

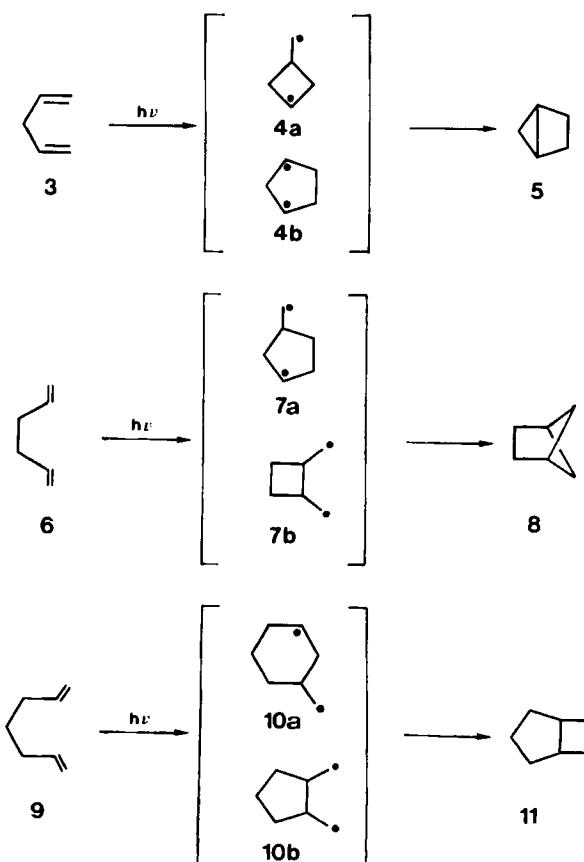
ext.):  $\delta = 173.2$  (d,  $J_{\text{PH}} = 19.6$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 5.1$  (d,  $J_{\text{PH}} = 19.5$  Hz, Fluorenyl-9-H);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS ext.):  $\delta = 60.65$  (d,  $J_{\text{PC}} = 31.35$  Hz, Fluorenyl-C9), 77.48 (d,  $J_{\text{PC}} = 38.17$  Hz, PC( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>), 94.91 (d,  $J_{\text{PC}} = 42.91$  Hz, PC( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>); c) Röntgen-Strukturdaten von 2: Pbca,  $a = 1015.1(3)$ ,  $b = 1878.1(6)$ ,  $c = 3325.1(10)$  pm,  $V = 6339.1 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.08$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Direkte Methoden (SHELXTL), 2154 Reflexe,  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.050$ . Geometrie: Umgebung des P-Atoms planar, PC<sub>3</sub>-Ebene um 68° gegen Fluorenylebene verdreht, Winkelsumme am Fluorenyl-C9 340.0°, Winkel CPC (Methylengruppen) 129.9(3)°. Abstände [pm]: P=C 165/167(1), P-C 183(1) [6c].

[6] a) Arbeitsvorschrift: 5.12 g (10 mmol) 2 werden in 40 mL THF gelöst und mit 6.25 mL einer 15proz. Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (10 mmol) versetzt. Nach 3 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man kristallisiert aus Ether um. Ausbeute: 3.63 g (45%).  $F_p = 130^\circ\text{C}$  (Zers.) (elementaranalytisch korrekt). b) Signifikante NMR-Daten:  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 152$  (s);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , TMS ext.):  $\delta = 65.34$  (d,  $J_{\text{PC}} = 51.53$  Hz, PC( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>), 98.52 (d,  $J_{\text{PC}} = 114.25$  Hz, Fluorenyl-C9). c) Röntgen-Strukturdaten von Li(thf)<sub>4</sub> 3: Pbca,  $a = 1844.2(8)$ ,  $b = 2338.7(6)$ ,  $c = 2394.7(17)$  pm,  $V = 10328.6 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.04$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ . Direkte Methoden (SHELXTL), 1912 Reflexe,  $R = 0.139$ ,  $R_w = 0.131$ . Eine Verfeinerung über diesen  $R$ -Wert hinaus erwies sich als unmöglich, da von der Substanz nur kleine, schwach reflektierende Kristalle erhältlich waren; auch konnte die starke thermische Bewegung in den THF-Molekülen durch Messung im kalten  $\text{N}_2$ -Strom nicht ganz verhindert werden. Geometrie: Planarität der PC<sub>3</sub>-Gruppe und der Fluorenyl-C9-Umgebung, PC<sub>3</sub>-Ebene um 134° gegen Fluorenylebene verdreht, Winkel ( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>C=P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 124(1)°. Abstände [pm]: P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 169(2), P=C(Fluorenyl) 167(1). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51283, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Vgl. A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget, W. S. Sheldrick, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 23.

[8] O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* 89 (1977) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 789.

Diese Befunde erklären die Autoren mit der bevorzugten Bildung eines fünfgliedrigen Ringses („rule of the five“)<sup>[1]</sup> bei der primären Reaktion zum Diradikal. Schema 1 zeigt drei Beispiele. In den Diradikalen 4b, 7a und 10b, die als Zwischenprodukte postuliert werden können, enthalten die fünfgliedrigen Ringe zwei, ein bzw. kein Radikalzentrum, und sie sind daher von sehr unterschiedlicher Struktur. Zur Erklärung der Stereochemie des Reaktionsablaufs wird angenommen, daß diese Diradikale stabiler sind als die alternativen Diradikale 4a, 7b und 10a.



Schema 1.

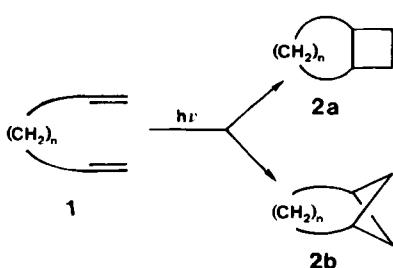
Wir präsentieren hier eine andere Hypothese, nach der weniger die relativen Stabilitäten der primären Zwischenprodukte (z. B. Fünfring- gegenüber Sechsring-Diradikalen) als vielmehr elektronische Faktoren (neben sterischen Faktoren<sup>[3]</sup>) in Edukten und Übergangszuständen von Bedeutung sind. Um den Einfluß elektronischer Effekte zu zeigen, konstruierten wir für die Reaktionen 6 → 8 (über 7a oder 7b) und 9 → 11 (über 10a oder 10b) qualitative Molekülorbital- und Zustandskorrelationsdiagramme, wie sie von Woodward und Hoffmann<sup>[4]</sup> eingeführt und von Dabben, Salem und Turro<sup>[5]</sup> weiterentwickelt wurden. Wir nehmen an, daß der photochemische Ringschluß über die Bildung von Exciplexen verläuft, wobei die Doppelbindungen in 1 übereinander zu liegen kommen<sup>[6]</sup>. Um die Unterschiede zwischen beiden Reaktionen zu verstehen, ist es notwendig, die unterschiedliche Sequenz der Grenzorbitale in 6 und 9 zu beachten (Abb. 1 und 2). In 6 sind die Effekte von „Through space“- und „Through bond“-Wechselwirkungen entgegengesetzt, ein Überwiegen des letztgenannten bewirkt die Sequenzumkehr im Vergleich zu zwei wechselwirkenden Ethylenen. In 9 sind die beiden Wechselwirkungen gleichsinnig, und es wird daher die gleiche Orbitalreihenfolge wie in zwei miteinander wechselwirkenden Ethylenen erwartet.

## Lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloadditionen nichtkonjugierter Diene – der Einfluß der „Through bond“-Wechselwirkung\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Wolfram Sander

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die lichtinduzierte, intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition nichtkonjugierter Diene **1** führt zu 1,2- oder 1,3-überbrückten Cyclobutanen **2a** bzw. **2b**, je nachdem, ob eine „Kopf-Kopf“- oder „Kopf-Schwanz“-Cycloaddition vorliegt<sup>[1]</sup>. In welchem Verhältnis **2a** und **2b** gebildet werden, hängt, wie Srinivasan et al. zeigten, von der Zahl der Methylengruppen in **1** ab: Bei  $n=1$  und 3 entsteht bevorzugt **2a**, bei  $n=2$  überwiegend **2b**. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Zahl der Methylengruppen ist bei cyclischen Dienen noch stärker ausgeprägt, in fast allen Fällen resultiert nur ein Produkt<sup>[1,2]</sup>.



[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. W. Sander  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. W. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

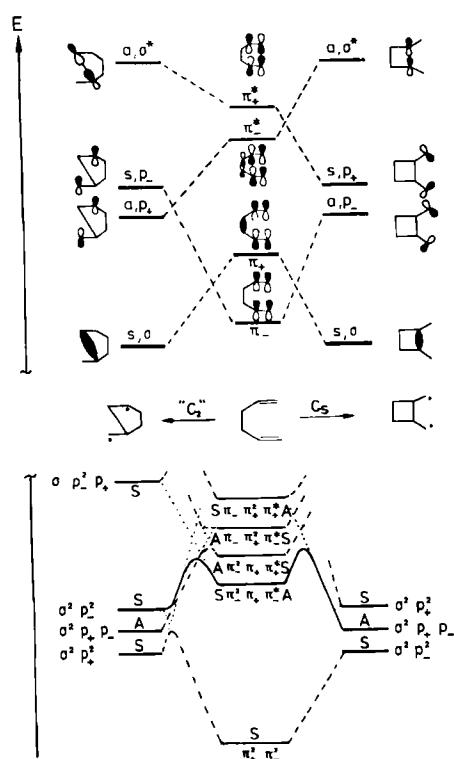


Abb. 1. Orbital- (oben) und Zustandskorrelationsdiagramm (unten) für die Cycloaddition von 6 zu 7a (links) und 7b (rechts). Es wird lokale C<sub>2</sub>- bzw. C-Symmetrie angenommen. Die Sequenz der Grenzorbitale von 7b ergibt sich, wenn man annimmt, daß die „Through bond“-Wechselwirkung überwiegt.

kale C<sub>2</sub>- bzw. C-Symmetrie angenommen<sup>[8, 9]</sup>. Wie im unteren Teil beider Abbildungen gezeigt wird, haben beide Diene vier energetisch dicht beieinander liegende angeregte Zustände, die vier  $\pi^*_{+-} \leftarrow \pi_{+-}$ -Übergänge ermöglichen. Der niedrigste angeregte Zustand von 9 korreliert mit einem niedrigen Grundzustand von 10b ohne eine elektronisch bedingte Aktivierungsbarriere, mit einem von 10a jedoch mit einer Barriere. Der niedrigste angeregte Zustand von 6 korreliert mit niedrigen Zuständen von 7a und 7b nur mit Aktivierungsbarrieren. Die Aktivierungsenergie für 6 → 7a ist wegen der Korrelation von 6 mit einem niedrigen angeregten Zustand von 7a ( $\sigma p_-^2 p_+$ ) geringer als die für 6 → 7b. Der entsprechende Zustand von 7b ( $p_-^2, \sigma, \sigma^*$ , in Abb. 1 nicht gezeigt) liegt bei viel höherer Energie. Die Größe der „Through bond“-Wechselwirkung in 6 und 9 beeinflußt daher direkt die Reaktivität im angeregten Zustand.

Aus den Korrelationsdiagrammen ist ersichtlich, daß die lichtinduzierte „Kopf-Kopf“-[2 + 2]-Cycloaddition nichtkonjugierter Diene dann erfolgen sollte, wenn die Doppelbindungen durch eine ungerade Anzahl von Kohlenstoffatomen verknüpft sind. Bei einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen werden bevorzugt andere Reaktionswege wie die „Kopf-Schwanz“-[2 + 2]-Cycloaddition beschritten. Der angeregte Zustand kann auch strahlungslös desaktivieren. Beispiele dafür sind *syn*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octadien und Hypostrophen, die bei Bestrahlung kein Cuban<sup>[3, 10]</sup> bzw. Pentaprisman<sup>[3, 11]</sup> ergeben. Für beide Diene wurde aufgrund PE-spektroskopischer Daten eine starke „Through bond“-Wechselwirkung postuliert<sup>[11, 12]</sup>. Sind die beiden Doppelbindungen wie in den cyclischen Dienen 12, 14 und 16 durch zwei aliphatische

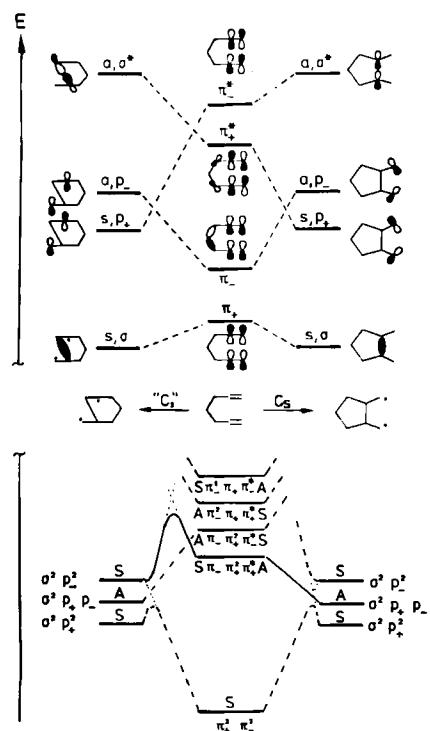
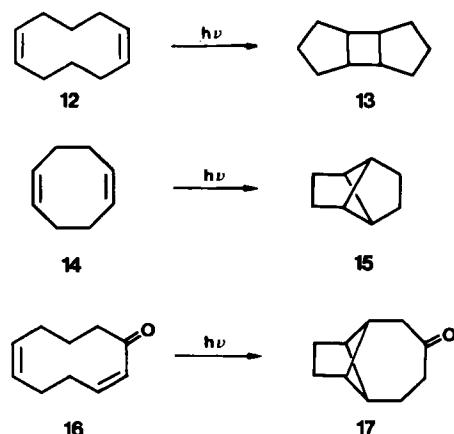


Abb. 2. Orbital- (oben) und Zustandskorrelationsdiagramm (unten) für die Cycloaddition von 9 zu 10a (links) und 10b (rechts). Es wird lokale C<sub>2</sub>- bzw. C-Symmetrie angenommen.

Um den Einfluß der Reihenfolge der Grenzorbitale auf die Photochemie zu verstehen, betrachten wir die MO- und Zustandskorrelationsdiagramme für eine nichtkonzertierte intramolekulare Cycloaddition von 6 zu 7a und 7b sowie von 9 zu 10a und 10b (Abb. 1 und 2). Hierbei wird eine lo-



Ketten verbunden, so werden größere „Through bond“-Wechselwirkungen erwartet. Dies stimmt mit den experimentellen Ergebnissen<sup>[2]</sup> überein, nach denen diese Verbindungen in fast allen Fällen ausschließlich „Kopf-Kopf“-[2 + 2]-Cycloaddition für ungerade Brücken (12 → 13<sup>[2a]</sup>) und „Kopf-Schwanz“-[2 + 2]-Cycloaddition für gerade Brücken (14 → 15<sup>[2b]</sup>) und (16 → 17<sup>[2d]</sup>) ergeben.

Eingegangen am 5. Oktober,  
ergänzt am 30. November 1984 [Z 1028]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Srinivasan, K. H. Carrough, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4932.
- [2] a) S. Moon, C. R. Ganz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6275; b) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 819; c) A. Shani, *Tetrahedron Lett.* 1972, 529; d) R. Gleiter, W. Sander, H. Irngartinger, A. Lenz, *ibid.* 23 (1982) 2647.
- [3] E. Osawa, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2621.

- [4] R. B. Woodward, R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [5] W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 41.
- [6] Brauchbare Modelle für die elektronischen Wechselwirkungen in dem angenommenen Exciplex sind Diolefine mit sterisch in Nachbarschaft fixierten  $\pi$ -Fragmenten. Untersuchungen an 1 in der Grundzustandskonformation sind nicht schlüssig [7].
- [7] J. C. Bünzli, A. J. Burak, D. C. Frost, *Tetrahedron* 29 (1973) 3735.
- [8] Mögliche Einflüsse der „Through bond“-Wechselwirkungen auf die intramolekulare Bindungsbildung bei Diradikalen wurden schon früher diskutiert: I. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 99 (1980) 369.
- [9] Das Orbitalkorrelationsdiagramm für eine konzertierte [2 + 2]-Cycloaddition zeigt die erwartete, größere HOMO-LUMO-Aufspaltung auf der Produktsseite. Das entsprechende Zustandsdiagramm sieht Abbildung 2 sehr ähnlich.
- [10] R. Criegee, *Angew. Chem.* 74 (1962) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 519.
- [11] W. Schmidt, B. T. Wilkins, *Tetrahedron* 28 (1972) 5649.
- [12] R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, W.-D. Martin, *Chem. Ber.* 106 (1973) 28; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, L. A. Paquette, M. J. Carmody, C. R. Degenhardt, *Theor. Chim. Acta* 50 (1978) 145; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, G. Klein, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2120.

## Röntgen-Strukturuntersuchung von $\alpha$ -(Phenylsulfonyl)benzylolithium-Tetramethylethyldiamin<sub>2</sub>: Chiralität eines $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanions“\*\*

Von Gernot Boche\*, Michael Marsch, Klaus Harms und George M. Sheldrick

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

$\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ ( $R^1R^2\overset{\ominus}{C}-SO_2R^3M^\oplus$ ) spielen bei Synthesen eine wichtige Rolle<sup>[1]</sup>. Die hohe Acidität der entsprechenden CH-Verbindungen und die Tatsache, daß aus optisch aktiven Sulfonen optisch aktive  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ hergestellt werden können, führte schon früh zu vielen experimentellen<sup>[2]</sup> und theoretischen<sup>[3]</sup> Untersuchungen über die Natur der Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine benachbarte Sulfonylgruppe ( $-SO_2R^3$ ) und die Ursache der Chiralität im „Carbanion“. Im Vordergrund stand die Frage, ob das anionische C-Atom pyramidal oder planar ist, und, wenn es planar ist, welche Konformation die Substituenten am S-Atom bezüglich denen am anionischen C-Atom einnehmen. Neuerdings interessiert besonders auch die Position des Gegenions  $M^\oplus$ .

Wir berichten hier über die Röntgen-Strukturuntersuchung von  $\alpha$ -(Phenylsulfonyl)benzylolithium-Tetramethylethyldiamin 1 (Abb. 1)<sup>[4,5]</sup>. 1 kristallisiert als Dimer, in welchem die Li-Atome außer an Tetramethylethyldiamin (TMEDA) nur an die O-Atome der Sulfonylgruppe, nicht jedoch an die „anionischen“ C-Atome gebunden sind! IR- und Raman-Untersuchungen an gelöstem  $C_6H_5SO_2CH_2Li$  ließen auch auf einen Kontakt zum C-Atom schließen<sup>[2a]</sup>. Im polymeren Benzylolithium-Triethylendiamin-Komplex überbrückt das Li-Atom drei Kohlenstoffatome (C(1), C(2) und C(3) in Abb. 1 entsprechend)<sup>[7]</sup>, und im monomeren 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydofuran-Tetramethylethyldiamin liegt eine C-Li-Bindung zum benzylischen C-Atom vor<sup>[8]</sup>. Ab-initio-Rechnungen an  $LiCH_2SO_2CH_3$  ergaben zwei verschiedene Li-Positionen als Minima auf der Potentialhyperfläche<sup>[3c]</sup>.

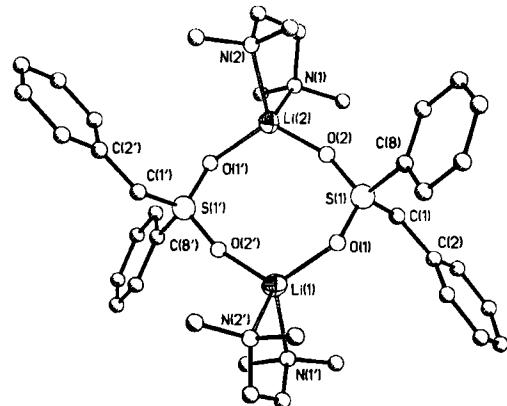


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 1705.1(6)$ ,  $b = 1001.7(2)$ ,  $c = 2375.9(30)$  pm,  $Z = 8$  (ein Dimer pro asymmetrische Einheit).  $R = 0.064$  für 3103 Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ . Das Dimer hat annähernd  $C_1$ -Symmetrie, läßt sich aber nicht mit einem Inversionszentrum einer zentrosymmetrischen Raumgruppe in Einklang bringen. Die wahrscheinliche Polarisations-Richtung wurde mit Hilfe einer  $\eta$ -Verfeinerung [6] bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell mit C-H 96 pm verfeinert; ein Versuch, die H-Atome an C(1) und C(1') frei zu verfeinern, ergab nur ungefähre Lagen mit großen Standardabweichungen. Wichtigste Abstände (Mittelwerte) [pm] und Bindungswinkel (Mittelwerte) [ $^\circ$ ]: C(1)-S 164.1(5), C(8)-S 178.4(5); S-O 146.5(4); Li-N 213.6(10); Li-O 189.0(9); C(1)-C(2) 143.7(8), O-S-O 115.4(2); S-C(1)-C(2) 125.8(4). Diederwinkel (Mittelwerte) [ $^\circ$ ]: O-S-C(1)-C(2)  $\pm 45.6(6)$  und  $\pm 175.4(5)$ ; C(8)-S-C(1)-C(2)  $\pm 70.4(6)$ ; S-C(1)-C(2)-C  $\pm 3.1(9)$  und  $\pm 176.8(30)$ . - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51257, der Autoren und des Zeitschriftenitates angefordert werden.

Der C(1)-S-Abstand ist mit 164.1 pm erheblich kürzer als der entsprechende in Sulfonen (Mittelwert aus 58 Bindungslängen: 180.6 pm<sup>[9]</sup>). Im Thioformaldehyd ist die CS-Doppelbindung zum Vergleich 161.08 pm lang<sup>[10]</sup>; sie ist damit nur 3 pm kürzer als C(1)-S in 1! Die erhöhte CS-Bindungsordnung in 1 steht in Einklang mit einer schwungsspektroskopisch gefundenen erhöhten Kraftkonstante in  $C_6H_5SO_2CH_2Li$ <sup>[2a]</sup>.

Der S-O-Abstand ist in 1 mit 146.5 pm nur wenig größer als in Sulfonen (Mittelwert aus 53 Bindungslängen: 143.4 pm<sup>[9]</sup>). Aus IR-spektroskopisch bestimmten Kraftkonstanten in  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ schloß man auf einen größeren S-O-Abstand<sup>[2a]</sup>. Die S-C(1)-C(2)-C-Diederwinkel zeigen, daß die kurzen CS-Bindungen in den Phenylringebenen liegen, was mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C(1) in Einklang steht und zu den Befunden der meisten der überwiegend kinetischen<sup>[2m-o]</sup> Untersuchungen an  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ in Lösung paßt. Die Chiralität eines  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanions“ sollte demnach auf einer chiralen Konformation sowie einer gehinderten Rotation um die C(1)-S-Bindung und nicht auf einer tetraedrischen Konfiguration des anionischen C-Atoms beruhen<sup>[11]</sup>. Bisher wurde kinetisch kontrollierte Anion-Bildung für das Entstehen einer chiralen Konformation verantwortlich gemacht<sup>[2a,c,k,l]</sup>. Daß im Kristall von 1 eine lokale chirale Konformation thermodynamisch begünstigt ist, belegen die Diederwinkel um die C(1)-S-Bin-

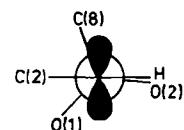


Abb. 2. Diederwinkel um die C(1)-S-Bindungen.

[\*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. G. M. Sheldrick, Dr. K. Harms  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.