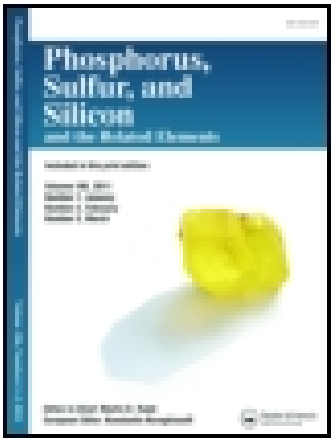
This article was downloaded by: [McMaster University]
On: 14 January 2015, At: 13:30
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/gpss20

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIV.[1] N-(ORGANYLOXYCARBONYL)-DIMESYLAMINE (N,N-DIMESYLCARBAMATE): ERSTSYNTHESE UND AUSGEWÄHLTE FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Jörg Dalluhn [a], Hans-Heinrich Pröhl [a], Dagmar Henschel [a], Armand Blaschette [a] & Peter G. Jones [a]

[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, 38023, Braunschweig, Deutschland

Published online: 04 Oct 2006.

To cite this article: Jörg Dalluhn, Hans-Heinrich Pröhl, Dagmar Henschel, Armand Blaschette & Peter G. Jones (1996) POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIV.[1] N-(ORGANYLOXYCARBONYL)-DIMESYLAMINE (N,N-DIMESYLCARBAMATE): ERSTSYNTHESE UND AUSGEWÄHLTE FESTKÖRPERSTRUKTUREN, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 114:1-4, 149-160, DOI: 10.1080/10426509608046422

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046422

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &

Conditions of access and use can be found at http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1996, Vol. 114, pp. 149–160
Reprints available directly from the publisher
Photocopying permitted by license only

© 1996 OPA (Overseas Publishers Association)
Amsterdam B.V. Published in The Netherlands
under license by Gordon and Breach Science
Publishers SA
Printed in Malaysia

POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXXIV.[1] N-(ORGANYLOXYCARBONYL)-DIMESYLAMINE (N,N-DIMESYLCARBAMATE): ERSTSYNTHESE UND AUSGEWÄHLTE FESTKÖRPERSTRUKTUREN

JÖRG DALLUHN, HANS-HEINRICH PRÖHL, DAGMAR HENSCHEL, ARMAND BLASCHETTE† und PETER G. JONES†

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Deutschland

(Received March 19, 1996)

Carbamates containing an N,N-disulfonylamino moiety $(RSO_2)_2N$— are reported for the first time. The compounds $(MeSO_2)_2N$—C(O)—OR, where R = $ClCH_2$, MeCHCl, $ClCH_2CH_2$, $BrCH_2CH_2$, Cl_3CCH_2 or Ph, were obtained in good yields by treating the corresponding chloroformates with $Me_3SiN(SO_2Me)_2$ in CH_2Cl_2 at room temperature in the presence of a catalytic amount of pyridine. Under the same conditions, methyl chloroformate afforded a mixture of $(MeSO_2)_2N$—Me and $(MeSO_2)_2N$—C(O)—OMe (**1a**), whereas benzyl chloroformate was quantitatively decarboxylated to give $(MeSO_2)_2N$—Bz and higher alkyl chloroformates (R = Et, ^{n}Bu, ^{t}Bu) were found to be unreactive. Metathesis of $(MeSO_2)_2NAg$ with chloroformates in MeCN solution at room temperature is an extremely sluggish process and generally unsuitable for synthetic purposes; however, the carbamate $(MeSO_2)_2N$—C(O)—$OCCl_3$ (**1c**), which could not be obtained *via* the Me_3SiCl elimination reaction, was isolated in moderate yield by the silver salt method. The crystal structures of **1a** (monoclinic, space group $P2_1/c$, two independent molecules) and **1c** (monoclinic, $P2_1/c$) were determined by low-temperature X-ray diffraction. The most important result is the weakened S_2N—C(O) bond as indicated by the N—C bond lengths 144.3 and 144.6 pm in **1a** and 141.3 pm in **1c**. In both compounds, the nitrogen and carbon atoms of the carbamoyl groups have a trigonal-planar environment; the trigonal planes are tilted at interplanar angles of 62.0 and 49.5° in **1a** and 48.1° in **1c**.

Key words: N,N-Dimesyl carbamates, synthesis, X-ray structures, long $N(sp^2)$—$C(sp^2)$ bonds, non-planar S_2N—C(O)O groups.

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

EINLEITUNG

N,N-Disulfonylsubstituierte Amide der Kohlensäure waren generell unbekannt, bis wir vor einiger Zeit die Synthesen und Festkörperstrukturen der Verbindungen $(MeSO_2)_2N$—C(O)—X (X = Cl, NCO) beschrieben.[2] Wir berichten jetzt über entsprechende Carbamidsäureester $(MeSO_2)_2N$—C(O)—OR und demnächst über Harnstoffe und Thioharnstoffe des Typs $(RSO_2)_2N$—C(O/S)—NR'_2.[3,4] Diese Untersuchungen sind Teil eines größeren Vorhabens, mit welchem wir der Frage nachgehen, inwieweit die Element-Stickstoff-Bindung anorganischer, element-organischer und rein organischer Aminoverbindungen (Σ)E—NH_2 durch Umwandlung in die N,N-disulfonylierten Derivate (Σ)E—$N(SO_2R)_2$ geschwächt und folglich das Zentrum E elektrophil aktiviert wird (Σ = Gesamtheit der übrigen Substituenten am Elementatom E).[5,6]

†Korrespondenzautoren.

TABELLE I

Dargestellte Verbindungen $(MeSO_2)_2N—C(O)—OR$ (1)

Nr.	R	Summenformel	M_r	Fp./°C
1a	Me	$C_4H_9NO_6S_2$	231.25	95
1b	$ClCH_2$	$C_4H_8ClNO_6S_2$	265.69	110
1c	Cl_3C	$C_4H_6Cl_3NO_6S_2$	334.59	138
1d	CH_3CHCl	$C_5H_{10}ClNO_6S_2$	279.73	96
1e	$ClCH_2CH_2$	$C_5H_{10}ClNO_6S_2$	279.73	57
1f	$BrCH_2CH_2$	$C_5H_{10}BrNO_6S_2$	324.18	56
1g	Cl_3CCH_2	$C_5H_8Cl_3NO_6S_2$	348.62	118
1h	Ph	$C_9H_{11}NO_6S_2$	293.33	106

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Als naheliegender Syntheseweg zu N,N-Dimesylcarbamaten **1** (Tabelle I) wurde die Umsetzung von Chlorameisensäureestern mit Trimethylsilyldimesylamin oder mit Silberdimesylamid nach Gleichung (1) ins Auge gefaßt; dabei zeigte sich im Verlauf systematischer Untersuchungen, daß die Silylkondensation der Silbersalzmetathese eindeutig überlegen ist und daß milde Bedingungen einzuhalten sind, um die als Konkurrenzreaktion mögliche Decarboxylierung nach Gleichung (2) zu unterdrücken:

$$(MeSO_2)_2NX + Cl—C(O)—OR \rightarrow (MeSO_2)_2N—C(O)—OR\ (\mathbf{1}) + XCl \qquad (1)$$

$$(MeSO_2)_2NX + Cl—C(O)—OR \rightarrow (MeSO_2)_2N—R + CO_2 + XCl \quad (X = SiMe_3, Ag) \qquad (2)$$

Umsetzung von Chlorameisensäureestern mit Trimethylsilyldimesylamin

Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethan und in Gegenwart einer geringen Menge Pyridin als nukleophiler Katalysator durchgeführt. In Abwesenheit der Base erwiesen sich alle untersuchten Systeme als unreaktiv. Ferner ist eine ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktivität vom induktiven Effekt des Restes R zu verzeichnen. Chlorformiate mit hinreichend elektronegativem R reagieren mit moderater Geschwindigkeit, jedoch sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Carbamaten **1b** sowie **1d–1h** (Tabellen I and VIII). Völlig inert verhalten sich hingegen Chlorameisensäureester, deren Rest R einen deutlichen + I-Effekt ausübt (zum Beispiel R = Et, ^{n}Bu, ^{t}Bu). In diesen Fällen wurden sowohl unter den obigen Bedingungen wie bei Variation des Lösemittels ($CHCl_3$) oder der Temperatur (bis 60°C) die jeweiligen Reaktanden unverändert zurückgewonnen (Beschreibung ausgewählter

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

Versuche in Lit.[4]); ob hier die gewünschte Reaktion eventuell durch einen wirksameren Katalysator wie 4-Dimethylaminopyridin[7] herbeizuführen ist, blieb vorerst ungeklärt. Eine Sonderstellung nehmen Methyl- und Benzylchlorformiat ein. Ersteres reagiert zum überwiegenden Teil, die Benzylverbindung ausschließlich unter Decarboxylierung zu den entsprechenden N-Organyldimesylaminen (20°C, CH_2Cl_2, Pyridin). Das Methylcarbamat **1a** ließ sich mit einer Ausbeute von ca. 20% aus dem Produktgemisch isolieren.

Zur versuchsweisen Rationalisierung der Befunde kann angenommen werden, daß das Reaktionsgeschehen in Abhängigkeit von der Natur des Restes R mehr oder weniger stark durch einzelne Zwischenschritte der folgenden Art bestimmt wird (Ms = Mesyl = $MeSO_2$; py = Pyridin):

$$Me_3Si—NMs_2 + py \rightarrow [Me_3Si \leftarrow py]^+ \ (\mathbf{2}) + Ms_2N^- \tag{3}$$

$$R—O—C(O)—Cl + Ms_2N^- \rightarrow R—O—C(O)—NMs_2 \ (\mathbf{1}) + Cl^- \tag{4}$$

$$R—O—C(O)—Cl + Ms_2N^- \rightarrow R—NMs_2 + [Cl—CO_2]^- \tag{5}$$

$$[Cl—CO_2]^- \rightarrow Cl^- + CO_2 \tag{6}$$

$$\mathbf{2} + Cl^- \rightarrow Me_3SiCl + py \tag{7}$$

$$R—O—C(O)—Cl + py \rightarrow [R—O—C(O) \leftarrow py]^+ \ (\mathbf{3}) + Cl^- \tag{8}$$

Das nach (3) katalytisch gebildete „nackte" Dimesylamid-Anion greift gemäß (4) als Nukleophil am Carbonyl-Kohlenstoff des Substrats an, sofern dieses Zentrum durch einen elektronegativen Rest R hinreichend positiviert ist. Bei geringerer Elektronegativität von R kann dieser Angriff auch teilweise (für R = Me) oder ausschließlich (für R = $PhCH_2$) am α-C-Atom unter Bildung von N-Alkyldimesylamin und des instabilen Chlorocarbonat-Anions als Austrittsgruppe erfolgen [Gleichungen (5) und (6)]. In beiden Fällen wird der Katalysator über den Prozeß (7) regeneriert. Schließlich könnte in Chlorameisensäureestern, deren Rest R einen kräftigen + I-Effekt ausübt, das Chloratom so stark negativiert sein, daß der Katalysator schnell und irreversibel nach (8) gebunden und desaktiviert wird. Die Postulierung der Onium-Kationen **2** und **3** stützt sich auf die bekannte Existenz kristalliner Pyridinium-Salze der Typen $[Me_3Si \leftarrow B]^+(MeSO_2)_2N^-$ (B = py, 4-Dimethylaminopyridin)[8] und $[RO—C(O) \leftarrow B]^+X^-$ (**4a**: R = Ph, B = 4-Dimethylaminopyridin, $X^- = Cl^-$; **4b**: R = Me, B = 3-Methylpyridin, $X^- = Ph_4B^-$).[9]

Umsetzung von Chlorameisensäureestern mit Silberdimesylamid

Die Metathese von $AgN(SO_2Me)_2$ mit reaktiven kovalenten Chloriden oder Bromiden ist ein vielseitig anwendbares Verfahren zur Darstellung N-substituierter Dimesylamine $(\Sigma)E—N(SO_2Me)_2$ (so z.B. mit E = Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Bi, S, Se).[10-14] Unsere jetzigen Versuche, Chlorameisensäureester auf analoge Weise gemäß Gleichung (1) umzusetzen, nahmen wider Erwarten einen durchweg unbefriedigenden Verlauf.

Um homogene Reaktionsbedingungen zu erreichen, wurde Acetonitril als Solvens

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE II

NMR-spektroskopische Daten von **1a–1h** (alle außer **1c**: ca. 0.1 M in $CDCl_3$, TMS intern, ^1H 200, ^{13}C 50 MHz; **1c**: ca. 0.1 M in CD_3CN, TMS intern, ^1H 400, ^{13}C 100 MHz)

Nr.	NMR-Daten
1a	^1H: δ = 3.46 (s; 6 H, MeS); 3.95 (s; 3 H, MeO)
	^{13}C: δ = 44.0(MeS); 56.4 (MeO); 149.8 (C=O)
1b	^1H: δ = 3.52 (s; 6 H, MeS); 5.84 (s; 2 H, CH_2Cl)
	^{13}C: δ = 44.2 (MeS); 72.3 (CH_2Cl); 148.1 (C=O)
1c	^1H: δ = 3.56 (s; MeS)
	^{13}C: δ = 45.2 (MeS); 108.5 (CCl_3); 144.0 (C=O)
1d	^1H: δ = 1.83 [d, ^3J(H-H) ≈ 5.8 Hz; 3 H, MeCHCl]; 3.44 (s; 6 H, MeS); 6.44 (q; 1 H, MeCHCl)
	^{13}C: δ = 23.8 (MeCHCl); 43.2 (MeS); 84.0 (MeCHCl); 146.4 (C=O)
1e	^1H: δ = 3.48 (s; 6 H, MeS); 3.75 [t, ^3J(H-H) = 5.5 Hz ; 2 H, CH_2CH_2Cl]; 4.56 (t; 2 H, CH_2CH_2Cl)
	^{13}C: δ = 40.5 (CH_2CH_2Cl); 44.1 (MeS); 68.8 (CH_2CH_2Cl); 149.0 (C=O)
1f	^1H: δ = 3.51 (s; 6 H, MeS); 3.59 [t, ^3J(H-H) = 6.0 Hz; 2 H, CH_2CH_2Br]; 4.64 (t; 2 H, CH_2CH_2Br)
	^{13}C: δ ≈ 27.0 (CH_2CH_2Br); 44.2 (MeS); 68.6 (CH_2CH_2Br); 148.9 (C=O)
1g	^1H: δ = 3.52 (s; 6 H, MeS); 4.89 (s; 2 H, CH_2)
	^{13}C: δ = 44.3 (MeS); 77.5 (CH_2); 92.9 (CCl_3); 148.1 (C=O)
1h	^1H: δ = 3.55 (s; 6 H, MeS); 7.22-7.44 (5 H, H_{ar})
	^{13}C: δ = 44.2 (MeS); 120.7/127.4/129.9/150.4 (C_{ar}); 148.1 (C=O)

verwendet, in welchem das Silbersalz gut löslich ist. Arbeitet man bei Raumtemperatur, um die Decarboxylierung nach (2) zu unterdrücken, so erweisen sich die im vorstehenden Abschnitt genannten Chlorformiate als so reaktionsträge, daß das Verfahren sich für synthetische Zwecke nicht eignet. Beispielsweise war bei einem Versuch mit Phenylchlorformiat die Silberchlorid-Abscheidung nach zwei Monaten noch nicht beendet. Temperaturerhöhung bis hin zum Siedepunkt des Lösemittels induziert zunehmend rasche Decarboxylierung[15,16] unter Bildung der auf anderen Wegen weitaus günstiger darstellbaren N-Organyldimesylamine.

Alles in allem bewährte sich das Silbersalz-Verfahren nur bei der Umsetzung mit Chlorameisensäuretrichlormethylester (Diphosgen), dessen CCl_3-Substituent einen besonders kräftigen -I-Effekt ausübt. Nach dreitägiger Reaktion bei Raumtemperatur in Acetonitril konnte mit ca. 50% Ausbeute das Carbamat **1c** isoliert werden, dessen Synthese über die Silylkondensation bemerkenswerterweise nicht gelang (Bildung eines gelben, nicht kristallisierbaren Öls).

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE III

Kristalldaten der Verbindungen **1a** und **1c**

Verbindung	**1a**	**1c**
Formel	$C_4H_9NO_6S_2$	$C_4H_6Cl_3NO_6S_2$
M_r	231.24	334.57
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farblose Tafel
Kristallgröße (mm)	0.7 x 0.5 x 0.35	1.0 x 0.75 x 0.4
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Temperatur (°C)	-130	-130
Gitterkonstanten :		
a (pm)	1313.0(3)	1284.4(4)
b (pm)	1368.0(4)	1061.8(4)
c (pm)	1097.7(3)	896.7(3)
β (°)	111.85(2)	105.19(3)
V (nm^3)	1.8300	1.1802
Z	8	4
D_x (Mg m^{-3})	1.679	1.883
$F(000)$	960	672
μ (mm^{-1})	0.58	1.1
Durchlässigkeiten	(keine Abs.-Korr.)	0.35-0.92
$2\theta_{max}$	50	55
Zahl der Reflexe :		
gemessen	6624	2766
unabhängig	3248	2671
R_{int}	0.036	0.041
$wR(F^2$, alle Refl.)	0.085	0.143
$R(F, F>4\sigma(F))$	0.033	0.045
Zahl der Parameter	241	148
S	1.05	1.04
Max. Δ/σ	0.001	0.002
Max. $\Delta\rho$ (e nm^{-3})	355	451

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Die Konstitutionssicherung der neuen Verbindungen stützt sich auf elementaranalytische Daten,[4] ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren (Tabelle II) und die Röntgenstrukturanalysen von **1a** und **1c**. Es handelt sich durchweg um farblose, scharf schmelzende Feststoffe (Schmelztemperaturen in Tabelle I). Im Gegensatz zu N,N-Dimesylcarbonsäureamiden $(MeSO_2)_2N—C(O)—R$, die zum Teil extrem hydrolyseempfindlich sind,[17-19] zeigen sich die in kaltem Wasser praktisch unlöslichen Carbamate **1** bemerkenswert hydrolyseresistent. Bei Versuchen, für eine Reihe von Vertretern (**1a**, **1b**, **1e**, **1h**) die Hydrolyse mit reinem Wasser (heterogen, Raumtemperatur) oder mit Wasser/Aceton (homogen, Rückflußtemperatur) herbeizuführen, wurde jeweils die unveränderte Substanz zurückgewonnen. Ebensowenig ließ sich **1h** durch Einkondensieren von Chlorwasserstoff in eine Dichlormethan-Lösung protolysieren (−90°C, dann langsames Erwärmen auf Raumtemperatur). In basischen Medien hingegen, z.B.

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **1a**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	4164.8(5)	5485.7(5)	2364.4(6)	19.0(2)
S(2)	6392.6(5)	4695.9(5)	2872.3(6)	20.5(2)
N	5449(2)	5596(2)	2377(2)	22.0(5)
O(1)	4266(2)	4933(2)	3500(2)	32.6(5)
O(2)	3760.9(15)	6460.8(14)	2231(2)	28.1(4)
O(3)	5791(2)	3806.5(14)	2604(2)	29.5(5)
O(4)	7133(2)	4915(2)	2240(2)	30.8(5)
O(5)	6525(2)	6977.8(15)	2757(2)	33.9(5)
O(6)	5207.8(14)	6703.6(13)	777(2)	23.8(4)
C(1)	3453(2)	4816(2)	958(3)	32.5(7)
C(2)	7052(2)	4854(2)	4558(3)	28.7(7)
C(3)	5797(2)	6512(2)	2008(3)	21.4(6)
C(4)	5438(2)	7645(2)	312(3)	30.2(7)
S(1')	-1119.3(5)	7263.2(5)	473.3(6)	19.5(2)
S(2')	126.1(5)	5560.3(5)	1999.4(6)	19.9(2)
N'	44(2)	6756(2)	1554(2)	20.1(5)
O(1')	-1997.2(14)	6793.9(14)	709(2)	26.1(4)
O(2')	-975(2)	8289.7(14)	664(2)	28.5(4)
O(3')	-668.3(15)	5058.9(13)	932(2)	25.6(4)
O(4')	1260.9(14)	5319.4(14)	2397(2)	26.7(4)
O(5')	1303(2)	7886.4(15)	1395(2)	32.7(5)
O(6')	1419.6(14)	7280.2(14)	3358(2)	24.7(4)
C(1')	-1104(2)	6944(2)	-1062(3)	25.0(6)
C(2')	-274(2)	5539(2)	3350(3)	27.0(6)
C(3')	1010(2)	7365(2)	2073(3)	21.5(6)
C(4')	2435(2)	7821(2)	4022(3)	34.8(7)

mit NaOH in Wasser/Aceton, werden die Disulfonylcarbamate rasch nach folgender Gleichung gespalten:

$$(MeSO_2)_2N—C(O)—OR + 3\ OH^- \rightarrow (MeSO_2)_2N^- + CO_3^{2-} + ROH + H_2O \qquad (9)$$

FESTKÖRPERSTRUKTUREN

Die Kristall- und Molekülstrukturen von **1a** und **1c** wurden durch Tieftemperatur-Röntgenbeugung ermittelt (Kristalldaten in Tabelle III, Atomkoordinaten in den Tabellen IV und V). Die asymmetrische Einheit des Methylcarbamats **1a** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **A** und **A'**, die sich in ihren Bindungslängen

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE V

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **1c**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	1255.1(6)	5667.1(8)	7424.5(8)	29.0(2)
S(2)	3489.4(6)	6610.9(8)	8798.1(9)	29.8(2)
N	2610(2)	5640(3)	7556(3)	28.1(5)
O(1)	1174(2)	5941(3)	8940(3)	41.0(6)
O(2)	854(2)	4508(2)	6716(3)	36.5(5)
O(3)	2902(2)	7737(2)	8852(3)	44.2(6)
O(4)	4423(2)	6639(3)	8239(3)	40.4(6)
C(1)	780(3)	6929(4)	6185(4)	41.1(8)
C(2)	3761(3)	5840(4)	10569(4)	38.1(8)
C(3)	3048(3)	4770(3)	6694(3)	29.0(6)
C(4)	2612(3)	3956(3)	4121(3)	28.8(6)
O(5)	3802(2)	4127(3)	7191(3)	41.2(6)
O(6)	2450(2)	4842(2)	5199(2)	28.7(5)
Cl(1)	3899.9(7)	4050.3(10)	3817.0(10)	41.2(2)
Cl(2)	2362.7(8)	2421.9(8)	4687.4(11)	44.2(3)
Cl(3)	1629.6(7)	4366.8(9)	2416.2(9)	39.4(2)

und -winkeln nur geringfügig, hinsichtlich der Konformationen etwas stärker voneinander unterscheiden. Abbildung 1 zeigt das Molekül **A** von **1a**, Abbildung 2 das Molekül von **1c**. Eine Auswahl geometrischer Bindungsparameter ist in Tabelle VI aufgeführt.

Die Stickstoffatome und die Carbonyl-Kohlenstoffatome der insgesamt drei unabhängigen Moleküle sind trigonal-planar koordiniert (Valenzwinkelsummen $\approx 360°$, Abstände der Zentralatome von der trigonalen Ebene <2.5 pm für N und <1.0 pm für C). Die von den Atomen N, S(1) und S(2) beziehungsweise C(3), O(5) und O(6) definierten Ebenen sind jedoch in allen Fällen erheblich gegeneinander verdreht (Raumwinkel: 48.1° für **1c**, 49.5° für Molekül **A'** und 62.0° für Molekül **A** von **1a**). Vermutlich wird die Nichtkoplanarität der trigonalen Ebenen durch Abstoßungseffekte zwischen den Sauerstoffatomen O(2) und O(6) sowie O(4) und O(5) hervorgerufen. Die Konformationen der N—C(O)—O—CX_3-Gruppen sind gekennzeichnet durch eine nahezu ideale *syn*-Anordnung der Alkylgruppe relativ zum Carbonyl-Sauerstoff (Torsionswinkel in Tabelle VI).

Hervorstechendstes Ergebnis der Strukturbestimmungen sind die ungewöhnlich langen N(sp^2)—C(sp^2)-Bindungen mit Längen von 144–145 pm in **1a** und 141 pm in **1c**. Diese Werte liegen rund 10 pm oberhalb des üblichen Bereichs für N-organylsubstituierte Carbamate[20,21] und ähneln denen der *dativen* N → C(O)-Bindungen in den oben erwähnten Onium-Komplexen **4a** (143 pm) und **4b** (147 pm). Die in **1a** und **1c** beobachtete anomale N—C-Bindungsdehnung und -schwächung scheint charakteristisch für N,N-Disulfonylcarbamoyl-Gruppen zu sein, denn sie tritt mit gleicher Größenordnung auch in allen anderen Molekülen des Typs $(RSO_2)_2N$—

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

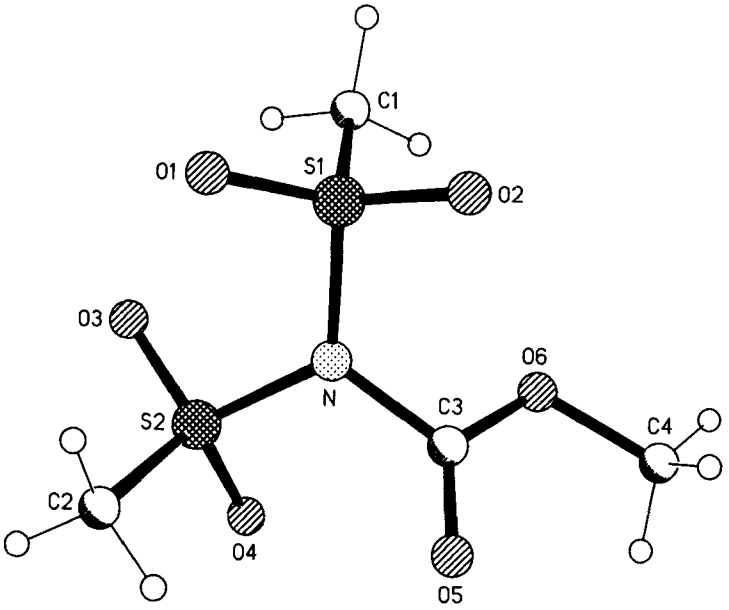


ABBILDUNG 1 Das unabhängige Molekül **A** von **1a** im Kristall (Atomradien willkürlich).

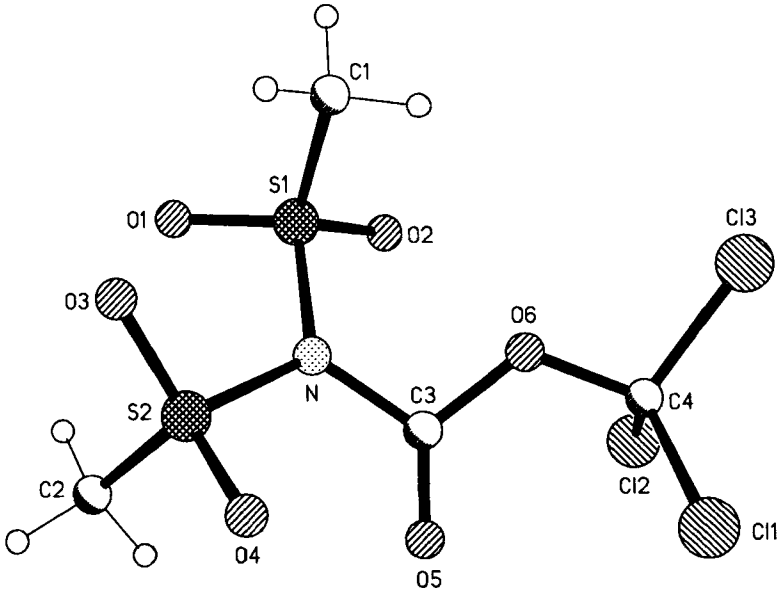


ABBILDUNG 2 Das Molekül von **1c** im Kristall (Atomradien willkürlich).

C(O)—X auf, die wir strukturell untersucht haben.[2-4,22] Tabelle VII gibt einen synoptischen Vergleich mit den mittleren Bindungslängen[23] in unsubstituierten und N-organylsubstituierten Carbonsäureamiden. Wie man erkennt, ist die C(sp^2)=O-Bindung in N,N-disulfonylierten Molekülen, wo sie neben einer langen C(sp^2)—N-Bindung steht, generell um 4–6 pm kürzer als der entsprechende Mittelwert für Carbonsäureamide, in welchen sie einer kürzeren C(sp^2)—N-Bindung benachbart ist.

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE VI

Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von **1a** und **1c**

Parameter	1a (Molekül A)	1a (Molekül A')	1c
S(1)–N	168.8(2)	169.6(2)	171.3(3)
S(2)–N	168.6(2)	169.8(2)	170.9(3)
N–C(3)	144.3(3)	144.6(3)	141.3(4)
C(3)–O(5)	118.7(3)	119.3(3)	117.3(4)
C(3)–O(6)	131.0(3)	131.5(3)	136.1(4)
O(6)–C(4)	145.7(3)	146.0(3)	140.3(4)
C(4)–Cl(1)			174.8(3)
C(4)–Cl(2)			176.1(3)
C(4)–Cl(3)			176.3(3)
S(1)–N–S(2)	123.32(13)	122.66(12)	121.4(2)
S(1)–N–C(3)	119.6(2)	118.0(2)	121.1(2)
S(2)–N–C(3)	117.0(2)	119.4(2)	117.5(2)
N–C(3)–O(5)	121.9(2)	122.6(2)	125.5(3)
N–C(3)–O(6)	109.6(2)	108.7(2)	107.4(3)
O(5)–C(3)–O(6)	128.5(3)	128.6(2)	127.1(3)
C(3)–O(6)–C(4)	114.7(2)	115.1(2)	119.6(2)
O(6)–C(4)–Cl(1)			112.7(2)
O(6)–C(4)–Cl(2)			110.5(2)
O(6)–C(4)–Cl(3)			103.3(2)
N–C(3)–O(6)–C(4)	176.3(2)	177.2(2)	-171.3(3)
O(5)–C(3)–O(6)–C(4)	-4.5(4)	-7.0(4)	10.0(5)
Cl(1)–C(4)–O(6)–C(3)			-64.4(3)
Cl(2)–C(4)–O(6)–C(3)			59.7(3)
Cl(3)–C(4)–O(6)–C(3)			176.9(2)

Aus Tabelle VII wird ferner ersichtlich, daß die relativ kurzen C(sp^2)=O-Abstände der Disulfonylamide dem Mittelwert für Carbonsäureester nahekommen. Nach sämtlicher Evidenz handelt es sich bei den N—C(O)-Bindungen der Disulfonylamide um reine σ-Bindungen ohne die für Amide normalerweise charakteristischen π-Bindungsanteile.

Die inneren Bindungsparameter und die pseudo-C_2-symmetrische (gestaffelte) Teilkonformation der $(MeSO_2)_2N$-Gruppen von **1a** und **1c** lassen beim Vergleich mit verwandten Molekülstrukturen keine Besonderheiten erkennen und werden hier nicht näher diskutiert (charakteristische Bindungslängen und -winkel findet man beispielsweise in Lit.[2,22–24]).

Zwischen einigen chemisch äquivalenten Bindungslängen und -winkeln von **1a** und **1c** treten signifikante Unterschiede auf, die einem spezifischen Einfluß der O-Alkylgruppe auf das Molekülgerüst zuzuschreiben sind. Während die beiden C—O-Bindungslängen im C(sp^2)—O—C(sp^3)-Fragment des Methylcarbamats **1a** nahe bei den Mittelwerten für Carbonsäureester liegen (s. Tabelle VII), bewirkt der -I-Effekt

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE VII

Vergleich der Bindungslängen (pm) von Molekülen des Typs $(MeSO_2)_2N—C(O)—X$ mit den Mittelwerten für Carbonsäureamide und -ester (aus "Cambridge Structural Database")

Verbindung(en)	$C(sp^2)$–N	$C(sp^2)$=O	$C(sp^2)$–O	O–$C(sp^3)$
$(MeSO_2)_2N$–C(O)–OMe (1a) *)	144.5	119.0	131.1	145.9
$(MeSO_2)_2N$–C(O)–$OCCl_3$ (1c)	141.3	117.3	136.1	140.3
$(MeSO_2)_2N$–C(O)–CCl_3 *)	144.6	118.6		
$(MeSO_2)_2N$–C(O)–Cl	140.0	118.3		
$(MeSO_2)_2N$–C(O)–NCO	142.6	119.0		
R_2N–C(O)–R'	134.6	123.1		
RHN–C(O)–R'	133.4	123.1		
H_2N–C(O)–R'	132.5	123.4		
R–C(O)–OR'		119.6	133.6	145.0

*) Mittelwerte für zwei unabhängige Moleküle

der Chloratome in **1c** eine relative Verkürzung der $C(sp^3)$—O-Bindung um rund 5 pm und als Kompensation eine Dehnung der $C(sp^2)$—O-Bindung um den gleichen Betrag. Dieser Effekt pflanzt sich alternierend auf die entfernteren Bindungen fort: Die $C(sp^2)$=O- und die $C(sp^2)$—N-Bindung sind in **1c** kürzer, die N—S-Bindungen etwas länger als die analogen Abstände in **1a** (Tabellen VI und VII). Ein weiterer Unterschied betrifft den Winkel $C(sp^2)$—O—$C(sp^3)$, der in **1c** wegen des größeren Raumbedarfs der Trichlormethylgruppe um 5° gegenüber **1a** aufgeweitet ist. Die im Kristall beobachtete Orientierung des Cl_3C-Propellers (Abbildung 2) entspricht einer *anti*-planaren Anordnung von Cl(3) und C(3) und führt zu nichtbindenden Abständen Cl(1)···O(5) = 306 pm und Cl(2)···O(5) = 309 pm, die trotz Aufweitung des C—O—C-Winkels noch merklich unterhalb des van der Waals-Abstands (320 pm) liegen. Man beachte schließlich, daß die fünfatomige Zickzack-Sequenz N—C(3)—O(6)—C(4)—Cl(3) und der Carbonylsauerstoff O(5) praktisch koplanar sind (Torsionswinkel in Tabelle VI).

EXPERIMENTELLES

Die Chlorameisensäureester waren Handelsprodukte (Aldrich, Fluka, Janssen, Merck) und kamen ohne weitere Reinigung zum Einsatz; $Me_3SiN(SO_2Me)_2$ und $AgN(SO_2Me)_2$ wurden nach bekannten Verfahren[25,26] hergestellt. NMR-Spektren: Bruker AC 200 und Bruker AM 400; Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi 530. Mit Ausnahme der Hyrolysen wurden alle Operationen unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt (wasserfreie Lösemittel, trockenes N_2 als Schutzgas, Glove-bags). Außerdem wurde bei den Umsetzungen mit $AgN(SO_2Me)_2$ auf weitgehenden Ausschluß von Licht geachtet.

Darstellung der Verbindungen

Die Schmelztemperaturen und NMR-Daten der N,N-Dimesylcarbamate findet man in den Tabellen I bzw. II.

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

TABELLE VIII

Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung von **1b** und **1d**–**1h**

Nr.	$Me_3SiN(SO_2Me)_2$ g (mmol)	Cl–C(O)–R g (mmol)	CH_2Cl_2 ml	Petrolether V_1/ml	V_2/ml	Ausbeute g (%)
1b	3.50 (14.3)	1.84 (14.3)	40	60	10	3.3 (87)
1d	4.50 (18.3)	2.62 (18.3)	50	10	50	4.7 (92)
1e	5.00 (20.4)	2.91 (20.4)	50	10	40	4.8 (84)
1f	3.90 (15.9)	2.98 (15.9)	40	60	120	3.9 (76)
1g	4.40 (17.9)	3.80 (17.9)	50	20	30	5.6 (90)
1h	4.60 (18.7)	2.93 (18.7)	40	10	60	4.5 (81)

N,N-Dimesylcarbamate (allgemeines Verfahren für **1b** und **1d**–**1h**, Einzelheiten in Tabelle VIII). In eine Lösung von $Me_3SiN(SO_2Me)_2$ in CH_2Cl_2 injiziert man die äquivalente Menge Chlorameisensäureester und einen Tropfen Pyridin. Die Mischung wird 24 h (**1e**: 48 h) bei Raumtemperatur gerührt. Auf Zusatz von Petrolether (Volumen V_1 in Tabelle VIII) fällt eine geringe Menge eines Feststoffes aus, der abfiltriert und verworfen wird; hierbei handelt es sich nach NMR-Evidenz um nicht näher untersuchte Pyridiniumsalze mit Kationen des Typs **2** oder/und **3**. Das Filtrat wird mit einer weiteren Portion Petrolether (Volumen V_2) versetzt und bei −30°C stehengelassen. Im Verlauf einiger Tage kristallisieren die Produkte mit guten Ausbeuten und hoher Reinheit aus.

N,N-Dimesyl-methylcarbamat (**1a**). Wie vorstehend aus 22.0 g (90.0 mmol) $Me_3SiN(SO_2Me)_2$, 8.50 g (90.0 mmol) Methylchlorformiat und einem Tropfen Pyridin in 120 ml CH_2Cl_2 (20°C, 24 h). Anschließend wird die Lösung mit 40 ml Petrolether versetzt und der sich bildende Niederschlag abfiltriert und verworfen. Auf Zusatz von 120 ml Petrolether zum Filtrat und Kühlen auf −45°C sondert sich eine ölige Phase ab, die im Verlauf von 48 h bei der gleichen Temperatur kristallisiert. Aus dem Feststoffgemisch wird das als Hauptprodukt entstandene N-Methyldimesylamin bei 45°C im Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe) absublimiert. Als Rückstand verbleibt **1a** mit einer Ausbeute von 4.8 g (23%).

N-Benzyldimesylamin. Wie vorstehend aus 2.50 g (10.2 mmol) $Me_3SiN(SO_2Me)_2$, 1.74 g (10.2 mmol) Chlorameisensäurebenzylester und einer katalytischen Menge Pyridin in 40 ml CH_2Cl_2 (20°C, 24 h, CO_2-Entwicklung erkennbar); Aufarbeitung wie oben (zuerst 40 ml, dann 60 ml Petrolether, Auskristallisation des Produkts bei −30°C). Farblose Kristalle; Fp. 117°C (Lit.[27]: 117–117.5°C); Ausbeute 2.3 g (86%).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS, 200 MHz): δ = 3.07 (s; 6H, MeS); 4.92 (s; 2 H, CH_2); 7.36–7.51 (5 H, H_{ar}). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$/TMS, 50 MHz): δ = 44.1 (MeS); 52.0 (CH_2); 128.7/128.9/129.3/134.8 (C_{ar}).

N,N-Dimesyl-trichlormethylcarbamat (**1c**). Eine Lösung von 3.96 g (20.0 mmol) Chlorameisensäuretrichlormethylester in 20 ml MeCN wird zu 5.60 g (20.0 mmol) $AgN(SO_2Me)_2$ in 60 ml MeCN getropft. Die Mischung wird 72 h bei 20°C gerührt, dann das AgCl abgetrennt, das Solvens abgezogen und der feste Rückstand zweimal aus Dichlormethan/Petrolether (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 3.5 g (52%).

Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle wurden aus Lösungen von **1a** und **1c** in CH_2Cl_2 durch Eindiffusion von Petroletherdampf bei Raumtemperatur erhalten. Die Kristalldaten sind der Tabelle III zu entnehmen.

Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl auf Glasfäden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe Typ STADI-4 mit Siemens LT-2-Tieftemperaturzusatz). Intensitäten wurden mit monochromatisierter MoKα-Strahlung (λ = 71.073 pm) gemessen. Gitterkonstanten wurden aus $\pm\omega$-Werten von ca. 50 Reflexen im 2θ-Bereich 20–23° verfeinert. Für **1c** wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm SHELXA (G. M. Sheldrick, unveröffentlicht) durchgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015

verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden als starre Methylgruppen berücksichtigt. Die Gewichtsschemata waren von der Form $w^{-1} = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Für **1c** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt, wobei $F_{korr} = F/[1 + 0.001 xF^2\lambda^3/\sin 2\theta]^{0.25}$; der verfeinerte Wert von x betrug 0.0058(14).

Weitere Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Hinterlegungsnummer CSD 404889 (für **1a**) bzw. CSD 404890 (für **1c**) angefordert werden.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn A. Weinkauf für technische Assistenz bei den Röntgenstrukturanalysen.

LITERATUR

1. Teil LXXIII: D. Henschel, K. Linoh, K.-H. Nagel, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
2. J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, A. Blaschette, I. Lange und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **89,** 69 (1994).
3. A. Blaschette und H.-H. Pröhl, unveröffentlicht; H.-H. Pröhl, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1990.
4. (a) J. Dalluhn, Dissertation, TU Braunschweig, 1995; (b) J. Dalluhn, „Kohlensäureamide mit dem Strukturelement —$N(SO_2R)_2$," Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, 1995.
5. P. G. Jones, T. Hamann, W. Schaper, I. Lange und A. Blaschette, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon,* **106,** 91 (1995); dort weitere Literaturhinweise.
6. A. Weitze, D. Henschel, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621,** 1746 (1995); dort weitere Literaturhinweise.
7. G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.*, **90,** 602 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17,** 569 (1978).
8. A. Blaschette und T. Hamann, unveröffentlicht; T. Hamann, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1988.
9. G. L. Bryant und J. A. King, (a) *Acta Crystallogr., C,* **48,** 2036 (1992); (b) *Acta Crystallogr., C,* **49,** 551 (1993).
10. A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple und I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619,** 912 (1993); dort Hinweise auf frühere Publikationen.
11. A. Blaschette, T. Hamann, A. Michalides und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **456,** 49 (1993).
12. A. Blaschette, I. Lange, J. Krahl, D. Koch und P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.*, **467,** 169 (1994).
13. A. Weitze, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **85,** 77 (1993).
14. T. Hamann, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **102,** 221 (1995).
15. K. Linoh, persönliche Mitteilung.
16. A. Blaschette und W. Schaper, unveröffentlicht; W. Schaper, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1992.
17. A. Blaschette und F. Safari, *Chemiker-Ztg.*, **112,** 313 (1988).
18. A. Blaschette, F. Safari, K. Linoh und D. Koch, *Z. Naturforsch.*, **43b,** 1495 (1988).
19. H. K. Cammenga, I. Steppuhn, A. Blaschette und O. Hiemisch, *J. prakt. Chem.*, **337,** 413 (1995).
20. D. F. Mullica, M. L. Trawick, Y. Y. Shao und E. L. Sappenfield, *J. Chem. Crystallogr.*, **24,** 365 (1994).
21. J. M. Waters und T. M. Kitson, *Acta Crystallogr.*, C, **52,** 101 (1996).
22. A. Blaschette, J. Dalluhn, A. Fischer und P. G. Jones, *Z. Kristallogr.*, **209,** 445 (1994).
23. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, S 1 (1987).
24. A. Blaschette, J. Dalluhn, H.-H. Pröhl, P. G. Jones und P. Bubenitschek, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **70,** 91 (1992).
25. A. Blaschette, E. Wieland, T. Hamann und R. K. Harris, *Z. Naturforsch.*, **47b,** 1693 (1992).
26. H. K. Cammenga, M. Epple, A. Blaschette und M. Näveke, *Thermochim. Acta*, **151,** 171 (1989).
27. R. D. Bartsch, J. R. Allaway, R. B. Yandell, J. G. Lee und D. W. McCann, *J. Chem. Eng. Data*, **22,** 453 (1977).

Downloaded by [McMaster University] at 13:30 14 January 2015