene von N1, C8, O4 und O5 herausragt. (**8**)₂ wird durch zwei Wasserstoffbrücken zusammengehalten (N1-H1 88(5) pm, H1-O4A 199.8(5) pm, N1-O4A 287.3(5) pm^[19]). Für die Reaktivität von

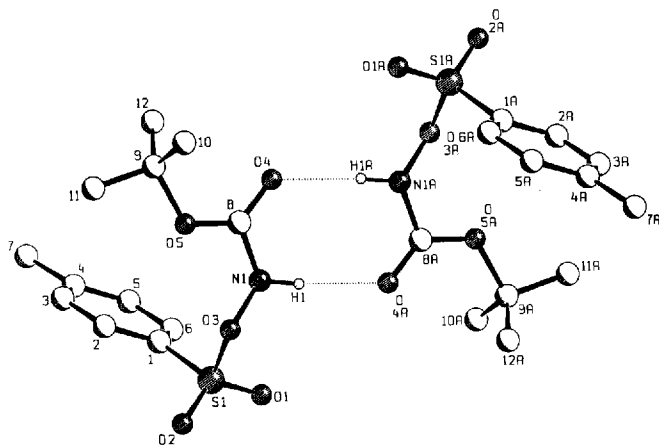


Abb. 2. Struktur von $(8)_2$ im Kristall [17]; die C-Atome sind lediglich numeriert. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1-O3 142.3(5), C8-N1 140.6(7), C8-O4 120.6(7), C8-O5 129.7(6), N1-H1 88(5), H1-O4 200(5), N1-O4 287.3(5); N1-C8-O4 118.2(5), O4-C8-O5 129.8(5), O5-C8-N1 111.8(5), N1-H1-O4 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 $[(6b)_2(thf)_3]$ ist gegenüber C8-O5 in $(8)_2$ um 5 pm verlängert. **6b** sollte also verhältnismäßig leicht LiOR-Bu 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^[20]. 2) Von besonderer Bedeutung für den nitrenoiden Charakter von **6b** ist die Verlängerung der N1-O3-Bindung um 6.2 pm gegenüber der Neutralverbindung $(8)_2$. Dies ist in Einklang mit der auffallend leichten Substituierbarkeit der RSO_3^- -Gruppe in **6b** (sowie anderer Austrittsgruppen X^- in Nitrenoiden) durch R'Li sowie mit den eingangs erwähnten Berechnungen^[7] und deckt sich mit der Situation bei Carbenoiden $R_2C(Li)X$ ($X = \text{Hal, OR}$), bei denen die leichte Substituierbarkeit von X^- durch R'Li ebenfalls mit einer C-X-Bindungsverlängerung einhergeht^[18].

Experimentelles

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

$(8)_2$: 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°C mit 7.9 mL (0.1 mol) Triethylamin in 5.0 mL wasserfreiem Diethylether versetzt. Anschließend wurde 30 min bei 0°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]. Umkristallisieren aus einer gesättigten Diethyletherlösung erbrachte nach vier Tagen bei 20°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. Basha, B. Kokko, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1511–1512; P. Beak, A. Basha, 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. Kleemiß, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1777–1780.

[6] F. Bosold, G. Boche, W. Kleemiß, *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 α -lithiierten Ethern $RCHLi-OR$ („Li/OR-Carbenoide“), bei denen ebenfalls ein R'/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. Thümmel, 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 Thioethern, 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 $[(6b)_2(thf)_3]$ ($C_{20}H_{32}LiNO_6$, S , $M = 429.47$): Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, $a = 1182.5(2)$, $b = 2126.8(8)$, $c = 1859.7(4)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.220 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.530 \text{ cm}^{-1}$. 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, $wR2 = 0.1727$ für alle Daten, ($w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.131P)^2 + 4.0929P]$) mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; 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 $(8)_2$ ($C_{12}H_{17}NO_5S$, $M = 287.3$): Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 937.00(1)$, $b = 2047.8(1)$, $c = 810.3(1)$ pm, $\beta = 110.81(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.313 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2.134 \text{ cm}^{-1}$. 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.