

# Röntgenstrukturanalyse des dimeren 2,2-Diphenylcyclopropanthiocarbonsäure-*S*-*tert*-butylester-Lithium-Enolat · TMEDA-Komplexes: ein „ganz normales“ Ester-Enolat und ein „ganz normales“ Methylen cyclopropan-Derivat

Ekkehardt Hahn<sup>1)</sup>, Thomas Maetzke<sup>2)</sup>, Dietmar A. Plattner und Dieter Seebach\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Eingegangen am 10. Mai 1990

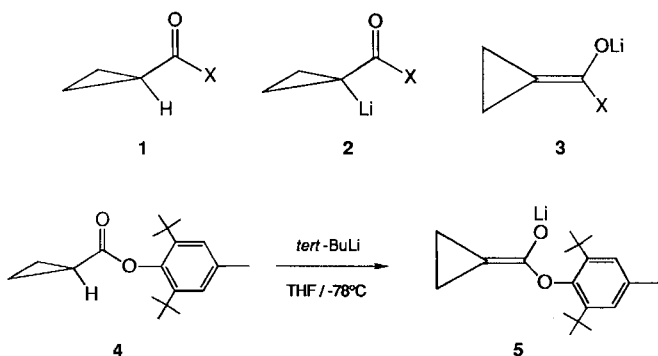
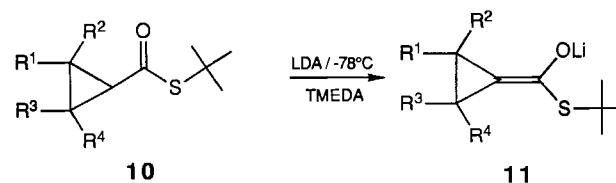
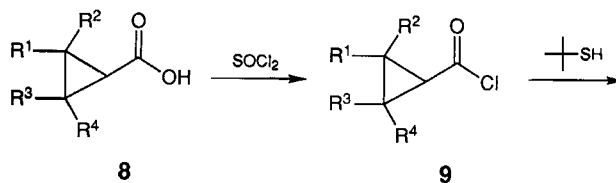
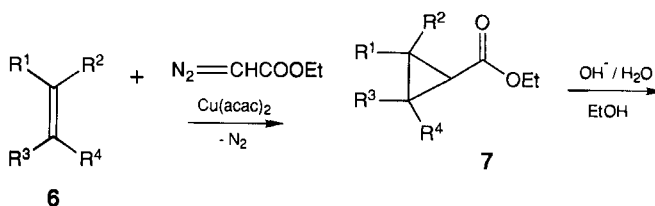
**Key Words:** Cyclopropanecarbothioate / Enolate / Cyclopropane, derivative / Clathrate

## X-ray Crystal Structure of the Dimeric *tert*-Butyl 2,2-Diphenylcyclopropanecarbothioate Lithium Enolate · TMEDA Complex: an "Ordinary" Ester Enolate Containing an "Ordinary" Methylenecyclopropane Moiety

After many unsuccessful attempts we now succeeded in growing a suitable crystal of a cyclopropanecarbothioate lithium enolate (title compound **11c**) for X-ray crystal structure analysis. **11c** crystallizes as a tetramethylethylenediamine (TMEDA) complex in large cubes and contains hexane, is unstable above  $-20^{\circ}\text{C}$  and twinned. **11c** is not *C*-lithiated, but exhibits features normal for an ester lithium enolate: a double bond with planar trigonal centers, a methylene cyclopropane moiety with bond lengths and angles almost identical with

those in corresponding hydrocarbons, a dimeric aggregation with an almost planar  $\text{Li}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}$  ring, with the large hydrocarbon units in a *cis* arrangement (Figure 1, 2). A comparison with other lithiated cyclopropanes is made (Figure 3). The X-ray crystal structure analysis shows **11c** to form a channel structure in which *n*-hexane is included. The structure described here is the first one of a thiocarboxylic acid *S*-ester lithium enolate.

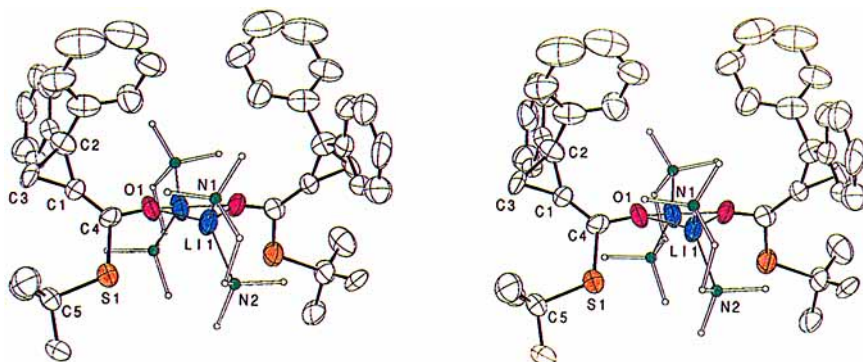
Cyclopropane, die mit Carbanion-stabilisierenden Gruppen (COR,  $\text{SO}_2\text{R}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{CN}$ )<sup>3)</sup> substituiert sind, weisen im allgemeinen eine erniedrigte Acidität im Vergleich zu den offenkettigen Analoga auf, wogegen Cyclopropan selbst acider als weniger gespannte cyclische und offenkettige Alkane ist. Dieses Phänomen wird mit der Zunahme der Spannungsenergie um ungefähr 13 kcal/mol<sup>4)</sup> bei der Einführung eines trigonalen Zentrums in den Cyclopropanring<sup>5)</sup> erklärt, siehe z. B. das Enolat **3**. Trotzdem konnte bisher die Frage, ob im Enolat eines Cyclopropanecarbonsäureesters oder -thioesters (**1**) eine *O*- (**3**) oder *C*-metallierte Spezies (**2**) wie in den analogen  $\alpha$ -Cyan-<sup>6)</sup> und  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanion-Derivaten<sup>7,8)</sup> vorliegt, nicht beantwortet werden; die hohe Reaktivität solcher Ester-Enolate<sup>3a)</sup> spricht allerdings für den letzteren Fall.



Schon lange hatte der Wunsch bestanden, durch Kristallstrukturanalyse zu einer Beantwortung dieser Frage zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden geeignete Modellverbin-

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
c	Ph	Ph	H	H

Abb. 1. Stereozeichnung (ORTEP) des dimeren Komplexes  $[2 \mathbf{11c} \cdot 2 \text{TMEDA}]$  im Kristall. Die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet (H-Atome wurden weggelassen)



dungen hergestellt und das Kristallisationsverhalten der lithiierten Derivate untersucht.

Bei der Deprotonierung von Cyclopropancarbonsäure-BHT-Estern<sup>9)</sup> **4** mit *t*BuLi hatte sich gezeigt, daß die lithiierten Spezies **5** bei  $-78^\circ\text{C}$  zwar als Niederschläge anfallen können<sup>3a)</sup>, die Züchtung „röntgentauglicher“ Kristalle gelang jedoch nicht. Dagegen konnten von den entsprechenden Cyclopropan- und 2-Methylcyclopropanthiocarbonsäure-*S-tert*-butylester Lithium-Enolaten in Gegenwart von TMEDA Kristalle erhalten werden, die jedoch stets verwilligt waren<sup>10)</sup>.

Nach diesen Beobachtungen wurden nun di- und tetra-substituierte Cyclopropanthiocarbonsäure-*S-tert*-butylester **10** durch Cyclopropanierung von Olefinen<sup>11)</sup> **6** mit Diazoessigester, Verseifung der Ester **7** zu den Carbonsäuren **8** und Umsetzung der zugehörigen Säurechloride **9** mit *tert*-Butylthiol hergestellt.

Die Versuchsreihe zur Kristallisation der Lithium-Enolate **11** führte bei **11c** zu glasklaren, großen würfeligen Kristallen, die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Zusammensetzung von **11c**:TMEDA:Hexan = 1:1:1 hatten und bis max.  $-20^\circ\text{C}$  stabil waren.

### Struktur des 2,2-Diphenylcyclopropancarbonsäure-thioester-Lithium-Enolat/TMEDA-Komplexes

Die Röntgenstrukturanalyse (Stereo-ORTEP-Zeichnung in Abb. 1, Atomkoordinaten in Tab. 1) zeigt, daß es sich um ein Dimer der Zusammensetzung  $(2 \mathbf{11c} \cdot 2 \text{TMEDA})$  mit kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie handelt. Ähnlich wie in anderen Ester-<sup>12)</sup>, Keton-<sup>13a)</sup> und Amid-Enolaten<sup>13,14)</sup>, die in

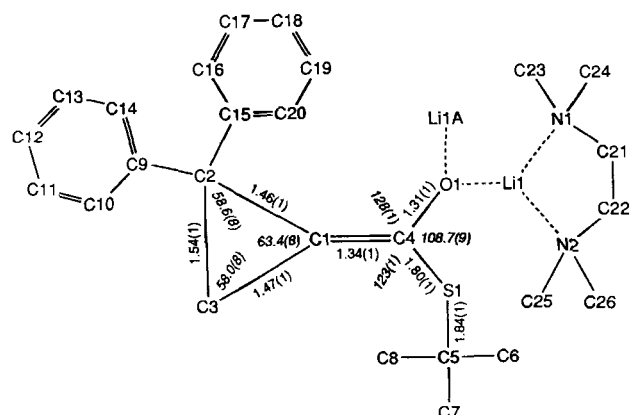


Abb. 2. Atomnumerierung und die wichtigsten Abstände [Å] und Winkel [°] in **11c**

Gegenwart von TMEDA kristallisiert wurden, besteht die zentrale Koordinations-Einheit aus einem fast planaren Li–O–Li–O-Vierring (der Winkel, um den dieser Vierring entlang der Li–Li-Diagonalen gefaltet ist, beträgt  $160^\circ$ ). An jedes Lithiumatom ist ein TMEDA-Molekül in üblicher Art und Weise koordiniert; die Koordinationsabstände zum Lithiumatom liegen im normalen Bereich (Li–O: 1.83, 1.91 Å; Li–N: 2.14, 2.22 Å). Damit ist auch dieses gespannte Thiolester-Enolat eindeutig am Sauerstoff metalliert und es besteht keine Wechselwirkung der Li-Atome mit den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen im Dreiring; offensichtlich wird die erhöhte Spannungsenergie in **11c** durch die größere Bindungsenergie O–Li (vs. C–Li) ausgeglichen<sup>15)</sup>. Die schwache Pyramidalisierung an C1 ( $\Delta = 0.07 \text{ \AA}$ ) kann gerade noch als signifikant innerhalb der Standardabweichung der C–C-Bin-

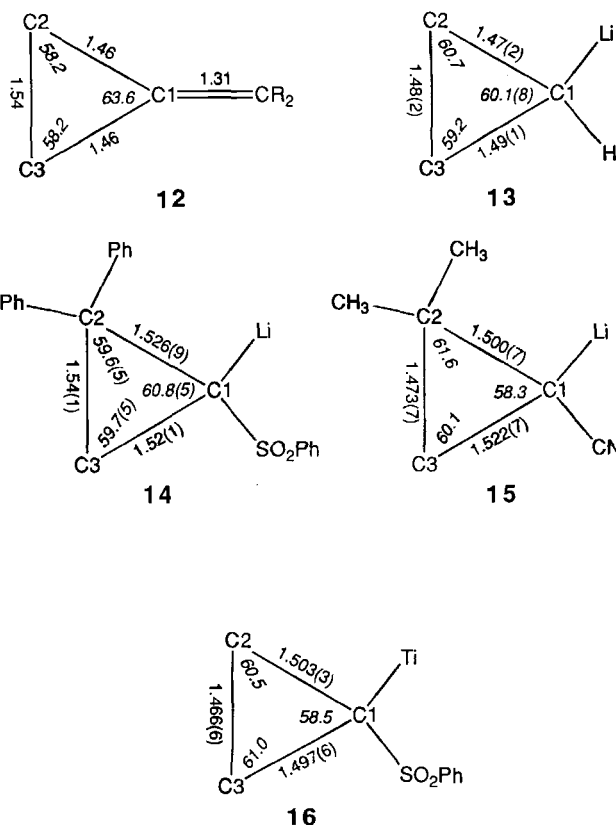


Abb. 3. Mittelwerte von Bindungslängen und -winkeln in Methylcyclopropanen **12** (fünf Strukturen aus dem CSD<sup>19)</sup>) und Vergleich der bisher bekannten Strukturen der metallierten Cyclopropanderivate **13–16**

ungslängen ( $3 \sigma_{C-C} = 0.03 \text{ \AA}$ ) angesehen werden. Die Länge der Doppelbindung und der C–O-Abstand entsprechen exakt denjenigen in bisher bekannten Ester-Lithium-Enolaten (siehe Abb. 2). Es fällt aber auf, daß im Gegensatz zu Ester- und Amid-Enolaten, wo nur der Winkel C–C–OLi aufgeweitet ist, und die beiden anderen Winkel an diesem trigonalen Zentrum kleiner als  $120^\circ$  sind, sowohl C1–C4–O1 als auch C1–C4–S1 größer als  $120^\circ$  ist, der Winkel O1–C4–S1 dafür um  $11^\circ$  unter diesem Wert liegt<sup>16)</sup>.

Die Verkürzung der Bindungslängen C1–C2 und C1–C3 bzw. Verlängerung der dem  $sp^2$ -Kohlenstoffatom gegenüberliegenden Bindung C2–C3 im Ring gegenüber dem unsubstituierten Cyclopropan (C–C:  $1.509 \text{ \AA}$ <sup>17)</sup>) entsprechen den schon früher gefundenen (Raman- und Mikrowellen-Spektroskopie<sup>18)</sup>, Röntgenstrukturanalyse<sup>19)</sup>) und berechneten Werten<sup>18)</sup>, vgl. die Daten in **12** von Abb. 3 mit denen in Abb. 2.

Ist das Metallatom jedoch wie in den Sulfonen<sup>7,8)</sup> **14** und **16** als auch im Nitril<sup>6)</sup> **15** am carbanionischen Kohlenstoff C1 gebunden, so bleiben die vorhergesagten<sup>20)</sup> und durch eingehende Untersuchungen anhand von Kristallstrukturen des CSD bestätigten<sup>17,21)</sup> Effekte an einem einen Akzeptorsubstituenten tragenden Cyclopropan (Bindungsdehnung von C1–C2 bzw. C1–C3 und Bindungsverkürzung von C2–C3 gegenüber dem unsubstituierten Cyclopropan) bestehen (siehe Abb. 3), wobei das Metall als elektropositiver Substituent laut Rechnungen tendenziell einen gleichsinnigen Beitrag leistet<sup>22)</sup>.

In der Röntgenstrukturanalyse von Cyclopropyllithium<sup>23)</sup> (**13**) findet man allerdings kürzere C1–C2- bzw. C1–C3-Abstände. Die lange C2–C3-Bindung in **14** ist vermutlich eine Folge der Substitution durch zwei Phenylringe am Dreiring.

In der Kristallstruktur von **11c** ist die Enolat-Doppelbindung *E*-konfiguriert<sup>24)</sup>. Der Torsionswinkel C1–C4–S1–C5 beträgt  $14^\circ$ , so daß die Atome des Dreirings sowie C4, O1, S1 und C5 annähernd in einer Ebene liegen; in den bisher bekannten Li-Ester-Enolatstrukturen ist der entsprechende Diederwinkel größer<sup>12)</sup>. Rein visuell erinnert diese Struktur an diejenige des *N,N*-Dimethylcycloheptatriencarbonsäureamid-Lithium-Enolat/THF-Komplexes<sup>13b)</sup>: Auch dieser liegt als dimeres Aggregat mit einer zwar nicht kristallographischen, aber doch annähernd zweizähligen Symmetrie vor, wobei die  $C_2$ -Achse senkrecht zur Li–O–Li–O-Ringebene verläuft, und damit die großen Gruppen in einer Art *syn*-Beziehung bezüglich des Li–O–Li–O-Vierlings zueinander stehen.

Schließlich soll auf eine besondere Eigenschaft der Kristallstruktur von **11c** näher eingegangen werden: **11c** bildet mit *n*-Hexan, aus dem es kristallisiert wurde, ein Clathrat im Verhältnis 1:1<sup>25)</sup>. Entlang den vierzähligen Drehinversionsachsen der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/nbc$  verlaufen kanalförmige Hohlräume mit einem Durchmesser von ca.  $6 \text{ \AA}$ . Zwar liegen nach Differenz-Fourier-Rechnungen die höchsten verbleibenden Elektronendichtepeaks der Struktur

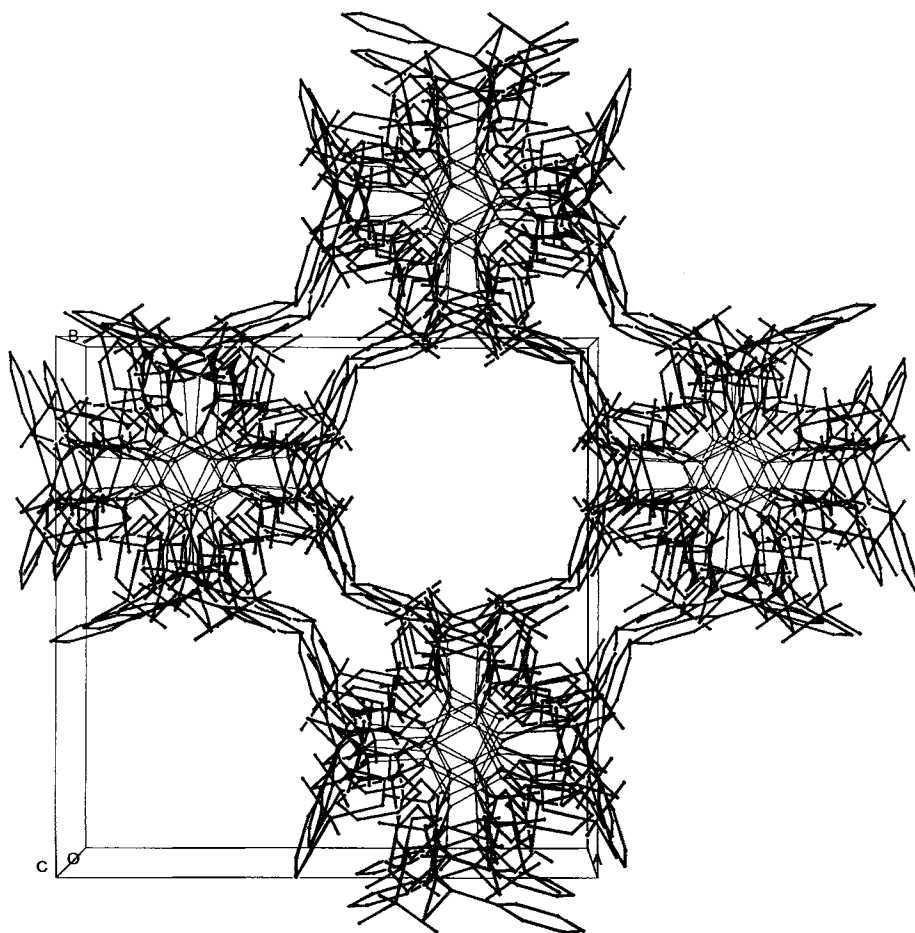


Abb. 4. Packungsdiagramm von  $[2 \text{ 11c} \cdot 2 \text{ TMEDA}] \cdot 2 \text{ n-Hexan}$ . Es sind insgesamt vier Zell-Inhalte, zwei Zell-Einheiten in 001-Richtung ohne Hexanmoleküle gezeichnet

innerhalb dieser Kanäle, jedoch ist es nicht überraschend<sup>26)</sup>, daß die dort eingelagerten Hexanmoleküle vollständig ungeordnet gepackt sind, so daß kein zusammenhängendes *n*-Hexan-Fragment aufgefunden werden konnte. Mit sechs zusätzlichen C-Atomlagen in den Kanälen mit freier Besetzungszahl konnte die Struktur gut bis zu einer Restelektroendichte von  $0.5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  verfeinert werden. Dazu muß noch angemerkt werden, daß zwar laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der während 30 Minuten bei  $-30^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ( $10^{-3}$  Torr) getrockneten und in  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{COOD}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  gelösten Kristalle das Verhältnis von **11c**:TMEDA:*n*-Hexan ziemlich genau 1:1:1 war, es jedoch denkbar wäre, daß gar kein ganzzahliges Verhältnis an eingeschlossenem Lösungsmittel besteht.

In Vorversuchen zeigte es sich, daß in Gegenwart von THF und TMEDA Kristalle eines Komplexes der Zusammensetzung **11c**:THF = 1:1 entstehen können, die jedoch für die Röntgenstrukturanalyse unbrauchbar waren. Dieser Komplex scheint weder mit THF noch mit Hexan ein Clathrat zu bilden. Als Struktur wäre ein dem vorliegenden Fall ähnliches Aggregat mit je zwei am Lithium koordinierten THF-Liganden denkbar. Daß diese Molekülstruktur mit zwei Phenylringen an einem Dreiring anscheinend zu Clathratbildung neigt, zeigt das Beispiel des 1-(Phenylsulfonyl)-2,2-diphenylcyclopropyllithiums, wo ein Äquivalent Dimethoxyethan zusätzlich ins Kristallgitter eingebaut wird<sup>7)</sup>.

## Experimenteller Teil

Darstellung und Umkristallisation der Li-Enolate erfolgte unter Argon mit frisch über Kalium destillierten Lösungsmitteln und über  $\text{CaH}_2$  destilliertem TMEDA. — NMR [<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, interner Standard: TMS)]: Bruker WP-200 und WM-300, Varian Gemini-200. — IR: Perkin-Elmer 782. — MS (EI, 70 eV): Hitachi-Perkin-Elmer-Modell RMU-6 M; (CI, 70 eV): VG-TRIBRID.

**2,2-Dimethylcyclopropanthiocarbonsäure-S-tert-butylester (10a)**: Gemäß Lit.<sup>27)</sup> wurden zu einer Lösung von 21.9 g (165 mmol) Säurechlorid<sup>28)</sup> **9a** und 13 ml (165 mmol) Pyridin in 70 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Eiskühlung während 2 h 18.7 ml (165 mmol) *tert*-Butylthiol getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde so viel Wasser zugesetzt, daß ein klares Zweiphasensystem entstand, und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zweimal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -, zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach zweimaliger Destillation wurden 14.7 g (48%) **10a** als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp.  $90^\circ\text{C}/22 \text{ mbar}$ . — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2965 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1670 (s), 1478 (w), 1457 (m), 1435 (w), 1382 (m), 1366 (m), 1263 (w), 1161 (w), 1120 (w), 1097 (s), 994 (s), 899 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (Bruker WP-200 SY, 200 MHz):  $\delta = 0.80$  (dd,  $J_1 = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 4.2 \text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 1.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (dd,  $J_1 = 5.4 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 4.2 \text{ Hz}$ , 1H, 3-H), 1.44 (s, 9H, *t*Bu), 1.79 (dd,  $J_1 = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 5.4 \text{ Hz}$ , 1H, 1-H). — <sup>13</sup>C-NMR (Bruker WP-200 SY, 50 MHz):  $\delta = 197.4$ , 47.9, 36.7, 30.0, 26.9, 25.6, 22.4, 18.2. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 186 (0.4) [ $\text{M}^+$ ], 130 (26), 97 (100), 69 (22), 57 (43), 41 (79), 39 (21), 29 (18), 27 (17).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OS}$  (186.32) Ber. C 64.46 H 9.74 Gef. C 64.38 H 9.85

**2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanthiocarbonsäure-S-tert-butylester (10b)**: Gemäß Lit.<sup>27)</sup> wurden zu einer Lösung von 19.2 g (119 mmol) Säurechlorid<sup>29)</sup> **9b** und 9.7 ml (119 mmol) Pyridin in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Eiskühlung während 2 h 13.5 ml (119 mmol) *tert*-Butylthiol

getropft. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wurde so viel Wasser zugesetzt, daß ein klares Zweiphasensystem entstand, und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zweimal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -, zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach zweimaliger Destillation wurden 19.3 g (76%) **10b** als farblose Flüssigkeit erhalten; Sdp.  $101^\circ\text{C}/16 \text{ mbar}$ . — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2920 (m), 1684 (s), 1453 (m), 1402 (m), 1389 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1325 (w), 1161 (m), 1111 (m), 1069 (s), 1005 (m), 988 (s), 832 (m), 658 (w). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta = 1.18$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.43 (s, 1H, 1-H), 1.44 (s, 9H, *t*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz):  $\delta = 197.0$ , 47.8, 45.5, 33.2, 30.0, 23.5, 16.6. — MS (CI):  $m/z$  (%) = 215 (23) [ $\text{MH}^+$ ], 159 (13), 125 (100), 97 (67), 57 (28), 55 (19), 41 (10).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OS}$  (214.37) Ber. C 67.23 H 10.34  
Gef. C 67.46 H 10.41

**2,2-Diphenylcyclopropanthiocarbonsäurechlorid (9c)**: Nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift<sup>30)</sup> wurden 13.9 g (58.3 mmol) Carbon säure<sup>31)</sup> **8c** mit 6.4 ml (87.2 mmol) Thionylchlorid unter Rückfluß gekocht. Nach Kugelrohrdestillation bei  $105^\circ\text{C}/0.07 \text{ mbar}$  wurden 14.8 g (98%) **9c** als farblose Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Stunden kristallisierte und anschließend direkt weiter umgesetzt wurde.

(±)-**2,2-Diphenylcyclopropanthiocarbonsäure-S-tert-butylester (10c)**: Gemäß Lit.<sup>27)</sup> wurden zu einer Lösung von 14.8 g (57.6 mmol) **9c** und 4.7 ml (57.6 mmol) Pyridin in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Eiskühlung während 1.5 h 6.5 ml (57.7 mmol) *tert*-Butylthiol in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde so viel Wasser zugesetzt, daß ein klares Zweiphasensystem entstand, und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 10proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zweimal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -, zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Nach zweimaliger Kugelrohrdestillation wurden 15.2 g (85%) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Tagen zu einem weißen Festkörper erstarrte: Schmp.  $61.5^\circ\text{C}$ . — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3005 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2965 (m), 1676 (s), 1600 (w), 1495 (m), 1474 (w), 1449 (m), 1365 (s), 1160 (m), 1132 (m), 1030 (s), 1013 (s), 998 (s), 892 (m). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz):  $\delta = 1.34$  (s, 9H, *t*Bu), 1.58 (dd,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 4.5$ , 1H, 3-H), 2.28 (dd,  $J_1 = 5.9$ ,  $J_2 = 4.5$ , 1H, 3-H), 2.79 (dd,  $J_1 = 7.9$ ,  $J_2 = 5.9$ , 1H, 1-H), 7.10–7.32 (m, 8H, arom. H), 7.32–7.40 (m, 2H, arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz):  $\delta = 194.9$ , 144.8, 139.5, 130.0, 128.5, 128.1, 127.6, 126.9, 126.6, 48.2, 42.1, 37.6, 29.7, 20.4. — MS (CI):  $m/z$  (%) = 311 (92) [ $\text{MH}^+$ ], 254 (78), 221 (92), 203 (39), 193 (100), 178 (65), 165 (67), 115 (72), 105 (29), 91 (62), 77 (15), 57 (80), 41 (50), 29 (27).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{OS}$  (310.46) Ber. C 77.38 H 7.14 Gef. C 77.51 H 7.27

(*2,2-Diphenylcyclopropanthiocarbonsäure-S-tert-butylester-lithium-enolat*) · TMEDA (**11c**): In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Hochvakuumanschluß, einem durch einen Septumstopfen geführten Teflonschlauch (mit aufgesetzter Eintauchfritte und einem Schlenk am anderen Ende) und Umkehrfritte (mit einem 50-ml-Zweihalskolben mit Dreiweghahnaufsatz als Filtrationsvorlage) wurden unter Argon zu einer Suspension von 1.95 mmol LDA (0.30 ml (2.14 mmol) Diisopropylamin und 1.22 ml (1.95 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) und 0.29 ml (1.95 mmol) TMEDA in 4 ml Hexan bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.55 g (1.78 mmol) Thioester **11c** in 10 ml Hexan getropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temp. wurde auf  $-25^\circ\text{C}$  erwärmt und nach weiteren 30 min Rühren das Reaktionsgemisch bei  $-40^\circ\text{C}$  i. Vak. auf etwa halbes Volumen eingeengt. Nach 1 h Stehenlassen bei  $-78^\circ\text{C}$  bildete sich ein Niederschlag, der mittels Eintauchfritte abgesaugt und zweimal mit je 4 ml Hexan

gewaschen wurde. Nach Lösen des weißen Festkörpers in 15 ml Hexan und 0.8 ml TMEDA bei  $-25^{\circ}\text{C}$  wurde die leicht trübe Lösung durch Umdrehen der Apparatur durch die Umkehrfritte filtriert. Der gekühlte Vorlagekolben mit dem klaren Filtrat wurde unter Argongegenstrom von der Umkehrfritte abgenommen und mit einem Glasstopfen verschlossen. Die Lösung wurde innerhalb von 30 h von  $-30$  bis  $-60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es bildeten sich große (Kantenlänge 1–2 mm), farblose, würfelige Kristalle.

**Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{LiN}_2\text{OS}$  (11c)**<sup>32)</sup>: Ein Kristall ( $0.2 \times 0.3 \times 0.3$  mm) wurde nach einer modifizierten Methode von Veith<sup>33)</sup> im kalten Stickstoffstrom ( $-85^{\circ}\text{C}$ ) unter dem Polarisationsmikroskop (es zeigte sich, daß auch bei diesem Beispiel eine große Tendenz zur Zwillingsbildung vorhanden war) auf einem Glasfaden mit einem Tröpfchen Silikonfett fixiert und anschließend auf den bereits unter Stickstoffkühlung ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) stehenden Goniometerkopf eines Enraf-Nonius-CAD 4-Vierkreisdiffraktometers mit Graphit-Monochromator montiert. — Tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/nbc$  mit  $a = b = 17.991(7)$  Å,  $c = 42.70(1)$  Å,  $V = 13821$  Å<sup>3</sup>,  $M = 524.82$ ,  $Z = 16$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.00$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.86$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4544$ . Die Messung wurde bei  $-100^{\circ}\text{C}$  mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å) mittels  $\omega$ -Scan in einem  $2-\Theta$ -Bereich von  $2-50^{\circ}$  durchgeführt. Von 4560 gemessenen Reflexen wurden 1646 mit  $I > 3\sigma(I)$  für die Verfeinerung verwendet. Absorptionskorrektur wurde keine durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86<sup>34)</sup>) gelöst. Außer sechs Kohlenstoffatomlagen mit freien Besetzungszahlen und isotropen Temperaturfaktoren für das ungeordnete *n*-Hexanmolekül wurden alle Nichtwasserstoff-Atomlagen anisotrop, die Wasserstoffpositionen berechnet und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert (SHELX-76<sup>35)</sup>). Für 347 verfeinerte Parameter betragen die endgültigen *R*-Werte  $R = 0.089$  und  $R_w = 0.063$  mit  $w^{-1} = \sigma^2 F_o$  und  $0.5 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$  als höchstem Wert in der letzten Differenz-Fourier-Karte. Die Zeichnungen wurden mit den Programmen ORTEP<sup>36)</sup> und PLUTO<sup>19)</sup> angefertigt.

Tab. 1. Atomkoordinaten von 11c und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ], definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	0.7954 (7)	0.0516 (7)	0.1267 (3)	0.05 (1)
C2	0.7698 (7)	0.0302 (8)	0.1579 (3)	0.05 (1)
C3	0.8184 (7)	-0.0221 (7)	0.1380 (3)	0.05 (1)
C4	0.7983 (6)	0.1103 (7)	0.1073 (3)	0.042 (9)
C5	0.8652 (8)	0.0143 (7)	0.0542 (3)	0.05 (1)
C6	0.9277 (7)	-0.0219 (7)	0.0722 (3)	0.09 (1)
C7	0.7957 (7)	-0.0354 (7)	0.0548 (3)	0.07 (1)
C8	0.8913 (9)	0.0288 (7)	0.0205 (3)	0.08 (1)
C9	0.8045 (8)	0.065 (1)	0.1869 (4)	0.06 (1)
C10	0.7956 (8)	0.141 (1)	0.1917 (4)	0.07 (1)
C11	0.8277 (9)	0.173 (1)	0.2178 (4)	0.08 (1)
C12	0.864 (1)	0.133 (1)	0.2393 (5)	0.12 (2)
C13	0.877 (1)	0.060 (1)	0.2337 (5)	0.12 (2)
C14	0.8461 (8)	0.024 (1)	0.2075 (4)	0.07 (1)
C15	0.6906 (9)	0.0044 (7)	0.1623 (4)	0.06 (1)
C16	0.6568 (8)	0.0033 (7)	0.1911 (4)	0.06 (1)
C17	0.5848 (9)	-0.0177 (7)	0.1942 (4)	0.07 (1)
C18	0.542 (1)	-0.0420 (8)	0.1691 (4)	0.08 (1)
C19	0.574 (1)	-0.0423 (7)	0.1394 (4)	0.07 (1)
C20	0.6474 (9)	-0.0209 (7)	0.1371 (3)	0.06 (1)
C21	0.9752 (8)	0.3172 (8)	0.1087 (4)	0.08 (1)
C22	0.9552 (8)	0.2962 (8)	0.0755 (3)	0.07 (1)
C23	0.9205 (8)	0.3207 (8)	0.1609 (3)	0.08 (1)
C24	0.9471 (6)	0.2020 (6)	0.1373 (3)	0.06 (1)
C25	0.8614 (9)	0.2888 (7)	0.0356 (2)	0.10 (1)
C26	0.8674 (8)	0.3966 (7)	0.0685 (3)	0.08 (1)
Li1	0.816 (1)	0.273 (1)	0.1063 (5)	0.06 (2)
N1	0.9236 (6)	0.2796 (5)	0.1315 (3)	0.058 (8)
N2	0.8796 (6)	0.3154 (5)	0.0678 (3)	0.058 (9)
O1	0.7718 (4)	0.1773 (4)	0.1119 (2)	0.050 (6)
S1	0.8430 (2)	0.1075 (2)	0.0695 (1)	0.062 (3)

CAS-Registry-Nummern

8c: 7150-12-1 / 9a: 50675-57-5 / 9b: 24303-61-5 / 9c: 7746-95-4 / 10a: 128780-00-7 / 10b: 128780-01-8 / 10c: 128780-02-9 / 11c: 128780-03-0 / *t*BuSH: 75-66-1

- <sup>1)</sup> Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12. Die Strukturanalyse wurde während eines einwöchigen Aufenthaltes von E. Hahn im Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich durchgeführt. Wir danken auch Bernd Lamatsch für seine Beteiligung an der Strukturlösung und Verfeinerung.
- <sup>2)</sup> Teil der Doktorarbeit von T. Maetzke, Nr. 9206, ETH Zürich, 1990.
- <sup>3a)</sup> R. Häner, T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1655, und dort zit. Lit. — <sup>3b)</sup> Vgl. auch R. Häner, B. Olano, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1676.
- <sup>4)</sup> K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3395.
- <sup>5)</sup> H. C. Brown, M. Gerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 2926; H. C. Brown, R. S. Fletcher, R. B. Johannesen, *ibid.* **73** (1951) 212. — G. Boche, H. M. Walborsky in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), Kap. 12, S. 701 ff., Wiley, Chichester, 1987.
- <sup>6)</sup> G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6925.
- <sup>7)</sup> W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **100** (1988) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 846.
- <sup>8)</sup> H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, H. Paulus, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1540.
- <sup>9)</sup> Die Verwendung von Carbonsäurederivaten mit sterisch geschützten aber elektronisch wirksamer Carbonylgruppe dient zur Erzeugung schwer zugänglicher, hochreaktiver Nucleophile, siehe z. B.: D. Seebach, M. Ertas, R. Locher, W. B. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 264; T. Hassel, D. Seebach, *ibid.* **61** (1978) 2237.
- <sup>10)</sup> R. Häner, persönliche Mitteilung.
- <sup>11)</sup> I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3895.
- <sup>12)</sup> D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5403.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1373. — <sup>13b)</sup> W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* **118** (1985) 764.
- <sup>14)</sup> Übersicht: D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624.
- <sup>15)</sup> Vgl. dazu die Kristallstruktur eines Reformatsky-Reagens<sup>7)</sup>, in dem die Zinkatome sowohl am Sauerstoff als auch am  $\alpha$ -Kohlenstoff koordiniert sind: J. Dekker, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 553; J. Dekker, P. H. M. Budzelaar, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **3** (1984) 1403.
- <sup>16)</sup> Bei zwei hoch stabilisierten Thioester-Anionen findet man ebenfalls deutliche Abweichungen vom  $120^{\circ}$ -Winkel: H.-U. Hummel, F. Beiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **543** (1986) 207.
- <sup>17)</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 81.
- <sup>18)</sup> C. A. Deakyne, L. C. Allen, V. W. Laurie, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1343, und dort zit. Lit.
- <sup>19)</sup> Mittelwerte aus fünf Strukturen des CSD [BARVEV: *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **35** (1981) 725, CUMMIG: *J. Mol. Struct.* **118** (1984) 333, FEHDAX: *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1173, FOBLUD: *Tetrahedron* **43** (1987) 3213, MCPRAC 01: *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38** (1982) 976]; The Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB1 1EW, England.
- <sup>20)</sup> R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5699; R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *ibid.* **93** (1971) 6941.
- <sup>21)</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37** (1981) 890.
- <sup>22)</sup> T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4412.
- <sup>23)</sup> H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1938.
- <sup>24)</sup> Vgl. die Arbeiten zur Erzeugung und Kristallisation von Z-konfigurierten Ester-Enolaten in Lit.<sup>12)</sup> und Lit.<sup>13a)</sup>.
- <sup>25)</sup> Ebenfalls als ein Clathrat mit Hexan wurde das Acetaldehyd-Li-Enolat nach einer alten Vorschrift kristallisiert: R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 560. Von den Kristallen der unsicheren Zusammensetzung [2 Acetaldehyd-Li-Enolat · 3 THF · *n*-Hexan] konnte zwar eine monokline Elementarzelle [ $a = 16.653(8)$  Å,  $b = 25.441(8)$  Å,  $c = 16.799(4)$  Å,  $\beta = 73.43(3)^{\circ}$ ,  $V = 6822.3$  Å<sup>3</sup>] bestimmt werden,

- jedoch war das Streuvermögen zu schwach ( $2\Theta_{\max} = 24^\circ$ ), um eine Struktur zu bestimmen.
- <sup>26)</sup> Vgl. dazu die beiden Strukturen aus dem CSD, in denen ebenfalls Clathrate mit *n*-Hexan in axialen Kanälen auftreten: PPANTR: M. Lahav, L. Leiserowitz, L. Roitman, C. P. Tang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 928; FIYFAU: D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, R. A. B. Keates, F. B. Wilson, *J. Inclusion Phenomena* **5** (1987) 373.
- <sup>27)</sup> P. N. Rylander, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 3021.
- <sup>28)</sup> *Chem. Abstr.* **98**, P 126067w; *Chem. Abstr.* **100**, P 138639 e.
- <sup>29)</sup> G. Parker, D. Wiseman, C. Winter, C. MacKay, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4494.
- <sup>30)</sup> *Organikum*, 15. Aufl., S. 517, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- <sup>31)</sup> H. M. Walborsky, F. M. Hornyak, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 6026.
- <sup>32)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54749, der Namen der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>33)</sup> M. Veith, W. Frank, *Chem. Rev.* **88** (1988) 81; M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 1806.
- <sup>34)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programm für die Kristallstrukturaufklärung*, Univ. Göttingen, 1986.
- <sup>35)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-76, Programm für die Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge, 1976.
- <sup>36)</sup> C. K. Johnson, *ORTEP-III, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.

[159/90]