

- [6] a) D. J. Cram, M. Tishler, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4238–4239;
b) D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4240–4243.
- [7] a) L. S. Trifonov, A. S. Dreiding, L. Hoesch, D. M. Rast, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1843–1846; b) L. S. Trifonov, J. H. Bieri, R. Prewo, A. S. Dreiding, L. Hoesch, D. M. Rast, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 4243–4256.
- [8] In einem früheren Vorschlag zur Biosynthese von Bisvertinol **6** aus Sorbicillin wurde ein unterschiedlicher Weg beschrieben, bei dem eine Epoxidierung von Sorbicillin, Reduktion, Dimerisierung und anschließende Ketalisierung als Syntheseweg vermutet wird: siehe Lit. [7].
- [9] W. Baker, H. F. Bondy, J. F. W. McOmie, H. R. Tunnicliff, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2834–2835.
- [10] J. F. W. McOmie, M. S. Tute, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3226–3227. Diese Methode stellte sich bei großen Ansätzen als überlegen gegenüber der von der Arbeitsgruppe von Sartori beschriebenen heraus, siehe: F. Bigi, G. Casiraghi, G. Casnati, S. Marchesi, G. Sartori, C. Vignali, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4081–4084.
- [11] Wir danken Dr. N. Abe, Universität Shizuoka, der uns freundlicherweise die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** zur Verfügung stellte.
- [12] **7a** ergab beim Erhitzen in Benzol oder AcOH über einige Stunden nicht das Diels-Alder-Produkt **1**.
- [13] a) D. H. R. Barton, P. D. Magnus, M. N. Rosenfeld, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 301–301; b) D. H. R. Barton, P. D. Magnus, J. C. Quinney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1610–1614. Siehe auch: E. Adler, K. Holmberg, *Acta. Chem. Scand. Ser. B* **1974**, *28*, 465–472.
- [14] Es wurden auch Versuche unternommen, **7a** unter Lewis-Säure-Katalyse reagieren zu lassen. Interessanterweise wurde als Hauptprodukt bei der Behandlung von **7a** mit TBSOTf oder TMSOTf **3** erhalten, **1** wurde dabei nur in geringer Menge gebildet. – TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl; Tf = Trifluormethansulfonyl; TMS = Trimethylsilyl.
- [15] Trichodimerol **4** stand uns für einen direkten Vergleich nicht zur Verfügung.
- [16] Für die erste Synthese von enantiomerenreinem Trichodimerol durch eine Dimerisierung des entsprechenden Enantiomers von **7a** siehe: D. Barnes-Seeman, E. J. Corey, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1503–1504.

Kristallstruktur eines heterochiralen Sulfoximin-stabilisierten Dilithiomethan-Derivats

Jürgen F. K. Müller,* Markus Neuburger und Bernhard Spingler

Dilithiomethan und davon abgeleitete, durch ein Heteroatom stabilisierte Analoga waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Einerseits wurde die Aufklärung der Eigenschaften und der Strukturen dieser Verbindungen verfolgt, andererseits hatten mehrere Studien die Einsatzmöglichkeiten dieser Reagentien in der Synthese zum Ziel.^[1] Die Struktur von Dilithiomethan, der einfachsten organi-

schen polylithiierten Verbindung, wurde im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie aufgeklärt, wogegen in Lösung keine experimentellen Informationen vorliegen.^[2] In der Gasphase konnten experimentell dimere Spezies nachgewiesen werden.^[3] Aufgrund von theoretischen Studien wurden für Dilithiomethan und seine höheren Aggregate tetraedrische und planare Strukturen vorgeschlagen.^[4] Die Strukturen von Heteroatom-stabilisierten geminalen Dianionen wie dilithiierten Phosphonaten,^[5] Phosphiniminen,^[6] Sulfonen und Nitrilen^[7] wurden im Festkörper und in Lösung bestimmt sowie theoretisch vorhergesagt. Von Sulfonen und Sulfoximinen sind α , α -dilithiierte Intermediate bekannt, die in Abfangreaktionen mit Elektrophilen eine ähnliche Reaktivität wie α,α -Dianionen aufweisen.^[8] Dies gilt auch für Quasi-Dianion-Komplexe (QUADACs) wie den Komplex zwischen monolithiiertem Benzonitril und Lithiumdiisopropylamid (LDA).^[9] Geminale Dianionen wurden bereits erfolgreich als Supernucleophile oder Bisnucleophile in der organischen Synthese eingesetzt.^[1] Deshalb ist es überraschend, daß chiral substituierte Dilithiomethan-Derivate noch nicht beschrieben wurden. Aufgrund der Diastereotopie der geminalen Lithiumatome sind sie nämlich vielversprechende Reagentien für die asymmetrische Synthese.^[8, 10] Diese Reagentien könnten prinzipiell in aufeinanderfolgenden Reaktionschritten die Knüpfung von zwei C-C-Bindungen stereoselektiv vermitteln. Hier stellen wir mit der Kristallstruktur eines α,α -dilithiierten Sulfoximins den ersten experimentellen Nachweis für ein chirales Dilithiomethan-Derivat vor.

Das monolithiierte Sulfoximin **2** wurde durch Versetzen einer Lösung von racemischem **1b** in *N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylenediamin (TMEDA) mit einem Äquivalent *n*BuLi bei -78°C erhalten. Aus der gelbgrünen Lösung wuchsen gelbe Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des Lithiumkomplexes **2** im Kristall. Zum Vergleich wurde die Molekülstruktur des Eduktes **1a** ebenfalls bestimmt.^[11]

In **2** sind zwei lithiierte benzylike Sulfoximin-Einheiten mit entgegengesetzter Konfiguration am S-Atom durch N-Li-O-Brücken verknüpft und bilden so einen achtgliedrigen Ring

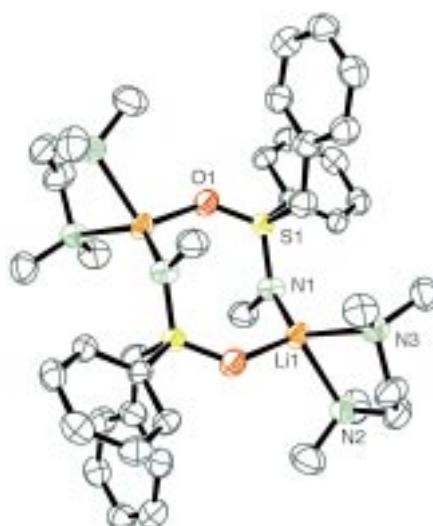
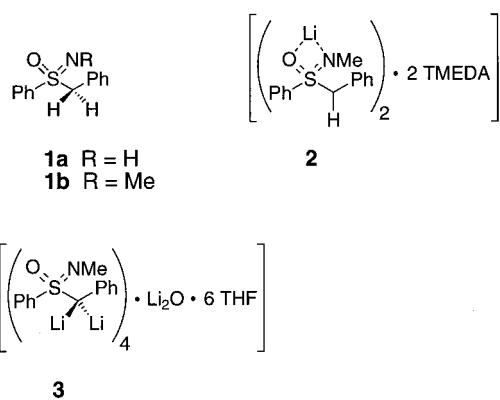


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[*] Dr. J. F. K. Müller, M. Neuburger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-1018
E-Mail: muellerju@ubaclu.unibas.ch
Dr. B. Spingler
Massachusetts Institute of Technology
Department of Chemistry
Cambridge, MA 02139 (USA)



mit der Atomabfolge $(\text{Li}(1)\text{-N}(1)\text{-S}(1)\text{-O}(1))_2$; dieser Koordinationsmodus war bereits bei lithiierten Allylsulfoximinen und anhand von theoretischen Untersuchungen bekannt.^[12] In Lithiosulfonen wurden analoge Anordnungen beobachtet.^[13] Eine Li-C-Bindung, wie sie bei anderen Sulfoximinen gefunden wurde, wird nicht gebildet.^[14] Da das benzyliche Proton in der Restelektronendichtheckarte nicht lokalisiert werden konnte, kann keine eindeutige Aussage zum Pyramidalisierungsgrad des C(α)-Atoms getroffen werden. Die Lithierung von **1b** führt zu einer Verkürzung der S-C(α)-Bindung von 1.783(2) Å in **1a** auf 1.66(1) Å in **2**.^[12]

Versetzt man eine Lösung von racemischem **1b** in THF bei -78°C mit 2.5 Äquivalenten *n*BuLi in Gegenwart von geringen Mengen H₂O, erhält man rote Kristalle von **3**: Es wurde ein tetrameres heterochirales Aggregat gebildet, das sich aus vier dilithiierten Sulfoximin-Einheiten und einem Li₆O-Kern zusammensetzt, der als Templat für die Kristallisation dient (Abbildung 2). Ohne die Anwesenheit von gerin-

wandten Hälften umgekehrte relative Konfiguration auf. Das Zentrum des Aggregats wird durch ein verzerrtes Li₆O-Oktaeder charakterisiert und enthält das kristallographische Symmetriezentrum. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde ebenfalls in einem α,ω -dilithiierten Sulfoximin, einem α,α -dilithiierten Sulfon und einem dilithiierten Phosphan gefunden.^[7a, 8] Mehrere sechsgliedrige Ringe sind an den zentralen Li₆O-Kern gebunden, so daß sich insgesamt ein sechzehngliedriger Ring mit der Atomabfolge $(\text{Li}(5)\text{-C}(1)\text{-S}(1)\text{-O}(1)\text{-Li}(4)\text{-O}(2)\text{-S}(2)\text{-C}(21))_2$ ergibt.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei verschiedene dilithiierte und durch die Bindung an jeweils zwei Li⁺-Ionen stark pyramidalisierte C-Atome. An C(21) koordinieren die beiden Li⁺-Ionen an das benachbarte Sulfoximin-Stickstoffatom und bilden einerseits ein Li(5)-C(21)-S(2)-N(2)-Vierringchelat aus, wie man es von bestimmten Monolithiosulfoximinen kennt, andererseits einen C(21)-Li(2)-N(3)-Li(3)-O(2)-S(2)-Sechsring. Sie unterscheiden sich auch in ihrer weiteren Koordinationsphäre: Bei Li(2) liegt ausschließlich Heteroatomkoordination vor (N(1), O(3)), wogegen Li(5) eine weitere C-Li-Bindung zu einem verbrückenden C-Atom und eine Li-N-Wechselwirkung aufweist. Li(5) ist innerhalb eines Li(2)-C(21)-Li(5)-C(1)-S(1)-N(1)-Sechsringmotivs sowohl an C(21) als auch an C(1) gebunden. Eine ungewöhnliche Dreifachkoordination findet man für Li(1), Li(2) und Li(3) am Li₆O-Kern.^[15] Die Li-C-Abstände (2.19(2)–2.21(2) Å) sind ähnlich wie in monolithiierten Sulfoximinen. Das gilt auch für die Li-N-Abstände im Li-C-S-N-Vierringchelat (2.23(2) Å).^[12, 14] Die Längen der Bindung von Li zu den Sulfoximin-O-Atomen sind deutlich größer als die Li-O-Bindungslängen innerhalb des Li₆O-Oktaeders. Die S-C(α)-Bindungen (1.61(1) und 1.64(1) Å) sind im Vergleich zu **1a** (1.783(2) Å) und **2** (ca. 1.66(1) Å) außerordentlich kurz, was aber typisch und charakteristisch für entsprechend dilithiierte Sulfoximine, Sulfone, Phosphonate und Nitrile ist.^[5–8] Ein Vergleich von **3** mit **2** offenbart, daß in **3** die Atomabfolge des Achtringmotivs $(\text{Li-N-S-O})_2$ von **2** durch den eingeschobenen Li₆O-Oktaeder unterbrochen wird, so daß sich zwei Li(1)-N(2)-S(2)-O(2)-Li(3)-O(3)-Sechsringe bilden. Diese haben das Atom O(3) in einer spiro-ähnlichen Anordnung. Daraus schließen wir, daß ein Komplex zwischen dem Li₆O-Oktaeder und den monolithiierten Sulfoximin-Einheiten in **2** als Templat für die Bildung von **3** dient. Nach der Zweifachlithierung führt die koordinative Absättigung des zweiten Li⁺-Ions mit den Heteroatomen der Sulfoximingruppe und des Solvens zu einem höheren Aggregat als bei der monolithiierten Vorstufe **2**. Die Bildung von zwei C-Li-Bindungen pro Sulfoximin-Einheit läßt somit ein chirales Dilithiomethanderivat mit diastereotopen Lithiumatomen entstehen. In weiterführenden Arbeiten versuchen wir den Austausch eines der beiden diastereotopen Lithiumatomen durch ein Übergangsmetallatom, um ein neues stereogenes Zentrum am C(α)-Atom einzuführen.^[16]

Experimentelles

2: Eine Lösung von **1b** (105 mg, 0.41 mmol) in TMEDA (2 mL) wurde mit *n*BuLi in *n*-Hexan (0.28 mL, 1.58 M, 0.45 mmol) bei -78°C versetzt. Nach 24 h bei Raumtemperatur hatten sich gelbe Kristalle von **2** gebildet, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (56 mg, 37%).

Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall. H-Atome und zwei fehlgeordnete THF-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

gen Mengen Wasser konnten keine Kristalle erhalten werden. **3** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, und die Elementarzelle enthält einen Cluster mit zwei fehlgeordneten THF-Molekülen. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Gitters weisen die S-Atome der asymmetrischen Einheit eine zur symmetriever-

3: Eine Lösung von **1b** (54 mg, 0.22 mmol) und H₂O (0.272 mL, 0.11M, 0.03 mmol) in THF (2 mL) wurde mit *n*BuLi in Hexan (0.35 mL, 1.58M, 0.55 mmol) bei -78°C versetzt. Nach 24 h bei -78°C hatten sich rote Kristalle von **3** gebildet, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten (15 mg, 17%).

Eingegangen am 24. Juni 1999 [Z 13621]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3549–3552

Stichwörter: Aggregation • Chiralität • Lithium • Strukturaufklärung • Sulfoximine

- [1] a) A. Streitwieser, S. M. Bachrach, A. Dorigo, P. v. R. Schleyer in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapce, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 1–44; b) A. M. El-Nahas, I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241–3267; c) P. Bonete, C. Nájera, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4111–4122; d) F. Caturia, C. Nájera, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2833–2836; e) K. Ramig, M. A. Kuzemko, K. McNamara, T. Cohen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1968–1969; f) A. Maerker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–62; g) H.-J. Gais, J. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1529–1532; h) D. Seebach, M. Pohmakot, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4047–4058; j) H.-H. Vogt, R. Gompper, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2884–2897; k) C. J. Kowalsky, M. L. O'Dowd, M. C. Burke, K. W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5411–5412; l) E. M. Kaiser, J. D. Petty, P. L. A. Knutson, *Synthesis* **1977**, 509–550; m) S. Brenner, M. Bovete, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 153–158.
- [2] a) G. D. Stucky, M. M. Eddy, W. H. Harrison, R. Lagow, H. Kawa, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425–2427; b) J. A. Gurak, J. W. Chinn, R. J. Lagow, H. Steinfink, S. C. Yannoni, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3717–3720.
- [3] H. Kawa, B. C. Manley, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5313–5314.
- [4] a) N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, Y. D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146–1151; b) A. M. El-Nahas, P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 596–626; c) P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, G. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475; d) T. Clark, P. v. R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 579–581.
- [5] J. F. K. Müller, M. Neuburger, B. Spingler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 97–99; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 92–94.
- [6] a) C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939–2940; b) A. Kasani, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483–1484.
- [7] a) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978–980; b) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 186–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1307–1311.
- [8] a) J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2182–2190; b) M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064–1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986–988; c) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Staufer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1353–1355.
- [9] a) A. Maerker in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A. -M. Sapce, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 477–577; b) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1424–1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1392–1393; c) P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2909–2912.
- [10] J. F. K. Müller, R. Batra, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 27–32.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **1**: C₁₃H₁₃N₁O₁S₁, M_r=231.31, monoklin, Raumgruppe P12₁/c1, a=11.941(1), b=5.628(1), c=17.728(2) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=104.703(9)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=1152.4(3) Å³, Z=4, F(000)=488, $\rho_{\text{ber.}}=1.33$ kg m⁻³, $\mu=0.25$ mm⁻¹, Kristallgröße=0.1×0.45×0.5 mm, T=293 K, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda=0.71069$ Å), Meßmodus $\omega/2\theta$, $\theta_{\text{max.}}=30.44^\circ$, 3017 gemessene Reflexe, 2809 unabhängige Reflexe, 2020 Reflexe in der Verfeinerung ($I>3.00\sigma(I)$), 150 Parameter, R=0.0381. – Röntgenstrukturanalyse von **2**: C₂₀H₃₀Li₁N₃O₁S₁, M_r=367.48, triklin, Raumgruppe P1, a=9.623(1), b=10.194(3), c=

- 11.501(4) Å, $\alpha=104.60(2)^\circ$, $\beta=96.38(2)^\circ$, $\gamma=107.03(2)^\circ$, V=1022.8(5) Å³, Z=2, F(000)=396, $\rho_{\text{ber.}}=1.19$ kg m⁻³, $\mu=1.45$ mm⁻¹, Kristallgröße=0.1×0.15×0.5 mm, T=193 K, Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda=1.54180$ Å), Meßmodus $\omega/2\theta$, $\theta_{\text{max.}}=77.50^\circ$, 3253 gemessene Reflexe, 3101 unabhängige Reflexe, 1458 Reflexe in der Verfeinerung ($I>3.00\sigma(I)$), 235 Parameter, R=0.0875, R_w=0.0640. – Röntgenstrukturanalyse von **3**: C₄₈H₆₆Li₅N₂O_{7.5}S₂, M_r=889.89, triklin, Raumgruppe P1, a=12.675(2), b=13.348(2), c=15.152(2) Å, $\alpha=81.26(1)^\circ$, $\beta=87.95(1)^\circ$, $\gamma=73.69(1)^\circ$, V=2431.8(7) Å³, Z=4, F(000)=950, $\rho_{\text{ber.}}=1.22$ kg m⁻³, $\mu=1.79$ mm⁻¹, Kristallgröße=0.04×0.20×0.23 mm, T=193 K, Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda=1.54180$ Å), Meßmodus $\omega/2\theta$, $\theta_{\text{max.}}=74.33^\circ$, 4240 gemessene Reflexe, 4078 unabhängige Reflexe, 3102 Reflexe in der Verfeinerung ($I>3.00\sigma(I)$), 583 Parameterzahl, R=0.1492, R_w=0.0694, Gewichtungsschema $\omega(1-(\delta F/6\sigma F)^2)^2$, max./min. Restelektronendichte 0.45/–1.10 e Å⁻³, $R=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$, R_w=[$\Sigma(|F_o|-|F_c|)^2\omega)/\Sigma F_o^2\omega)]^{1/2}$. – Die Kristalle von **2** und **3** wurden mit Perfluorpolyether auf eine Glasfaser geklebt, auf dem Diffraktometer montiert und mit einer Oxford-Cryostream-Apparatur auf 193 K gekühlt. **1a** wurde bei Raumtemperatur in einer Glaskapillare vermessen. Elementarzellenparameter wurden durch Zentrieren von 21 unabhängigen, starken Reflexen mit $11^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit einem Graphitmonochromator durchgeführt. Die üblichen Korrekturen wurden angewandt. Absorptionskorrekturen wurden mit φ -Scans ausgeführt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden mit dem Programm SIR92^[17] gelöst. Anisotrope Verfeinerungen (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) wurden mit dem Programm CRYSTALS^[18] für alle Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch bestimmt. Die fehlgeordneten THF-Moleküle in **3** wurden mit geeigneten Restraints verfeinert. Polynomische Gewichtungen nach Chebychev wurden verwendet, um die Verfeinerung abzuschließen.^[19] Die Streufaktoren sind entnommen aus: *International Tables for Crystallography, Vol. IV* (Hrsg.: T. Hahn), Kluwer Academic Publishers, London, **1995**, Tab. 2.2B. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-127623, -127624 und -127625 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] a) J. F. K. Müller, R. Batra, B. Spingler, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 820–826; b) H.-J. Gais, D. Lenz, G. Raabe, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7437–7440.
- [13] a) H.-J. Gais, M. v. Gumpel, G. Raabe, J. F. K. Müller, S. Braun, H. J. Lindner, S. Rohs, J. Rumsink, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1627–1651; b) J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 615–618; c) H.-J. Gais, J. Müller, J. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4002–4003; d) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 96–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 100–102; e) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Günther, F. Lopez, H. J. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1025–1027; f) W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 868–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 846–847; g) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *22*, 1259–1262; h) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 916–917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 939–940; i) H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 865–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 859–860; j) G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 577–578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 573–574.
- [14] a) J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, *53*, 419–422; b) H.-J. Gais, U. Dingerdissen, C. Krüger, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3775–3776; c) H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 938–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 914–915.
- [15] M. Adler, M. Marsch, N. S. Nudelman, G. Boche, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1345–1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1261–1263.
- [16] a) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 607–609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 608–609; b) J. Vollhardt,

- H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 695–697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 696–697.
 [17] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435–435.
 [18] D. J. Watkin, R. J. Carruthers, P. Betteridge, *Crystals*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1985**.
 [19] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, *35*, 698–699.

Dekoration von Mikroporen mit zweizähnigen Lewis-Säuren: spontane Selbstorganisation von 1,2-Bis(chlormercurio)tetrafluorbenzol**

Martin Tschinkl, Annette Schier, Jürgen Riede und François P. Gabbaï*

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Mehrzähnige Lewis-Säuren bilden eine rasch anwachsende Verbindungsklasse, die aus einfach aufgebauten Verbindungen^[1–8] sowie aus komplizierter zusammengesetzten Makrocyclen^[9–11] besteht. Diese Verbindungsklasse hat große Bedeutung auf mehreren Gebieten der Chemie, darunter die Aktivierung organischer Reaktionen^[1] und die organometallische Katalyse^[2] sowie die molekulare^[3,5–10] und Anionen-Erkennung.^[6–11] Wir planten, vielzähnige Lewis-saure Funktionalitäten in supramolekulare, nanoporöse Strukturen^[12] einzubauen, um so eine maßgeschneiderte Entwicklung von neuartigen Materialien zu ermöglichen, die sich durch eine ungewöhnliche Affinität gegenüber Gastmolekülen^[13] oder durch katalytische Aktivität^[14] auszeichnen. Wir berichten

hier, daß sich die starre bifunktionelle Lewis-Säure 1,2-Bis(chlormercurio)tetrafluorbenzol^[15] **1** zum Aufbau eines mikroporösen Feststoffs mit inwendigen Lewis-sauren Zentren eignet. Dabei bleibt die Zweizähnigkeit der Lewis-Säure **1** erhalten. Ferner berichten wir, daß sich die Gastmoleküle des Wirtgitters austauschen lassen. Diese Arbeit ist Teil unseres gegenwärtigen Forschungsinteresses an der Strukturchemie bifunktioneller Lewis-Säuren als Bausteine für supramolekulare Strukturen.^[16]

[*] Prof. F. P. Gabbaï, Dipl.-Chem. M. Tschinkl

Department of Chemistry

Texas A&M University

College Station, TX 77843-3255 (USA)

Fax: (+1) 409-845-4719

E-mail: gabba@mail.chem.tamu.edu

Dr. A. Schier, J. Riede

Anorganisch-chemisches Institut

Technische Universität München

D-85747 Garching

[**] Wir danken dem Department of Chemistry der Texas A&M University und dem Lehrstuhl von Prof. H. Schmidbaur an der TU München für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Diese Arbeit wurde vom Freistaat Bayern/Technische Universität München und dem DAAD (Promotionsstipendium für M.T.) finanziell unterstützt.

Durch langsames Verdampfen des Solvens einer DMSO-Lösung von **1** erhält man Kristalle der Zusammensetzung **1**·(DMSO)₃ **2**.^[17] Im IR-Spektrum dieser neuen Verbindung **2** erkennt man eine nicht aufgelöste breite Absorption im Frequenzbereich der S=O-Streckschwingung, was auf das Vorliegen chemisch nichtäquivalenter DMSO-Moleküle hindeutet.^[17] Diese Annahme wird durch das ¹³C-Festkörper-MAS-NMR-Spektrum bestätigt, das zwei Signale für die Methylgruppen enthält.^[17]

Der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[18] nach besteht die asymmetrische Einheit von **2** aus einem Molekül **1**·(μ_2 -DMSO)₂ und einem nichtkoordinierenden DMSO-Molekül (Abbildung 1). Jedes der koordinierenden DMSO-Moleküle

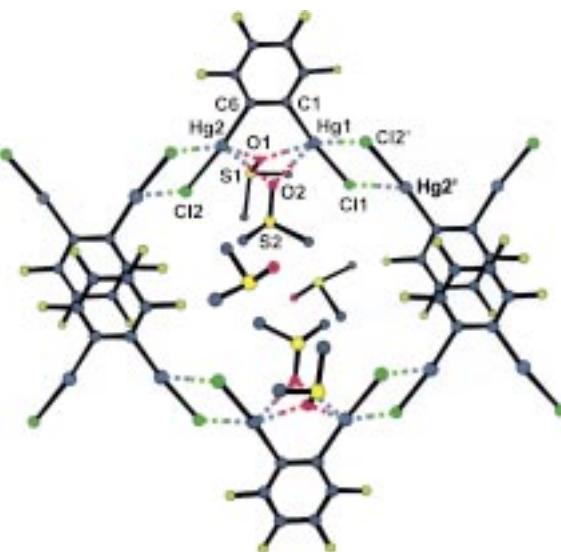


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell von **2**. Die Hg...Cl- und π - π -Kontakte werden in dieser Darstellung deutlich. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Hg(1)-C(1) 2.063(7), Hg(1)-Cl(1) 2.315(2), Hg(1)-O(1) 2.689(6), Hg(1)-O(2) 2.785(5), Hg(2)-C(6) 2.050(6), Hg(2)-Cl(2) 2.319(2), Hg(2)-O(1) 2.623(5), Hg(2)-O(2) 2.686(5), S(1)-O(1) 1.497(6), S(2)-O(2) 1.522(2); C(1)-Hg(1)-Cl(1) 173.6(2), C(1)-Hg(1)-O(1) 89.9(2), Cl(1)-Hg(1)-O(1) 94.67(13), C(1)-Hg(1)-O(2) 87.2(2), Cl(1)-Hg(1)-O(2) 98.28(11), O(1)-Hg(1)-O(2) 73.6(2), C(6)-Hg(2)-Cl(2) 174.9(2), C(6)-Hg(2)-O(1) 91.6(2), Cl(2)-Hg(2)-O(1) 91.10(13), C(6)-Hg(2)-O(2) 89.3(2), Cl(2)-Hg(2)-O(2) 95.53(11).

wird durch die zweizähnige Lewis-Säure chelatisiert. Die resultierenden Hg-O-Bindungslängen (im Mittel 2.70 Å) sind kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff (1.54 Å)^[19] und Quecksilber (1.73–2.00 Å).^[20] Sie sind damit ähnlich lang wie die Hg-O-Abstände von 2.793 und 2.804 Å im DMSO-Chelat-Komplex 1,8-Bis(chlormercurio)-naphthalin · (μ_2 -DMSO).^[4]

Bei einer Untersuchung der Zellpackung erkennt man die Bildung unendlicher, zweidimensionaler Lagen. Der Zusammenschnitt innerhalb dieser Lagen kommt durch zwei verschiedene Typen von Wechselwirkungen zustande: Entlang der y-Achse wird die Bildung von Ketten deutlich, in denen einzelne Moleküle von **1** über Hg₂Cl₂-Brücken miteinander verbunden sind (Hg(1)-Cl(2') 3.261, Hg(2')-Cl(1) 3.555 Å; van-der-Waals-Radius von Cl: 1.58–1.78 Å^[19]). Dieses Strukturmotiv findet sich häufig in den Festkörperstrukturen von Organoquecksilberhalogeniden.^[21] Diese Ketten sind parallel