

- B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohleicher, 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. Gramaccioli, 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. Murrayama, 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. Alischer* 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 $P4_{2}cm$, $a = 15.559(3)$, $c = 6.022(2)$ 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-52128, 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 Koef- fizienten an den Brückenkopfpositionen (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.

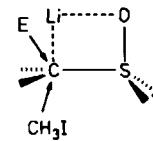
[13] a) K. E. Pfitzner, J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3027; *ibid.* 87 (1965) 5661; b) A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165.

[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.

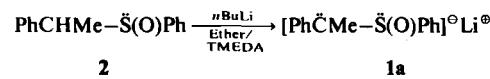
[16] P. Čársky, S. Hünig, D. Scheutzow, R. Zahradník, *Tetrahedron* 25 (1968) 4781.

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^+ zurückgeführt.



Schema 1. „Ionenpaarstruktur“-Modell für α -Sulfinylalkyllithium-Verbindungen [2b, e, f]. E = H₂O, D₂O, CO₂, RCHO, R₂CO, (CH₃O)₃PO.

Wir berichten hier über die Röntgen-Strukturanalyse von α -(Phenylsulfinyl)- α -methylbenzylolithium-Tetramethylmethylethyldiamin (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^+ 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**

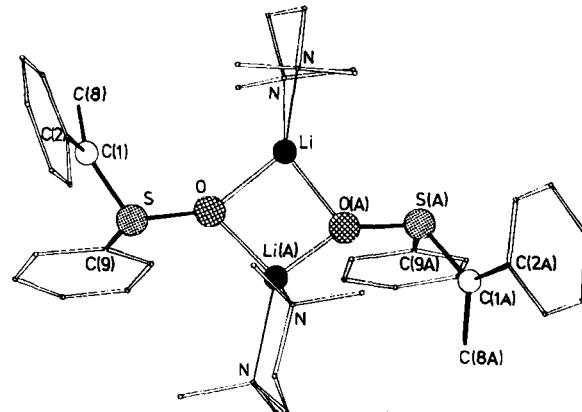


Abb. 1. Struktur des Dimers **1a** im Kristall (H-Atome nicht gezeichnet) bei -65°C . Raumgruppe $C2/c$, $a = 3835(2)$, $b = 1201.5(6)$, $c = 1813(1)$ pm, $\beta = 96.59(5)^{\circ}$, $Z = 8$ (Dimere). Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, $\theta = 2 - 20^{\circ}$. 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 $_2$ O $_2$ -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(I)-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 Zeitschriftenzitaten angefordert werden.

[α -(Phenylsulfinyl)- α -methylbenzyl lithium-Tetramethylene diamine]₂:
Kristallstruktur eines α -Sulfinyl-..Carbanions***

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

α -Sulfinyl-„Carbanionen“ $[R^1 R^2 \dot{C} - \ddot{S}(O) R^3]^\ominus$ sind

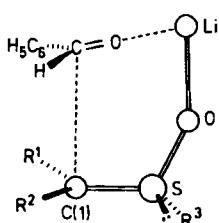
α -Sulfinyl-„Carbanionen“ [$R^1R^2\ddot{C}-\ddot{S}(O)R^3$][⊖] sind tige Synthesebausteine^[1]. So bestimmt die chirale S-Gruppe bei der Umsetzung mit Elektrophilen die R-Side der Diastereoseitendifferenzierung: Während sauerhaltige Elektrophile E das anionische C-Atom von der Seite der S-O-Bindung angreifen, nähert sich CH_3I von der gegenüberliegenden Seite (Schema 1)^[2]. Aus dieser

[*] 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

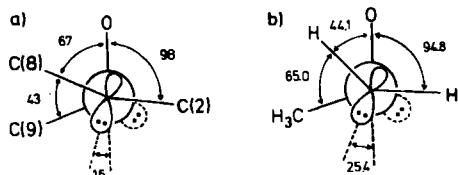
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

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) $^\circ$. 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,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 [$^\circ$] a) an C(1) und S in **1a** und b) in $[\text{CH}_3\ddot{\text{S}}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ (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 $^\circ$ 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 $[\text{CH}_3\ddot{\text{S}}(\text{O})\text{CH}_2]^-$ überein (Schema 3b)^[11]. Daß das benzylische C(1)-Atom abgeflacht 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 Strukturmöglichkeit von $[(\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{S}}\text{O})\text{CH}_2\text{Li}\cdot\text{tmeda}]_2$ 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-Diastereomerengemisch) in 5 mL Diethylether wurden bei Raumtemperatur mit 0.52 mmol TMEDA und 0.52 mmol *nBuLi* in Hexan versetzt. Nach 2 h wurde die Lösung auf ca. 1.5 mL eingeeignet. 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^* 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]_n 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. Näjera, 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. Veysoglu, 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 $\text{S}-\text{CH}_2^+$ und S-O berechneten Abstände betragen 1.672 bzw. 1.524 Å. In $[\text{HS}(\text{O})\text{CH}_2]^-\text{Li}^+$ 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 benzylische 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 benzylischen 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.