

# Lithium-koordinierte $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen: Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}(\text{tmeda})]_2^{**}$

Von Hans-Joachim Gais\*, Hans Jörg Lindner\* und Jürgen Vollhardt

$\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{SO}_2\text{R}^3]^-$  sind wichtige, asymmetrisch reagierende ( $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ ) Zwischenstufen in der organischen Synthese<sup>[1]</sup>. Ihre Struktur ist Gegenstand erheblicher Kontroversen, und bis heute fehlen dazu definitive Informationen. Während experimentelle<sup>[2a]</sup> und theoretische<sup>[2b]</sup> Untersuchungen für kation-freie  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen eine chirale Struktur ohne freie Drehbarkeit um die CS-Bindung, planare Konfiguration am C-Atom und eine Stabilisierung durch ( $n_{\text{C}}-d_{\text{S}}$ )- oder ( $n_{\text{C}}-\sigma_{\text{S}}^*\text{R}^3$ )- $\pi$ -Überlappung postulieren, schlagen entsprechende Untersuchungen für die Lithium-koordinierte Spezies chirale 4- oder 5-Zentren-Chelat-Strukturen mit intramolekularer Koordination der Li-, O- und C-Atome sowie nicht-planarer Konfiguration am C-Atom vor<sup>[3]</sup>. Mit der Röntgen-Strukturanalyse des  $[\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}(\text{tmeda})]_2$ -Dimers **1** ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin) – der ersten eines lithiierten Alkylsulfons<sup>[4]</sup> – legen wir nun die entscheidenden Aussagen zur Struktur Lithium-koordinierter  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen vor.

**1** wurde durch Metallierung von Methylphenylsulfon mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) in TMEDA erhalten<sup>[5]</sup>. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse von **1**<sup>[6]</sup> zeigt Dimere mit kristallographischem Inversionszentrum (Abb. 1). Li-,

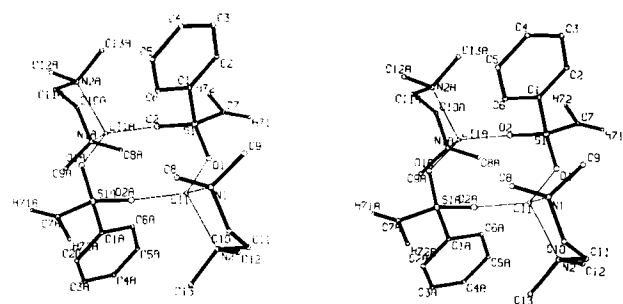


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **1** im Kristall (H-Atome mit Ausnahme der an C7 und C7A nicht abgebildet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-C7 1.608(3), S1-C1 1.812(2), S1-O1 1.464(2), S1-O2 1.456(2), Li1-O1 1.908(4), Li1-O2A 1.864(4), Li1-N1 2.148(4), Li1-N2 2.123(4); H71-C7-H72 137(3), C7-S1-C1 114.5(1), O1-S1-C1 102.1(1), O1-S1-C7 111.4(1), O1-S1-O2 114.9(1), O1-Li1-N1 114.8(2), O1-Li1-N2 108.0(2), O2A-Li1-N1 108.1(2), O2A-Li1-N2 112.1(2), N1-Li1-N2 87.6(2), O1-Li1-O2A 121.2(2), S1-O1-Li1 134.1(2), S1-O2-Li1A 155.0(2); H71-C7-S1-C1 81(3), H72-C7-S1-C1 –81(3), C2-C1-S1-C7 –14.0(6), H71-C7-S1-O1 –34(3), H72-C7-S1-O2 34(3).

S- und O-Atome bilden einen flachen, sesselartigen, achtgliedrigen Ring mit den S-Atomen über- und unterhalb der von den Li- und O-Atomen gebildeten Ebene. An dem Ring befinden sich die Methylengruppen in äquatorialer und die Phenylringe in axialer Lage. Die beiden TMEDA-Moleküle sind so angeordnet, daß die Li-Atome tetraedrisch von je zwei O- und N-Atomen koordiniert sind. Außerhalb der Li-Koordinationssphäre liegt die an den

Schwefel gebundene Methylengruppe. Diese ist im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu planar! Die Abweichung von C7 von der Ebene S1-H71-H72 beträgt nur 0.12 Å, und die Wasserstoffatome sind leicht dem Phenylring zuge- neigt. Die mit 1.608 Å ungewöhnlich kurze Bindung S1-C7 weist auf eine CS-Doppelbindung hin! Sie ist nahezu gleich lang wie die im Sulfin [1.610(4) Å]<sup>[8a]</sup> und in dessen Derivaten<sup>[8b]</sup>. Dieser Befund sowie die Orthogonalität der Ebenen C7-S1-C1 und H71-C7-H72 sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ab-initio-Berechnungen an kation-freien  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen<sup>[2b]</sup> sowie IR-spektroskopischen Untersuchungen an der Verbindung  $[\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}]^{[3b]}$  und beweisen deren Stabilisierung durch eine wirkungsvolle  $\pi$ -Überlappung. Nicht bestätigt werden jedoch die durch Theorie<sup>[2b]</sup> und Experiment<sup>[3b]</sup> vorausgesagte Verlängerung der S1-O1(2)- und S1-C1-Bindungen. Mit 1.464 (1.456) Å und 1.812 Å weisen diese in **1** nahezu die gleichen Abstände wie im Methylphenylsulfon [S-O1(2) 1.465 (1.453), S-C1 1.832, S-C7 1.761 Å]<sup>[9]</sup> auf. **1** ist eine den Lithium-Enolaten<sup>[10]</sup> vergleichbare Verbindung.

Eingegangen am 7. Juni, ergänzt am 3. Juli 1985 [Z 1337]

- [1] P. D. Magnus, *Tetrahedron* 33 (1977) 2019; T. Durst, *Compr. Org. Chem.* 3 (1979) 171.
- [2] a) J. N. Roitman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2225, zit. Lit.; E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1975, 193, zit. Lit.; F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884; b) S. Wolfe, A. Stolow, L. A. LaJohn, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4071.
- [3] a) G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; b) G. Chassaing, A. Marquet, J. Corset, F. Froment, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 293; c) S. Wolfe, L. A. LaJohn, D. F. Weaver, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2863.
- [4] a) Röntgen-Strukturanalyse von  $[(\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3))_2\text{Rb}]$ : K. T. Dävøy, T. Gramstad, S. Husebye, *Acta Chem. Scand. A33* (1979) 359; b) nach Einreichung des Manuskripts wurde uns die Röntgen-Strukturanalyse von  $[\alpha(\text{Phenylsulfonyl})\text{benzyl}(\text{N,N,N',N'}\text{-Tetramethylethyldiamin})_2]$ , die in ihrem Ergebnis der von **1** ähnlich ist, zur Kenntnis gebracht. Endgültige Aussagen zur Konfiguration des anionischen C-Atoms sind hier jedoch nicht möglich, da das H-Atom nicht genau genug lokalisiert werden konnte; G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573.
- [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 4.68 g (30 mmol) Methylphenylsulfon in 250 mL wasser- und sauerstofffreiem TMEDA tropft man bei –20°C unter Argon 17.8 mL einer Lösung von *n*BuLi (28 mmol) in *n*-Hexan und beläßt anschließend 2 h bei 0°C. Ausgefallenes **1** wird durch Erwärmen auf ca. 60°C (eventuell unter TMEDA-Zusatz) in Lösung gebracht und die Lösung während 20 h auf 25°C abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden von der Mutterlauge und amorphem Material getrennt (Kanüle, Ø 2 mm, Argonüberdruck), mit TMEDA gewaschen und getrocknet (25°C,  $10^{-3}$  Torr). Man erhält 2.58 g (31%) **1** als schwach gelbe, für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle, die unter Argon bei 25°C mehrere Monate stabil sind.
- [6] Ein Einkristall wurde in einer Glaskapillare unter Argon montiert. P2/<sub>c</sub>,  $a = 12.531(2)$ ,  $b = 9.613(2)$ ,  $c = 17.140(3)$  Å,  $\beta = 129.149(3)^\circ$ ,  $V = 1601.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.154$  g · cm<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 16.8$  cm<sup>–1</sup>. Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur. STOE-Vierkreisdiffraktometer, CuK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, 2519 Reflexe ( $1.5^\circ < \theta < 60^\circ$ ) gemessen, 2248 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $|I| > 2\sigma(F)$  [7], SHELX, direkte Methode, alle Wasserstoffatome aus Differenz-Fourier-Synthese, 242 Variable,  $R = 0.039$ . Maximale Restelektronendichte 0.253 Å<sup>–3</sup> im Bindungsbereich S1-C7 auf der C1-S1 zugekehrten Seite. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51495, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [7] Wir danken Dr. H. Paulus, Institut für Physikalische Chemie, für die Messung.
- [8] a) R. E. Penn, R. J. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* 61 (1976) 21; b) T. W. Hummelink, *Cryst. Struct. Commun.* 5 (1976) 169.
- [9] L. G. Vorontsova, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Trans.)* 10 (1965) 139.
- [10] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Prof. Dr. H. J. Lindner, Dipl.-Ing. J. Vollhardt  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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