

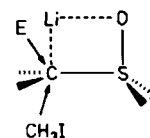
- B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.
- [3] a) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82 (1970) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 513; b) die Röntgen-Strukturanalyse des 7-Carbonsäuremethylesters von *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen 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*

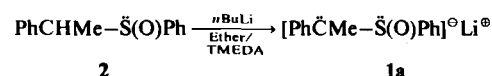
α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ $[R^1R^2\dot{C}-\dot{S}(O)R^3]^\ominus$ sind wichtige Synthesebausteine^[1]. So bestimmt die chirale Sulfoxidgruppe bei der Umsetzung mit Elektrophilen die Richtung der Diastereoseitendifferenzierung: Während sauerstoffhaltige Elektrophile E das anionische C-Atom von der Seite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

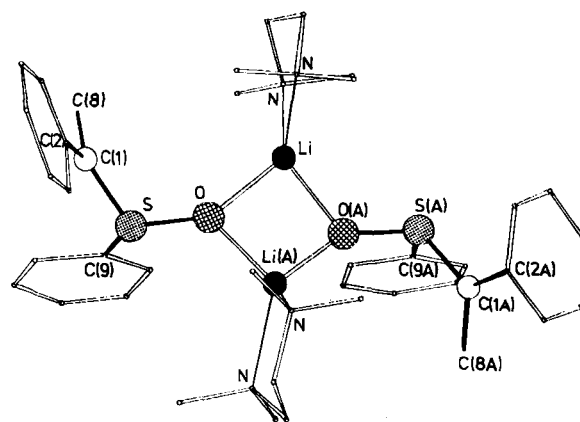
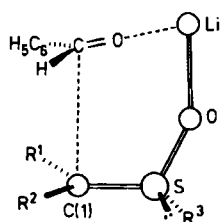


Abb. 1. Struktur des Dimers **1a** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet) bei -65°C . Raumgruppe $C2/c$, $a = 3835(2)$, $b = 1201.5(6)$, $c = 1813(1)$ pm, $\beta = 96.59(5)^\circ$, $Z = 8$ (Dimere). Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, $\theta = 2-20^\circ$. 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

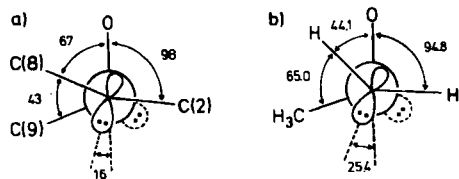
*** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

nur zu (RR/SS)-2 führt^[5] und die Protonierung von α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ generell stereoselektiv verläuft^[2], liegt wahrscheinlich auch in Lösung nur das eine, im Kristall gefundene Diastereomer **1a** vor^[6]. Der Abstand C(1)–S ist mit 163(1) pm deutlich kleiner, der Abstand S–O mit 158(1) pm etwas größer als die entsprechenden Abstände in Sulfoxiden (Dimethylsulfoxid: 180 bzw. 147 pm)^[7]. Auf eine solche Veränderung der Bindungslängen lassen auch IR-Untersuchungen an α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ schließen^[2h]. Der Torsionswinkel C(1), S, O, Li beträgt 12(2)°. Das Li-Atom liegt also nicht exakt in der Ebene C(1)–S–O. Der C(1)–Li-Abstand ist außerordentlich groß (400(3) pm)^[8], so daß von einer C–Li-Bindung nicht mehr gesprochen werden kann^[9]. Dies unterscheidet im wesentlichen die bei **1a** gefundenen Bindungsverhältnisse (Abb. 1 und Schema 2) von denen des früheren Modells (Schema 1).



Schema 2. Modell der Addition von α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ (mit den Bindungsverhältnissen von **1a** an C(1), S, O und Li) an Benzaldehyd. **1a**: R¹ = CH₃, R² = C₆H₅, R³ = C₆H₅; **1b**: R¹ = H, R² = *S-p*-Tolyl, R³ = *p*-Tolyl [**10a**, **b**]; **1c**: R¹ = H, R² = H, R³ = *p*-Tolyl [**10d**]; **1d**: R¹, R² = H, C₆H₅, R³ = C₆H₅, [**10e**].

Schema 2 ist zu entnehmen, daß die gefundene Diastereoseitendifferenzierung bei der Addition der Elektrophile E an α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ nach wie vor mit einer anziehenden O–Li-Wechselwirkung erklärt werden kann^[2b,c,e,f]. Was die Diastereoselektivität^[10] bei der Umsetzung von α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ etwa mit Benzaldehyd anbelangt, so läßt sich diejenige von **1b**^[10a,b] auch aus der Struktur von **1a** verstehen (Schema 2): Wie bei **1a** gehen sich bei **1b** sowie im Übergangszustand der Reaktion die größeren Substituenten aus dem Wege. Es ist ebenso verständlich, daß **1c**, das am anionischen C-Atom unsubstituiert ist, nicht diastereoselektiv reagiert^[10d]. Daß bei der Umsetzung von **1d** die Produkte auf verschiedene diastereomere „Anionen“ hinweisen^[10e], bleibt rätselhaft; möglicherweise ist dies auf die (experimentell belegte^[10e]) Reversibilität der Reaktion zurückzuführen.



Schema 3. Winkel [°] a) an C(1) und b) in [CH₃S(O)CH₂][–]Li⁺ (berechnet) [11].

Besondere Beachtung verdienen die Bindungsverhältnisse am anionischen C(1)-Atom und entlang der C(1)–S-Achse von **1a**. So ist C(1) nicht planar koordiniert, sondern es ragt 12(1) pm aus der Ebene S–C(2)–C(8) heraus, und zwar weg von der S–O- (und damit der O–Li-) Bindung!

¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen an α -Sulfinyl-, „Carbanionen“ in Lösung kommen in diesem Punkt zu keiner eindeutigen Aussage; C(1) könnte danach planar, aber auch „nicht ganz“ planar sein^[2f–h]. Außerdem ist das freie Elektronenpaar an C(1) aus der antiperiplanaren Lage zur S–O-Bindung um ca. 16° so weggedreht, daß es zu einer Verringerung der Abstoßung der beiden Elektronenpaare kommt (Schema 3a). Die Struktur von **1a** im Kristall stimmt damit hervorragend mit dem Ergebnis theoretischer Untersuchungen an [CH₃S(O)CH₂][–]Li⁺ überein (Schema 3b)^[11]. Daß das benzyllische C(1)-Atom abgeflachter ist und auch die Rotation bei **1a** geringer ausfällt, ist nicht überraschend^[12].

Eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 31. Juli 1986 [Z 1826]

- [1] Zusammenfassungen: a) G. Solladié in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, Orlando, FL, USA 1983, S. 157; b) G. H. Posner, *ibid.* S. 225; c) M. R. Barbachyn, C. R. Johnson, *ibid.*, Vol. 4, S. 227; d) M. Venet, *Janssen Chimica Acta* 3 (1985) Nr. 2, S. 18.
- [2] Struktur und Diastereoseitendifferenzierung: a) A. Rauk, E. Buncel, R. Y. Moir, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5498; b) T. Durst, M. Molin, *Tetrahedron Lett.* 1975, 63, zit. Lit.; c) R. R. Fraser, F. J. Schuber, Y. Y. Wigfield, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8795; d) K. Nishihata, M. Nishio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1730; *Tetrahedron Lett.* 1976, 1695; e) J. F. Biellmann, J. J. Vicens, *ibid.* 1974, 2915; 1978, 467; f) G. Chassaing, R. Lett, A. Marquet, *ibid.* 1978, 471, zit. Lit.; g) R. Lett, G. Chassaing, *Tetrahedron* 34 (1978) 2705; h) G. Chassaing, A. Marquet, J. Corset, F. Froment, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 293, zit. Lit.
- [3] Im Arbeitskreis von H.-J. Gais, Freiburg, ist die Strukturermittlung von [(C₆H₅SO)CH₂Li-TMEDA]; in Arbeit, persönliche Mitteilung vom 14. Mai 1986.
- [4] Arbeitsvorschrift für **1a**: 100 mg (0.43 mmol) α -Methylbenzyl(phenyl)sulfoxid **2** (ca. 1:1-Diastereomergemisch) in 5 mL Diethylether wurden bei Raumtemperatur mit 0.52 mmol TMEDA und 0.52 mmol *n*BuLi in Hexan versetzt. Nach 2 h wurde die Lösung auf ca. 1.5 mL eingeeengt. Nach 6–12 h ließen sich die orangefarbenen Kristalle abfüllen.
- [5] Strukturzuordnung: K. Kobayashi, Y. Kodama, M. Nishio, T. Sugawara, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3560.
- [6] Für den Austausch der beiden Substituenten an C(1) sollte bei –5°C eine freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von etwa 13 kcal/mol nötig sein [2h].
- [7] a) M. A. Viswamitra, K. K. Kannan, *Nature (London)* 209 (1966) 1016; b) R. Thomas, C. B. Shoemaker, K. Eriks, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 12.
- [8] In [1,3-Diphenylallyllithium-Diethylether], beträgt der größte Li–C-Abstand 252(3) pm: G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; in den meisten Fällen sind Li–C-Bindungen jedoch deutlich kürzer; siehe W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [9] Aus NMR-Untersuchungen an Fluor(phenylsulfinyl)methylolithium (C. Nájera, M. Yus, R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1100) wurde gefolgert, daß Li⁺ möglicherweise nur an das O- und nicht an das C-Atom gebunden sein könnte.
- [10] a) L. Colombo, C. Gennari, C. Scolastico, G. Guanti, E. Narisano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 591; b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1278; c) siehe auch D. G. Farnum, T. Veysoğlu, A. M. Cardé, B. Duhl-Emswiler, T. A. Pancoast, T. J. Reitz, R. T. King, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4009; d) G. I. Tsuchihashi, S. Iriuchijima, M. Ishibashi, *ibid.* 1972, 4605; e) C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 102.
- [11] S. Wolfe, A. Stolow, L. A. La John, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4071, zit. Lit.; die für S–CH₃⁺ und S–O berechneten Abstände betragen 1.672 bzw. 1.524 Å. In [H₃S(O)CH₂][–]Li⁺ sind jedoch die H-Atome von der S–O-Bindung weggebogen (S. Wolfe, L. A. LaJohn, D. W. Weaver, *ibid.* 25 (1984) 2863). Ursache dafür könnte der in den 3-21G*-Rechnungen als recht kurz (216 pm) ermittelte C–Li-Abstand sein.
- [12] Es ist vielmehr überraschend, daß das benzyllische C(1)-Atom, das keine C–Li-Bindung eingeht, nicht planar koordiniert ist. In α -(Phenylsulfonyl)benzylolithium (G. Boche, M. Marsch, G. M. Sheldrick, K. Harms, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573), α -Cyanbenzylolithium (G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *ibid.* 98 (1986) 373 bzw. 25 (1986) 373) und in α -Nitrobenzylolithium (G. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *ibid.*, im Druck) sind die benzyllischen C-Atome planar koordiniert. Um den möglichen Einfluß von Packungseffekten zu untersuchen, soll ein Enantiomer von **1a** zur Kristallisation gebracht werden. Enantiomere und Racemate kristallisieren meist in verschiedenen Raumgruppen.