

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 275–279
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09477

Funktionalisierte Übergangsmetallalkyle: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{PAu-CHPh-SO}_2\text{-t-Bu}$

Heinz-Josef Kneuper, Klaus Harms und Gernot Boche *

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
 D-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. September 1988)

Abstract

The gold compound $\text{Ph}_3\text{PAu-CHPh-SO}_2\text{-t-Bu}$ is obtained from the reaction of $(\text{PhCH-SO}_2\text{-t-Bu})^- \text{Li}^+$ with Ph_3PAuCl . A crystal structure determination shows that gold is coordinated only at the sulfone's benzylic carbon atom. In contrast, α -sulfonyl-lithium compounds show coordination of the metal exclusively at the sulfonyl oxygen atoms.

Zusammenfassung

Durch Reaktion von $(\text{PhCH-SO}_2\text{-t-Bu})^- \text{Li}^+$ mit Ph_3PAuCl wurde die Goldverbindung $\text{Ph}_3\text{PAu-CHPh-SO}_2\text{-t-Bu}$ erhalten. Die Kristallstruktur zeigt Koordination des Golds an das benzyliche Kohlenstoffatom des Sulfonylrestes. Bei α -Sulfonyl-Lithiumverbindungen hingegen koordiniert das Metall ausschließlich mit den Sulfonyl-Sauerstoffen.

Einleitung

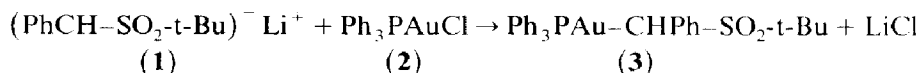
α -Sulfonyl-“Carbanionen” $(\text{R}^1\text{R}^2\text{C-SO}_2\text{R}^3)^- \text{M}^+$ spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle [1]. Nicht nur die hohe Acidität der Sulfone, sondern auch die Fähigkeit der Konservierung der optischen Aktivität im “Carbanion”, führten schon früh zu experimentellen und theoretischen Untersuchungen über die Art und Weise der Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine α -Sulfonylgruppe. Wir und andere konnten zeigen [2], daß in Lithium-Sulfonen das anionische C-Atom nur dann eine tetraedrische Konfiguration besitzt und neben den Sulfonyl-O-Atomen auch mit dem Metall koordiniert ist, wenn es in einen dreigliedrigen Ring eingebaut ist, wie in [2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-cyclopropyllithium-Dimethoxyethan] [2,3*]. Eine drastische Strukturänderung sollte resultieren, wenn das harte Lithium-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Kation gegen ein weiches Metallkomplexion der Übergangsreihe ersetzt wird, welches – im Gegensatz zum Lithium – an der zum Sauerstoff vergleichsweise weichen Base Kohlenstoff koordinieren sollte. Wir berichten hier über die Synthese und Molekülstruktur eines "aurierten" α -Sulfonyl-"Carbanions", in dem das Gold nun ausschließlich an das anionische C-Atom koordiniert ist.

Ergebnisse

Durch Umsetzung von $(\text{PhCH-SO}_2\text{-t-Bu})^- \text{Li}^+$ (**1**) mit Ph_3PAuCl (**2**) in Toluol erhielten wir nach Filtration und Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform die farblose, luftstabile neue Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAu-CHPh-SO}_2\text{-t-Bu}$ (**3**) in 63% Ausbeute.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Proton des α -Kohlenstoff-atoms eine Drei-bindungskopplung zum Phosphorkern des Goldrestes von $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ 9.3 Hz. Dieser Wert beträgt in der Stammverbindung $\text{Ph}_3\text{PAu-CH}_3$ 8.6 Hz [6], so daß die Struktur in Lösung wie im Feststoff (s. unten) übereinstimmt. Die weiteren spektroskopischen Daten (siehe Experimenteller Teil) stehen ebenfalls in Einklang mit der Festkörperstruktur. Die S-O-Streckschwingungen im Infrarot-Spektrum (KBr) liegen bei 1269 und 1099 cm^{-1} , die des Ausgangssulfons $\text{PhCH}_2\text{-SO}_2\text{-t-Bu}$ finden sich bei 1285 und 1112 cm^{-1} . Die Erniedrigung der S-O-Schwingungsfrequenzen in **3** steht im Einklang mit der geringeren Elektronegativität des Golds im Vergleich zu Wasserstoff, was einen Elektronenschub in die Sulfonylgruppe zur Folge hat. Tatsächlich ist die $\text{C}_\alpha\text{-S}$ -Bindung in **3** gegenüber der in Sulfonen deutlich verkürzt (s. unten).

Kristallstruktur von t-Butyl-sulfonyl-benzyl(triphenylphosphan)gold(I) (**3**)

Die Verbindung **3** kristallisiert aus CHCl_3 /Petrolether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 in anderer Aufstellung) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Gemessen wurden 3618 Reflexe, von denen 2772 zur Verfeinerung benutzt wurden ($R_w = 0.029$). Die Gitterkonstanten sind a 11.750(4), b 14.001(5), c 16.751(7) Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β 107.21(3)°. Die Wasserstoffatome, außer dem an C(1), wurden berechnet und nach einem Reitermodell mit C-H = 96 pm mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die wichtigsten Abstände sowie Bindungs- und Diederwinkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt [7*].

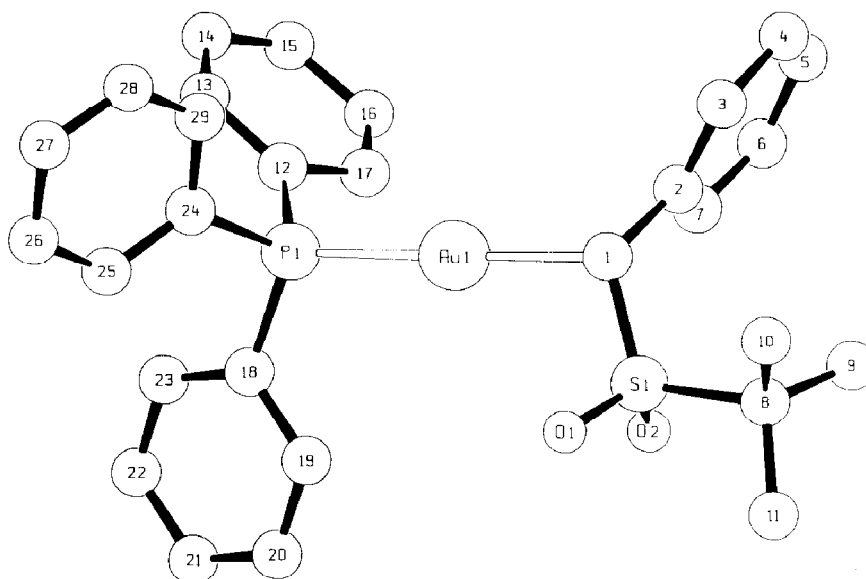
Figur 1 zeigt die Molekülstruktur von **3**. Das P(1)-Au(1)-C(1)-Gerüst ist mit $179.0(1)^\circ$ fast linear, die P(1)-Au(1)- und Au(1)-C(1)-Abstände liegen mit 227.0(3) bzw. 212.2(8) pm im üblichen Bereich für solche Einfachbindungen [8]. Das Schwefelatom S(1) befindet sich in einer leicht verzerrt-tetraedrischen Umgebung. Erstaunlicherweise sind die S(1)-O(1) und S(1)-O(2)-Abstände mit 143.0(6) bzw. 150.6(7) pm deutlich verschieden. Die C(1)-S(1)-Bindungslänge von 172(1) pm ist ca. 12 pm kürzer als die im entsprechenden α -Chlorbenzyl-t-butyl-sulfon (183.7(6) pm) [9], was sich durch die Elektronegativitätsunterschiede von Gold bzw. Chlor erklären mag, und ca. 3 pm kürzer als die entsprechende Bindung im Phenyl-bis(tri-

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm), -winkel ($^{\circ}$) sowie Diederwinkel ($^{\circ}$) von **3**

Au(1)–P(1)	227.0(3)
Au(1)–C(1)	212.2(8)
C(1)–S(1)	172(1)
C(1)–C(2)	154(1)
S(1)–O(1)	143.0(6)
S(1)–O(2)	150.6(7)
S(1)–C(8)	181.0(9)
P(1)–C(12)	182.3(8)
P(1)–C(18)	180.6(9)
P(1)–C(24)	181.4(10)
P(1)–Au(1)–C(1)	179.0(1)
Au(1)–C(1)–S(1)	104.9(4)
Au(1)–C(1)–C(2)	109.4(5)
C(1)–S(1)–O(1)	108.2(4)
C(1)–S(1)–O(2)	110.3(4)
C(1)–S(1)–C(8)	111.7(4)
O(1)–S(1)–O(2)	114.5(4)
S(1)–C(1)–C(2)	116.9(7)
Au(1)–C(1)–S(1)–O(1)	–58.3(5)
Au(1)–C(1)–S(1)–O(2)	67.7(5)
Au(1)–C(1)–S(1)–C(8)	–176.1(4)
C(2)–C(1)–S(1)–O(1)	–180(2)
C(2)–C(1)–S(1)–O(2)	–53.7(7)
C(2)–C(1)–S(1)–C(8)	62.5(8)

methylsilyl)methylsulfon (174.8(4) pm [2d]. Ein vergleichbarer Wert von 175.6(5) wurde für (1,5-Cyclooctadien)(phenylsulfonylmethanido)chloro-palladium gefunden [10]. In α -Sulfonyl-Lithium-Verbindungen ist die C(1)–S(1)-Bindung noch ca. 8 pm

Fig. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL) der Goldverbindung **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

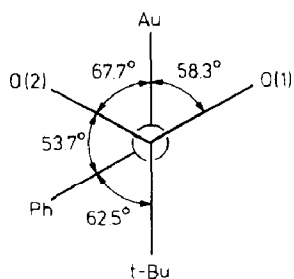


Fig. 2. Projektion von **3** entlang der S(1)–C(1)-Bindungsachse.

kürzer [11*] als die in **3**. In den Lithium-Verbindungen wird die negative Ladung am Kohlenstoff nicht durch direkte Wechselwirkung mit dem Metallion stabilisiert, da dieses nur an Sulfonyl-Sauerstoffatome koordiniert ist, so daß ein höherer Stabilisierungsbeitrag von der RSO_2 -Gruppe kommen muß, was sich in einem kürzeren C–S-Abstand äußert.

Das C(1)-Atom ist leicht verzerrt tetraedrisch konfiguriert. Obwohl das α -ständige Wasserstoffatom kristallographisch nicht lokalisiert werden konnte, zeigen die Bindungswinkel Au(1)–C(1)–S(1), Au(1)–C(1)–C(2) und C(2)–C(1)–S(1) mit 104.9(4), 109.4(5) und 116.9(7)° die annähernd tetraedrische Umgebung mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff an. Der Diederwinkel S(1)–C(1)–C(2)–C(7) beträgt 58(1)°, so daß eine Konjugation des Phenylringes mit der C(1)–S(1)-Bindung nicht möglich ist wie etwa im Falle von $[\alpha$ -(Phenylsulfonyl)benzyl-lithium-TMEDA]₂, welches ein planares, sp^2 -hybridisiertes α -C-Atom aufweist, das mit dem Phenylring optimal in Wechselwirkung stehen kann [2].

Eine Projektion entlang der S(1)–C(1)-Bindung (Fig. 2) zeigt die sperrigen Reste t-Butyl (an S(1)) und (Triphenylphosphan)-gold (an C(1)) in der räumlich günstigsten *anti*-periplanaren Konformation, sowie die *gauche*-Anordnung der C(1)–Au(1)-zu den S(1)–O-Bindungen. In Lithiumsulfonen nimmt das Elektronenpaar an C_o eine *gauche*-Konformation zu den S–O-Bindungen ein [2].

Weitere Untersuchungen gelten der Acidität solcher α -metallierten Sulfone sowie ihre Eignung als Reagenzien in der organischen Synthese.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter nachgereinigtem Reinststickstoff durchgeführt. Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden über Na/Benzophenon am Rückfluß gekocht und frisch destilliert eingesetzt. NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC 300 Spektrometer, Infrarotspektren mit einem Perkin–Elmer 577 Gitterspektrometer aufgenommen.

Darstellung von t-Butyl-sulfonyl-benzyl(triphenylphosphan)-gold(I) (3)

106 mg (0.5 mmol) $\text{PhCH}_2\text{C-SO}_2\text{-t-Bu}$ wurden in THF bei -78°C mit 0.55 mmol n-Butyllithium (in Hexan) versetzt, worauf ein Farbwechsel von farblos nach gelb stattfand. Nach dem Aufwärmen auf ca. 0°C wurde diese Lösung mittels einer Spritze zu 247 mg (0.5 mmol) Ph_3PAuCl (**2**) in ca. 100 Toluol bei -78°C getropft. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein gelblicher Niederschlag gebildet, welcher über Kieselgur abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel

wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Petrolether(60/95)/Chloroform bei -30°C umkristallisiert. Ausbeute: 211 mg (0.31 mmol) farblose Kristalle (63%, nicht optimiert). Schmelzpunkt: 190°C (Schwarzfärbung).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 20°C): δ 7.54–7.07 (m, C_6H_5 , 20H), 4.07 (d, $^3J(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$ 9.3 Hz, $\alpha\text{-C-H}$, 1H), 1.19 (s, C_4H_9 , 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 20°C) δ 140.52, 131.45, 128.20, 125.05 (C- C_6H_5); 134.53, 134.35, 129.28, 129.13 (P- C_6H_5); 71.65 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ 81.6 Hz, Au-C); 25.20 (s, C_4H_9). Gef.: C, 51.71; H, 4.45. $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{AuO}_2\text{PS}$ (669.97). Molmasse 670 (FD-MS). Ber.: C, 51.94; H, 4.48%. IR (KBr, cm^{-1}) $\nu(\text{SO})$ 1269sst, 1099sst.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260) unterstützt. Wir danken Herrn M. Marsch für experimentelle Hilfe.

Literatur

- 1 Übersichten: J.C. Stowell: Carbanions in Organic Synthesis, Wiley, New York, 1979; P.D. Magnus, Tetrahedron, 33 (1977) 2019; E. Block, Reactions of Organosulfur Compounds, Academic Press, New York, 1978.
- 2 (a) G. Boche, M. Marsch, K. Harms und G.M. Sheldrick, Angew. Chem., 97 (1985) 577; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 573; (b) H.-J. Gais, H.J. Lindner und J. Vollhard, Angew. Chem., 97 (1985) 865; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 859; (c) H.-J. Gais, J. Vollhard und H.J. Lindner, Angew. Chem., 98 (1986) 916; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 939; (d) W. Hollstein, Dissertation, Universität Marburg 1988; (e) H.-J. Gais, J. Vollhard, G. Hellmann, H. Paulus und H.J. Lindner, Tetrahedron Lett., 29 (1988) 1259; (f) Ch. Zimmermann, Diplomarbeit, Universität Marburg 1988; (g) Übersichtsartikel: G. Boche, Angew. Chem., 101 (1989), im Druck.
- 3 Daß der C–Li-Kontakt in diesem Fall in der Tat auf eine hohe Elektronendichte im exocyclischen Cyclopropylanion zurückzuführen und somit ein "Cyclopropyl-anion-Effekt" ist zeigt auch die Struktur des [1-Cyan-2,2-dimethyl-cyclopropyllithium Tetrahydrofuran] $_{\infty}$ [4], in dem ebenfalls C–Li-Kontakt vorliegt, bei einem anderen Lithiumnitril jedoch nicht [5].
- 4 G. Boche, K. Harms und M. Marsch, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 6925.
- 5 G. Boche, M. Marsch und K. Harms, Angew. Chem., 98 (1986) 373; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 373.
- 6 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Thieme, Stuttgart, 1981, S. 1923.
- 7 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie/Physik/Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53362, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 Übersichten: H. Schmidbaur, Angew. Chem., 88 (1976) 830; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 728; R.J. Puddephatt in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Band 2, Pergamon, Oxford, 1982.
- 9 G.D. Andreotti, G. Bocelli und P. Sgarabotto, Cryst. Struct. Comm., 6 (1977) 89.
- 10 L. Benchekroun, P. Herpin, M. Julia und L. Saussine, J. Organomet. Chem., 128 (1977) 275.
- 11 In $[\alpha\text{-(Phenylsulfonyl)benzyl}^-\text{lithium}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ist der entsprechende Abstand 164.1(5) pm lang [2a].