

- [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 π -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 α -(Phenylsulfonyl)benzylolithium-Tetramethylethyldiamin₂: Chiralität eines α -Sulfonyl-„Carbanions“**

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

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

α -Sulfonyl-„Carbanionen“ ($R^1R^2C^{\ominus}-SO_2R^3M^{\oplus}$) spielen bei Synthesen eine wichtige Rolle^[1]. Die hohe Acidität der entsprechenden CH-Verbindungen und die Tatsache, daß aus optisch aktiven Sulfonen optisch aktive α -Sulfonyl-„Carbanionen“ hergestellt werden können, führte schon früh zu vielen experimentellen^[2] und theoretischen^[3] 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 α -(Phenylsulfonyl)benzylolithium-Tetramethylethyldiamin 1 (Abb. 1)^[4,5]. 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^[2a]. Im polymeren Benzylolithium-Triethyldiamin-Komplex überbrückt das Li-Atom drei Kohlenstoffatome (C(1), C(2) und C(3) in Abb. 1 entsprechend)^[7], und im monomeren 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydrofuran-Tetramethylethyldiamin liegt eine C-Li-Bindung zum benzylischen C-Atom vor^[8]. Ab-initio-Rechnungen an $LiCH_2SO_2CH_3$ ergaben zwei verschiedene Li-Positionen als Minima auf der Potentialhyperfläche^[3c].

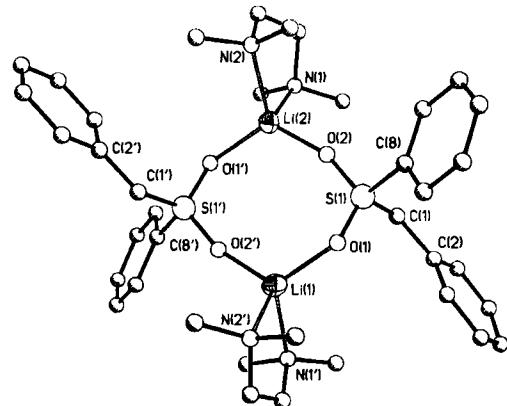


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Raumgruppe $Pna2_1$, $a = 1705.1(6)$, $b = 1001.7(2)$, $c = 2375.9(30)$ pm, $Z = 8$ (ein Dimer pro asymmetrische Einheit). $R = 0.064$ für 3103 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Das Dimer hat annähernd C_2 -Symmetrie, läßt sich aber nicht mit einem Inversionszentrum einer zentrosymmetrischen Raumgruppe in Einklang bringen. Die wahrscheinliche Polarisations-Richtung wurde mit Hilfe einer η -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^[9]). Im Thioformaldehyd ist die CS-Doppelbindung zum Vergleich 161.08 pm lang^[10]; 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 $C_6H_5SO_2CH_2Li$ ^[2a].

Der S-O-Abstand ist in 1 mit 146.5 pm nur wenig größer als in Sulfonen (Mittelwert aus 53 Bindungslängen: 143.4 pm^[9]). Aus IR-spektroskopisch bestimmten Kraftkonstanten in α -Sulfonyl-„Carbanionen“ schloß man auf einen größeren S-O-Abstand^[2a]. 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^[2m-o] Untersuchungen an α -Sulfonyl-„Carbanionen“ in Lösung paßt. Die Chiralität eines α -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^[11]. Bisher wurde kinetisch kontrollierte Anion-Bildung für das Entstehen einer chiralen Konformation verantwortlich gemacht^[2a,c,k,l]. Daß im Kristall von 1 eine lokale chirale Konformation thermodynamisch begünstigt ist, belegen die Diederwinkel um die C(1)-S-Bin-

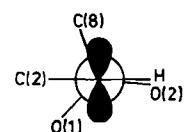


Abb. 2. Diederwinkel um die C(1)-S-Bindungen.

[*] 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.

dungen (siehe oben und Abb. 2): Das p-Orbital an C(1) steht annähernd *gauche* zu den beiden O-Atomen am Schwefel.

Eingegangen am 14. Februar,
in veränderter Fassung am 24. April 1985 [Z 1172]

- [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) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 48–52; b) F. G. Bordwell, P. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 717; c) W. von E. Doering, L. K. Levy, *ibid.* 77 (1955) 509; d) H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *ibid.* 82 (1960) 2505; e) E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1965, 793, 803; E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, *ibid.* 1962, 515; f) R. Breslow, E. Mohacs, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4100; 84 (1962) 684; g) H. L. Goering, D. L. Townes, B. Dittmer, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 736; h) T. Durst, R. Vian, R. Van Den Elzen, C. H. Nguyen, *Chem. Commun.* 1971, 1334; i) J. W. Henderson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 2 (1973) 397; j) G. Barbarella, A. Garbersi, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5883; k) F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7160; l) F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884; m) R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) C17; n) G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; o) G. Chassaing, A. Marquet, J. Corset, F. Froment, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 293; p) B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 396; siehe auch Rambberg-Bäcklund-Reaktion: L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 209.
- [3] a) S. Wolfe, A. Rank, I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1567; b) S. Wolfe, A. Rank, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, *Chem. Commun.* 1970, 96; c) A. Streitwieser Jr., *Vortrag beim Int. Symp. Chemistry of Carbanions*, Durham (Großbritannien), 17. 7. 1984 und persönliche Mitteilung (A. Streitwieser, Jr. und D. A. Bors), 20. 4. 1985. Wir danken Prof. Streitwieser für die Überlassung der unveröffentlichten Ergebnisse.
- [4] Eine Röntgen-Strukturanalyse von $[(CH_3SO_2)_2C]_2C^0NH_3^+$ wurde schon früh angefertigt: K. Hoogvliet, *Dissertation*, Universität Groningen (Niederlande) 1957; siehe dazu auch: P. H. Laur in A. Senning (Hrsg.): *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York 1972, S. 235.
- [5] Herstellung von 1 (Versuch Nr. 56 zur Bereitung geeigneter Kristalle): 100 mg (0.43 mmol) Benzylphenylsulfon wurden in 4 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und zunächst mit 1.2 Moläquiv. TMEDA und dann bei 0°C mit 1.2 Moläquiv. n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 h bei 0°C wurde THF bei 10^{-4} Torr abgezogen und der Rückstand in 1 mL Diethylether aufgenommen. Nach 16 h bei 20°C wurden die gelben Kristalle mit einer Spritze von Diethylether befreit, mit 0.5 mL Diethylether gewaschen und bei 10^{-4} Torr getrocknet.
- [6] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 734.
- [7] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1150.
- [8] a) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224; b) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93 (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 465.
- [9] Cambridge Crystallographic Data Base updating 7/84, Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, England. Wir danken Dr. W. Massa für die Recherchen.
- [10] a) D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971) 136; b) J. W. C. Johns, W. B. Olson, *ibid.* 39 (1971) 479; c) M. E. Jacox, D. E. Milligan, *ibid.* 58 (1975) 142.
- [11] Da wir das H-Atom an C(1) nicht genau genug lokalisieren konnten, kann erst eine geeignete Substitution die endgültige Aussage über die Konfiguration dieses C-Atoms liefern.

Thiophenderivate durch neue Umlagerungen siloxysubstituierter Cyclopropancarbonsäureester**

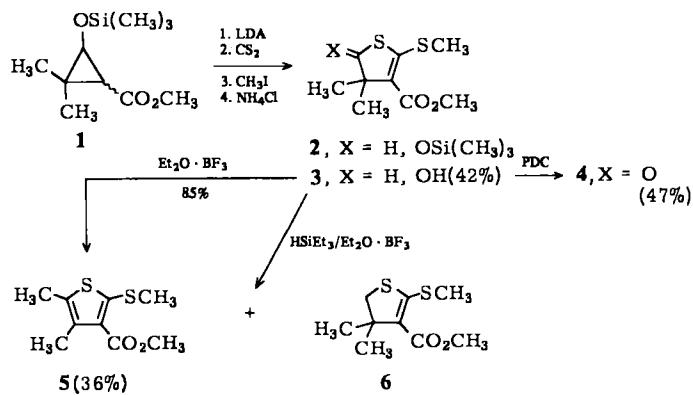
Von Christiane Brückner und Hans-Ulrich Reißig*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Siloxysubstituierte Cyclopropancarbonsäureester sind als Syntheseäquivalente von 1,4-Dicarbonylverbindungen

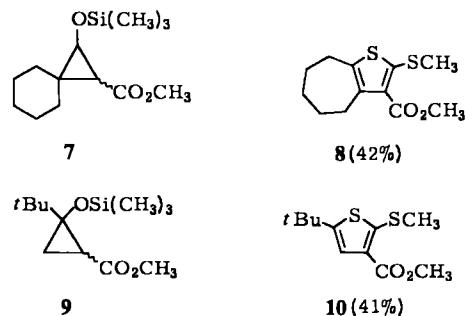
Zwischenprodukte für die Herstellung von Heterocyclen; nachdem wir mit ihnen bereits Furan,^[1] Pyrrol,^[1c] und Pyridazinderivate^[2] synthetisiert hatten, fanden wir nun, daß unter Ausnutzung des „Cyclopropantricks“^[3] auch Thiophenabkömmlinge überraschend einfach zugänglich sind.

Nach Erzeugung des Esterenolats aus 1 in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA)^[4] sowie sukzessiver Addition von Schwefelkohlenstoff (1 h, –78°C/3 h, 20°C) und Methyliodid (16 h, 20°C) wird nicht wie erwartet ein Cyclopropandithiocarbonsäureester erhalten, sondern das Dihydrothiophen 2. Wir vermuten, daß die Ringerweiterung auf der Stufe des anionischen CS₂-Addukts stattfindet. Diese neuartige Umlagerung^[5] dürfte ihre Triebkraft aus der freiwerdenden Spannungsenergie des Cyclopropanrings sowie der besseren Stabilisierung der negativen Ladung in der ringerweiterten Zwischenstufe beziehen.



Die Siloxyverbindung 2 kann mit Et₃N·3 HF (THF, 1 h, 20°C) glatt zur Hydroxyverbindung 3 desilyliert werden, die sich mit Pyridiniumdichromat (PDC) (CH₂Cl₂, 3 d, 20°C) zum Thiolacton 4 oxidieren läßt. Beim Versuch, 3 mit HSiEt₃/Et₂O·BF₃ (CH₂Cl₂, 1 h, 0°C/3 h, 20°C)^[6] zum Dihydrothiophenderivat 6 zu reduzieren, entsteht neben 6 auch der 3-Thiophencarbonsäureester 5 (6 : 5 ≈ 1 : 3). Ausschließlich 5 erhält man in hoher Ausbeute (Gesamtausbeute 1 → 5 : 36%), wenn 3 (oder 2) mit Et₂O·BF₃ (CH₂Cl₂, 30 min, 0°C/3 h, 20°C) behandelt wird. Ionisierung durch die Lewis-Säure, Wagner-Meerwein-Wanderung einer Methylgruppe sowie Deprotonierung unter Aromatisierung erklären das Entstehen von 5. Ganz analog bildet sich aus 7 der Bicyclus 8 (Gesamtausbeute über drei Stufen: 42%). Dabei führen zwei Ringerweiterungen (3 → 5, 6 → 7) von einem spirocyclischen zu einem anellierten System.

Das Beispiel von 9 zeigt, daß auch in 3-Stellung unsubstituierte Siloxycyclopropane zu Thiophenderivaten umgesetzt werden können. Deprotonierung von 9, Addition von CS₂ und MeI sowie Behandeln des Rohprodukts mit katalytischen Mengen CF₃CO₂H (3 h, 20°C) ergeben direkt 10 (nicht optimierte Gesamtausbeute: 41%).



[*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Chem. C. Brückner
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg unterstützt.