

Mangels geeigneter Synthesemethoden sind von Ruthenium einkernige Carbonylkomplexe mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung bisher kaum bekannt^[3]. Durch Anwendung der Methode der „nucleophilen Eliminierungs-Cycloaddition“^[4], die bereits bei der Erzeugung von Tetracarbonylferracyclopentan zum Erfolg geführt hat^[5], fanden wir nun einen einfachen Weg zu Ruthenacycloalkanen.

$\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ reagiert in Dimethylether bei -78°C mit den Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten) $(\text{YCH}_2)_2$, $(\text{YCH}_2\text{CH}_2)_2$ und *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{Y})_2$ ($\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$) glatt zu den luftempfindlichen, thermolabilen und in allen organischen Solventien löslichen Rutheniumverbindungen 1–3^[6]. Ihre Zusammensetzung und Strukturen ergeben sich eindeutig aus den Massen-, IR-, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1). 1 war schon früher in Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen worden^[8]. Aufgrund der konformativen Beweglichkeit von 1 findet man im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die beiden Ethylen- und die vier Carbonylkohlenstoffatome nur je ein Signal; deren Lage spricht, wie bei $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^[5], eher für einen Ethylenkomplex als für ein Ruthenacyclopropan^[9].

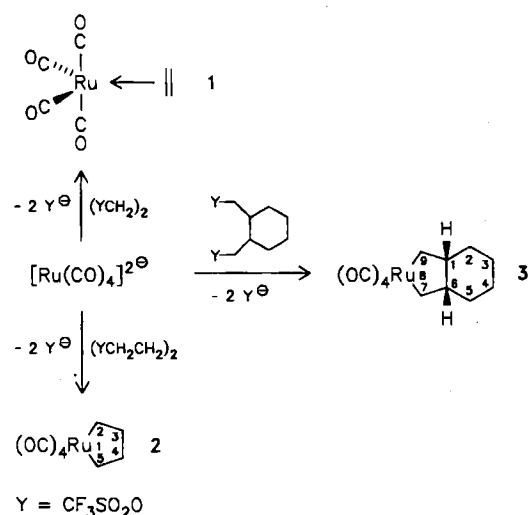


Tabelle 1. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte von 1–3.

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ [a]	^1H -NMR δ [b]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ [b]	MS m/z [c]	Fp [$^\circ\text{C}$]
1	2107 (m) 2025 (vs) 2000 (s)	2.16 (s)	25.15 (s) 198.89 (s)		–30 (Zers.)
2	2119 (w) 2049 (s) 2040 (vs) 2023 (s)	1.58 (s)	11.63 (s, C2,5) 36.90 (s, C3,4) 189.70 (s, [d]) 197.28 (s, [e])	274	–20 (Zers.)
3	2118 (s-m) 2048 (s) 2039 (vs) 2022 (s)	0.8–2.0 (m)	12.80 (s, C7,9) 23.34 (s, C3,4) 29.67 (s, C2,5) 46.92 (s, C1,6) 189.39 (s, [d]) 197.44 (s, [e]) 198.47 (s, [e])	326	–3

[a] In *n*-Hexan. [b] In CDCl_3 , 80 bzw. 20.115 MHz, δ -Werte rel. CDCl_3 , $T = 233\text{ K}$. [c] (M°) bezogen auf ^{104}Ru . [d] $\text{Ru}(\text{CO})_2$ (*cis*). [e] $\text{Ru}(\text{CO})_2$ (*trans*).

Das Auftreten von vier CO-Banden in den IR-Spektren von 2 und 3 steht mit einer pseudo-oktaedrischen Koordination des Zentralatoms in Einklang. Das Ringgerüst von 2 und 3 gibt sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren durch zwei bzw. vier Signale zu erkennen. Die Carbonyl-C-

Atome absorbieren unterhalb $\delta = 200$. Durch den +I-Effekt der Methylgruppen unterscheiden sich die *zueinander cis*- und *trans*-ständigen CO-Liganden. Das bei tieferem Feld erscheinende Signal wird *jeweils* den *trans*-CO-Gruppen in 2 und 3 zugeordnet. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebung ergeben die beiden *zueinander trans*-ständigen Carbonyl-C-Atome in 3 zwei Signale.

Unter CO-Atmosphäre zersetzt sich das Ruthenacyclopentan 2 erst ab 60°C . Bei dieser Temperatur beobachtet man (formal) CO-Insertion^[5] in eine Ru–C-Bindung unter Bildung von Cyclopentan^[10], das durch reduktive Eliminierung aus dem nicht isolierbaren sechsgliedrigen Zwischenprodukt $[(\text{OC})_4\text{Ru}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ entsteht. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Reaktion von 2 mit PPh_3 . Bei Abwesenheit von CO zersetzt sich 2 bereits oberhalb -20°C unter Abspaltung von 1,3-Butadien sowie *trans*- und *cis*-2-Buten im Molverhältnis 3:3:1. Für das Auftreten von Butadien ist zweifache β -Hydrid-Übertragung Voraussetzung, die eine freie Koordinationsstelle am Metall durch Eliminierung von CO erfordert. Hierdurch erklärt sich die erhebliche Stabilität von 2 bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid. Die Eliminierung von *cis*- und *trans*-2-Buten aus 2 erfolgt wahrscheinlich über eine allylische Zwischenstufe^[5].

Eingegangen am 12. Juni 1986 [Z 1811]

- [1] P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1; E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 209; R. H. Grubbs, A. Miyashita, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1255.
- [2] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 39 (1986) 237.
- [3] R. Kuwae, K. Kawakami, T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) 39.
- [4] E. Lindner, H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 73; E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, *Chem. Ber.* 114 (1981) 810.
- [5] E. Lindner, E. Schaub, W. Hiller, R. Fawzi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 711; *Chem. Ber.* 118 (1985) 3915.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** Zu einer Suspension von 3 mmol $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$ in 50 mL Dimethylether tropft man bei -78°C innerhalb 3 h 3 mmol $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2)_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ bzw. *cyclo*- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ [7] in 100 mL Dimethylether, rührt anschließend 12 h, entfernt das Lösungsmittel bei -78°C im Vakuum und digeriert den Rückstand mit 100 mL *n*-Butan. Nach Einengen der Lösung fallen die Metallacyclen (korrekte Ru-Werte bei der Atomabsorptionsspektralanalyse) als farblose (1) oder blaßgelbe (2, 3) Verbindungen an, die man bei -78°C aus *n*-Butan umkristallisiert. Ausbeuten 50–60%.
- [7] E. Lindner, E. Schaub, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4292.
- [8] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) C75.
- [9] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5027.
- [10] F. W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86 (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 534.

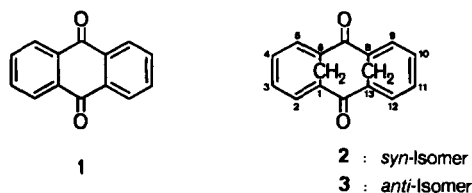
syn- und anti-Bishomoanthrachinon

Von Emanuel Vogel*, Stefan Böhm, Achim Hedwig, Bernd O. Hergarten, Johann Lex, Joachim Uschmann und Rolf Gleiter*

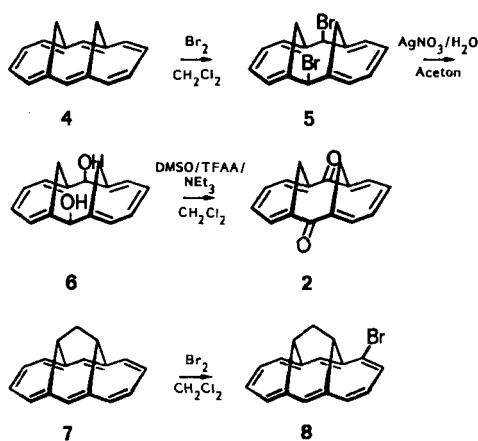
Anthrachinon 1 hat als Grundkörper der Anthrachinonfarbstoffe große Bedeutung^[1]. Es schien daher reizvoll, die vom aromatischen *syn*-1,6:8,13-Bismethanof[14]annulen 4^[2] und von dessen olefinischem *anti*-Isomer^[3] abgeleite-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, S. Böhm, Dr. A. Hedwig, Dr. B. O. Hergarten, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. J. Uschmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

ten überbrückten [14]Annulendione 2 bzw. 3, fortan ihrer strukturchemischen Verwandtschaft zu 1 wegen als *syn*- bzw. *anti*-Bishomoanthrachinon bezeichnet, eingehender zu untersuchen.



Unser Interesse galt besonders dem *syn*-Isomer 2, für das als Diketoderivat eines Hückel-Arens – ähnlich den Dionen einiger anderer $[4n+2]$ Annulene^[4] – chinoide Eigenschaften zu erwarten waren. 3 konnte bereits 1966 synthetisiert werden^[5a], doch wurde bezüglich des Redoxverhaltens der Verbindung bisher lediglich festgestellt, daß die Reaktion mit Zink/Acetanhydrid in Pyridin zu reduktiver Acetylierung führt^[5b]. Wir berichten hier über die Synthese von 2 sowie über die Elektrochemie von 2 und 3.



Der Weg zum lange gesuchten *syn*-Bishomoanthrachinon 2 wurde eröffnet durch die in Bezug auf Regio- und Stereoselektivität gleichermaßen überraschend verlaufende Bromierung von 4 mit elementarem Brom in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Während das sehr starre 1,6:8,13-Propandiylden[14]annulen 7^[6], das 4 in der Konformation des Annulenrings nahezu völlig entspricht, mit Brom bei gleichen Bedingungen in 2-Stellung zum Substitutionsprodukt 8 reagiert^[7], setzt sich 4 mit dem Halogen zum 7,14-Diaddukt 5 mit zu den Brücken *syn*-ständigen Bromatomen um [Fp = 165–166°C (Zers.); farblose Nadeln (aus Essigester); Ausbeute 90%; siehe auch Tabelle 1]. Die NMR-Spektren des Dibromids ließen keine sichere Entscheidung darüber zu, ob 5 oder das Stereoisomer vorliegt, in dem beide Bromatome *trans*-ständig zu den Methylenbrücken angeordnet sind; die Konfiguration von 5 wurde erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] bewiesen (Abb. 1).

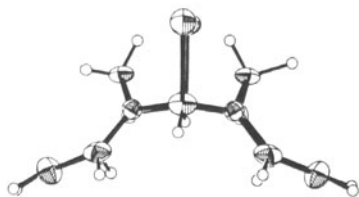


Abb. 1. Molekülstruktur von 5 im Kristall. Längsseitenprofil des Moleküls [8].

Eine zur Erklärung der Bromierungsbefunde angestellte MO-Betrachtung lehrt, daß die Reaktivität von 4 und 7 – wie die von 1,6-Methano[10]annulen^[7b,9] – durch eine π/σ -Wechselwirkung, die im HOMO – 1^[10] zu der in Abbildung 2 verdeutlichten Rotation der p_π -Atomorbitale führt, beeinflusst wird. Aufgrund der Größe der Orbitalkoeffizienten sollten Elektrophile den Annulenring in den Nachbarstellungen zu den Brücken mit leichter Bevorzugung der äußeren (C-2, C-5, C-9 und C-12) gegenüber den zentralen (C-7 und C-14) Positionen angreifen. Was die Stereochemie des elektrophilen Angriffs betrifft, so erscheint die Annäherung des Agens von der Brückenseite her (*syn*) begünstigt, da die p_π -Orbitale des HOMO – 1 als Folge der Rotation auf dieser Seite mit dem leeren Orbital des Elektrophils effizienter zu überlappen vermögen als auf der Gegenseite. Die bei 4 beobachtete regioselektive *syn*-Addition an den zentralen Positionen wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Umhybridisierung an C-7 und C-14 von sp^2 zu sp^3 es ermöglicht, die nichtbindende Wechselwirkung der inneren Brückenwasserstoffatome durch Faltung des C_{14} -Perimeters weitgehend aufzuheben. Der Verlauf der Bromierung von 4, der für die Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit Elektrophilen offenbar typisch ist^[11], stellt somit ein ungewöhnliches Beispiel für eine durch Spannungsminderung hervorgerufene Reaktionslenkung dar.

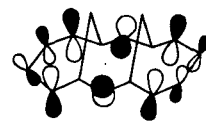


Abb. 2. Schematische Darstellung der bei 4 durch π/σ -Wechselwirkung verursachten Rotation der p_π -Atomorbitale im HOMO – 1.

Das Dibromid 5 ist thermisch relativ beständig und zeigt wider Erwarten keine Neigung, unter HBr-Eliminierung in das 7-Bromsubstitutionsprodukt überzugehen. Als Allylverbindung durch hohe solvolytische Reaktivität ausgezeichnet, liefert 5 mit Silbernitrat in wäßrigem Aceton (Raumtemperatur, 30 min) ein sterisch einheitliches, symmetrisches Diol, bei dem es sich, wie wiederum durch Röntgen-Strukturanalyse sichergestellt wurde, um 6 handelt [Fp = 217–219°C; farblose Rhomben (aus Essigester); Ausbeute 85%; siehe auch Tabelle 1].

Die bemerkenswerte Konfigurationserhaltung bei der Hydrolyse von 5 ist sehr wahrscheinlich strukturbedingt, denn ein Carbeniumionenzentrum an C-7 oder C-14 wird durch die beiden „Cycloheptatrienflügel“ des Moleküls in der Weise abgeschirmt, daß ein rückwärtiger Angriff des Nucleophils kaum eine Chance hat^[12].

Beim letzten Syntheseschritt, der Umwandlung von 6 in 2, erzielte man das beste Ergebnis, wenn die Reaktion mit dem bei der Oxidation sterisch behinderter Alkohole besonders bewährten System Dimethylsulfoxid (DMSO)/Trifluoracetanhydrid (TFAA)/Triethylamin^[13] (in Dichlormethan/DMSO; –78°C; 1 h) durchgeführt wurde. Das nach chromatographischer Aufarbeitung (Silicagel; Dichlormethan/Ether 3 : 1) erhaltene 2 ist eine stabile, durch Kristallisation aus Dichlormethan/Ether in gelben Nadeln anfallende Verbindung [Fp = 198–199°C; Ausbeute 85%].

Das ¹H-NMR-Spektrum von 2 (Tabelle 1), bestehend aus einem AA'BB'-System für die olefinischen und einem AX-System für die Brücken-Protonen, ist aufgrund der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beweisend für die Existenz des Diketons als Annulendion (Cycloheptatrien-Struktureinheiten). Abgesehen davon,

Tabelle 1. Ausgewählte spektrale Daten der Verbindungen 2, 3, 5 und 6. ¹H-NMR-Spektren: 300 MHz, CDCl₃ [a]; ¹³C-NMR-Spektren: 75.5 MHz, CDCl₃; IR-Spektren: KBr; UV/VIS-Spektren: Dioxan.

2: ¹ H-NMR: δ = 1.70 und 5.27 (AX, 4H, H-15 _{exo} , 16 _{exo} bzw. H-15 _{endo} , 16 _{endo} , J _{AX} = -14.4 Hz), 6.76 und 6.85 (AA'BB', 8H, H-3,4,10,11 bzw. H-2,5,9,12, J _{2,3} = 6.11, J _{3,4} = 11.13, J _{2,4} = 0.23, J _{2,5} = 1.01 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 31.58, 127.92, 131.02, 137.81, 191.54; MS (70 eV): m/z 236 (M ⁺ , 27%), 89 (100); IR: ν̄ = 1650 cm ⁻¹ (C=O); UV/VIS: λ _{max} = 238 nm (ε = 20 400), 273 (27 600), 303 (12 300) sh, 371 (1100)
3: ¹ H-NMR: δ = 1.65 und 3.16 (AX, 4H, H-15 _{exo} , 16 _{exo} bzw. H-15 _{endo} , 16 _{endo} , J _{AX} = -13.78 Hz), 6.97 (degeneriertes AA'BB', 8H, H-2,3,4,5,9,10,11,12, J _{2,3} = 5.98, J _{3,4} = 11.22, J _{2,4} = 0.44, J _{2,5} = 0.43 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 32.97, 127.35, 132.20, 132.70, 200.15; MS (70 eV): m/z 236 (M ⁺ , 17%), 157 (100); IR: ν̄ = 1657 cm ⁻¹ (C=O); UV/VIS: λ _{max} = 250 nm (ε = 26 300), 282 (9300), 362 (300) sh
5: ¹ H-NMR: δ = 1.72 und 4.66 (AX, 4H, J _{AX} = -13.43 Hz), 5.16 (s, 2H), 6.06 und 6.39 (AA'XX', 8H, N [b] = 6.0 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 30.54, 61.21, 121.35, 129.12, 140.44; MS (80 eV): m/z 366 (M ⁺ , 1.5%), 206 (100); IR: ν̄ = 1610 cm ⁻¹ (C=C); UV/VIS: λ _{max} = 237 nm (ε = 23 400) sh, 253 (25 700), 348 (980) sh
6: ¹ H-NMR: δ = 1.54 und 4.83 (AX, 4H, J _{AX} = -12.80 Hz), 2.13 (d, 2 OH, ³ J = 1.7 Hz), 4.63 (br. s, 2H), 5.88 und 6.32 (AA'XX', 8H, N [b] = 5.9 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 27.12, 78.46, 120.31, 128.33, 146.02; MS (80 eV): m/z 240 (M ⁺ , 48%), 91 (100); IR: ν̄ = 3350 cm ⁻¹ (O-H); UV/VIS: λ _{max} = 234 nm (ε = 29 400), 255 (11 850) sh, 315 (575) sh

[a] Die Kopplungskonstanten bei 3 wurden in C₆D₆ gemessen. [b] Zur Notation siehe: H. Günther, *Angew. Chem.* 84 (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 861.

daß die inneren Brücken-Protonen, hauptsächlich als Folge sterischer Kompression, bei ungewöhnlich niedriger Feldstärke Resonanz zeigen, stimmt dieses Spektrum mit dem der *anti*-Verbindung 3 (Tabelle 1) auffallend gut überein. Das Elektronenspektrum von 2 unterscheidet sich deutlich von dem seines farblosen *anti*-Isomers 3, ähnelt dagegen dem von Anthrachinon 1, mit dem es eine relativ langwellige, für die gelbe Farbe verantwortliche Bande gemeinsam hat.

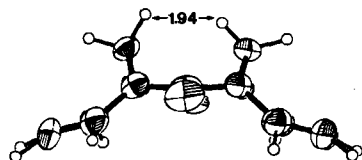


Abb. 3. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Längsseitenprofil des Moleküls [14].

Die durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen von 2 und 3 entsprechen im wesentlichen den auf Molekülmodelle gegründeten Erwartungen^[14]. Man findet, daß in 2 und 3 die CC-Bindungslängen der Trieneinheiten stark alternieren, wobei die Isomere im Grade der Alternanz kaum Unterschiede erkennen lassen. Daß der C₁₄-Perimeter bei 2 infolge der Abstoßung der inneren Brückenwasserstoffatome (H₁₅H-Abstand ca. 1.94 Å gegenüber 1.78 Å bei 4) deutlich abgebeugt ist, wird aus dem in Abbildung 3 gezeigten Längsseitenprofil des Moleküls ersichtlich^[14].

2 wird durch Zink/Acetanhydrid in Pyridin leicht zum 7,14-Diacetoxy-syn-1,6:8,13-bismethano[14]annulen [Fp = 220°C (aus Dichlormethan/*n*-Hexan); Ausbeute 76%] reduziert – einer im Gegensatz zum polymerisationsfreudigen, olefinischen *anti*-Isomer [Fp = 135–136°C (aus Pentan/Ether); Ausbeute 22%] beständigen aromatischen Verbindung.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von 2 und 3 ergab, daß sich beide Verbindungen, wie für Chinone ty-

pisch, in zwei reversiblen Einelektronenübergängen zu den entsprechenden Semichinon-Radikalanionen bzw. Dianionen reduzieren lassen^[15]. Über die Reduktionspotentiale einschließlich der von 1 und *p*-Benzochinon als Referenzverbindungen informiert Tabelle 2. Erwartungsgemäß wird 2, das sich im Unterschied zu 3 von einem aromatischen [14]Annulen ableitet, leichter zum Radikalanion und Dianion reduziert als 3. Bezogen auf 1 ist bei 2 die Radikalanionbildung dagegen etwas erschwert; 2 und 1 erfordern jedoch annähernd die gleiche Energie, um in das Dianion übergeführt zu werden. 2 ist demnach hinsichtlich seiner chinoiden Eigenschaften mit 1 vergleichbar, weicht aber von den bisher untersuchten, ausnahmslos planaren [14]- und [18]Annulenchinonen, die in ihrem Reduktionspotential ($E_1 + E_2$) eher dem *p*-Benzochinon entsprechen, merklich ab. Der Grund hierfür ist vermutlich sterischer Natur, denn das deutlich gefaltete 2 sucht sich beim Übergang in Radikalanion und Dianion abzuflachen, was nur um den Preis einer erheblichen Zunahme der Kompression der inneren Brückenwasserstoffatome erreichbar ist.

Tabelle 2. Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Reduktionspotentialen [a] und den nach der MINDO/3-Methode berechneten Orbitalenergien für das LUMO (ϵ_{LUMO}), den Coulomb-Integralen (J_{LUMO}) und den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $A = \sum c_i^2$ des Elektrons an den CO-Gruppen.

Verbindung	E_1	E_2	$E_2 - E_1$	$E_1 + E_2$	ϵ_{LUMO} [eV]	J_{LUMO} [eV]	A [%]
<i>p</i> -Benzochinon	-0.23	-1.15	-0.92	-1.38	-1.03	6.23	51
1	-0.64	-1.39	-0.75	-2.03	-0.62	5.05	37
2	-0.78	-1.01	-0.23	-1.79	-0.48	4.56	13
3	-1.02	-1.27	-0.25	-2.29	-0.26	4.50	16

[a] Meßbedingungen: Dimethylformamid als Solvens, Glaskohlenstoffelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Gegenelektrode, Bu₄NPF₆ als Leitsalz. Alle Werte in V. Unter gleichen Bedingungen bestimmte man das Oxidationspotential von Ferrocen zu $E^{1/2} = 0.705$ V. Die Werte für die Reduktionspotentiale der Referenzverbindungen *p*-Benzochinon und 1 sowie des ebenfalls gemessenen 1,4-Naphthochinons weichen – vermutlich durch unterschiedliche Meßanordnung bedingt – systematisch um ca. 0.25 V von den in [4b] berichteten Werten ab.

Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die E_1 -Werte von 1–3 mit den nach der MINDO/3-Methode berechneten Energien für das LUMO korrelieren. Die bei 2 und 3 zu beobachtende, auffallend kleine Differenz zwischen E_1 und E_2 dürfte in erster Linie auf eine im Vergleich zu 1 verminderte Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen im LUMO zurückzuführen sein^[16]. Diese Erklärung wird nicht nur durch die Werte der Coulomb-Integrale im LUMO nahegelegt, sondern stützt sich ebenso auf die Feststellung, daß bei 2 und 3 die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an den Carbonylgruppen geringer ist als bei 1. Die Carbonylgruppen in 2 und 3 sind demnach stärker, als es bei 1 der Fall ist, durch Konjugation beansprucht. Ein gewichtiger Grund hierfür ist die in den beiden Bishomoanthrachinonen bestehende π/σ -Wechselwirkung, die in derartigen nichtplanaren π -Systemen besonders ausgeprägt ist.

Eingegangen am 7. Juli 1986 [Z 1848]

- [1] a) O. Bayer in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/3c, Thieme, Stuttgart 1979; b) S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Part 1/2, Wiley, London 1974; c) über die Synthese von *syn*- und *anti*-Bishomochinizarin, die dem Chinizarin entsprechenden 2,5-Dihydroxy-Derivate von 2 und 3, wird demnächst berichtet.
- [2] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 564; b) Röntgen-Strukturanalyse von 4: R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 940; c) Elektronenspektren von 4: H. J. Dewey, H. Deger, W. Frölich,

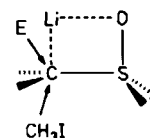
- B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.
- [3] a) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82 (1970) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 513; b) die Röntgen-Strukturanalyse des 7-Carbonsäuremethylesters von *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen liegt vor: C. M. Gramaccioni, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3149; M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597.
- [4] a) V. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1695; V. Boekelheide, T. Miyasaka, *ibid.* 89 (1967) 1709; b) R. Breslow, D. Murayama, R. Drury, F. Sondheimer, *ibid.* 96 (1974) 249; c) M. Iyoda, Y. Onishi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3645.
- [5] a) E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland, J. Eimer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 603; b) E. Vogel, A. Vogel, unveröffentlicht.
- [6] a) E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler, W. Sturm, *Angew. Chem.* 82 (1970) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 514; b) Röntgen-Strukturanalyse von 7: A. Gavezotti, A. Mugnoli, M. Raimondi, M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 425.
- [7] a) Die Bildung von 8 erfolgt sehr wahrscheinlich nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Nachweis eines labilen Addukts bei tiefer Temperatur): Unveröffentlichte Versuche mit A. Alscher und H. Wieland; b) siehe hierzu die Untersuchungen zur Bromierung des 1,6-Methano[10]annulens: T. Scholl, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 920.
- [8] 5 kristallisiert tetragonal, Raumgruppe $P4_2cm$, $a = 15.559(3)$, $c = 6.022(2)$ Å, $Z = 4$, 454 Reflexe, $R = 0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52 128, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] MO-Modell zur Erklärung der *syn*-Addition von Brom an 1,6-Methano[10]annulen: R. Gleiter, M. C. Böhm, E. Vogel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 922.
- [10] Das ca. 0.2 eV über dem HOMO - 1 liegende HOMO zeigt große Koeffizienten an den Brückenkopfspositionen (C-1, C-6, C-8 und C-13).
- [11] Einheitliche *syn*-Addition in 7,14-Stellung findet auch bei der Chlorierung mit elementarem Chlor und der Acetoxylierung mit Bleitetraacetat statt.
- [12] Sollten bei 5 Norcaradien-Valenztautomere, für deren Existenz in nennenswerter Konzentration jedoch kein Anhaltspunkt besteht, die eigentlichen Reaktionsformen darstellen, so könnte die beim Br/OH-Austausch beobachtete Retention alternativ durch einen Nachbargruppeneffekt des π -Systems der Norcaradien-Struktureinheit erklärt werden.
- [13] a) K. E. Pfitzner, J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3027; *ibid.* 87 (1965) 5661; b) A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165.
- [14] Über die Röntgen-Strukturanalysen von 2 und 3 wird im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Photoelektronenspektren der beiden Verbindungen näher berichtet: R. Gleiter, E. Vogel, unveröffentlicht.
- [15] Für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen sei Herrn Prof. S. Hünig (Würzburg) bestens gedankt.
- [16] P. Čárský, S. Hünig, D. Scheutzw, R. Zahradník, *Tetrahedron* 25 (1968) 4781.

[α -(Phenylsulfinyl)- α -methylbenzyl]lithium-Tetramethylethyldiamin]₂: Kristallstruktur eines α -Sulfinyl-, „Carbanions“***

Von Michael Marsch, Werner Massa, Klaus Harms, Gerhard Baum und Gernot Boche*

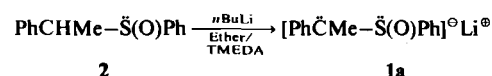
α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ $[R^1R^2\dot{C}-\dot{S}(O)R^3]^\ominus$ sind wichtige Synthesebausteine^[1]. So bestimmt die chirale Sulfoxidgruppe bei der Umsetzung mit Elektrophilen die Richtung der Diastereoseitendifferenzierung: Während sauerstoffhaltige Elektrophile E das anionische C-Atom von der Seite der S-O-Bindung angreifen, nähert sich CH_3I von der gegenüberliegenden Seite (Schema 1)^[2]. Aus dieser und an-

deren Beobachtungen wurde für „ α -Lithiosulfoxide“ eine Ionenpaarstruktur (Schema 1) abgeleitet^[2b,c,f] und die Diastereoseitendifferenzierung auf die anziehende Wechselwirkung der Elektrophile E mit Li^\oplus zurückgeführt.



Schema 1. „Ionenpaarstruktur“-Modell für α -Sulfinylalkyllithium-Verbindungen [2b,c,f]. E = H_2O , D_2O , CO_2 , $RCHO$, R_2CO , $(CH_3O)_3PO$.

Wir berichten hier über die Röntgen-Strukturanalyse von α -(Phenylsulfinyl)- α -methylbenzyl]lithium-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) **1a** (Abb. 1)^[3]. Das Diastereomer **1a** entsteht aus einem ca. 1 : 1-Gemisch der beiden diastereomeren α -Methylbenzylphenylsulfoxide **2** durch Reaktion mit *n*-Butyllithium in Ether/TMEDA^[4].



1a kristallisiert als Dimer, wobei die Verknüpfung über einen Li_2O_2 -Vierring erfolgt. Zwei weitere Koordinationsstellen an jedem Li^\oplus werden von den TMEDA-N-Atomen eingenommen. Die beiden Phenylringe an C(1) und S stehen *trans* zueinander (Torsionswinkel C(2), C(1), S, C(9) = $152(1)^\circ$). Da die Protonierung von in Ether gelöstem **1a**

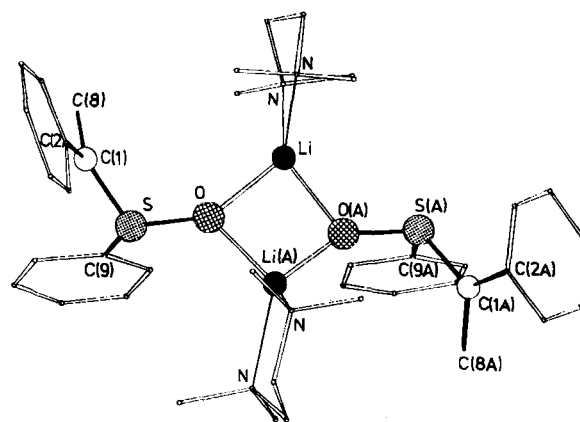


Abb. 1. Struktur des Dimers **1a** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet) bei -65°C . Raumgruppe $C2/c$, $a = 3835(2)$, $b = 1201.5(6)$, $c = 1813(1)$ pm, $\beta = 96.59(5)^\circ$, $Z = 8$ (Dimere). Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, $\theta = 2-20^\circ$. Wegen des kleinen Kristalls mit breitem Reflexprofil ($\Delta\omega \approx 2^\circ$) - größere Kristalle waren stets verwachsen - nur 1865 beobachtete unabhängige Reflexe von 4050 gemessenen; 317 Parameter (nur S, an S gebundene Phenylreste und Methyl-C-Atome an TMEDA-Molekülen mit anisotropen Temperaturfaktoren; H-Atome auf berechneten Lagen); $R_g = 0.083$. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle sind über eine pseudo- C_2 -Achse senkrecht zum leicht gefalteten Li_2O_2 -Vierring zum Dimer verbunden. - Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ (Mittelwerte von beiden Einzelmolekülen): Li-O 192(2), Li-N 213(2), Li-Li(A) 265(4), S-O 158(1), S-C(1) 163(1), S-C(9) 181(1), C(1)-C(2) 144(2), C(1)-C(8) 154(2), O-Li-O 91(1), Li-O-Li 87(1), Li-O-S 148(1), Li(A)-O-S 123(1), O-S-C(1) 117(1), O-S-C(9) 101(1), C(1)-S-C(9) 104(1), S-C(1)-C(2) 120(1), S-C(1)-C(8) 119(1), C(2)-C(1)-C(8) 118(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52096, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Dr. K. Harms
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

*** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.