



Abb. 3. REM-Aufnahme von $[(Ru_{13})_{13}]_n$ -Kristalliten, vermischt mit Ru_{∞} . Die Pfeile weisen auf besonders gut ausgebildete Sechsringflächen.

Erste orientierende Differentialmikrocalorimetrie-Messungen (DMC) an $[(Au_{13})_{13}]_n$ zeigen, daß zwischen 400 und 500°C irreversible Phasenübergänge ablaufen, bei denen vermutlich die Überstrukturen zerstört werden. Für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der neuen Metallmodifikationen ist von Nachteil, daß sie zwangsläufig im Gemisch mit gewöhnlichem Metall entstehen.

Eingegangen am 19. Juni,
ergänzte Fassung am 21. Juli 1986 [Z 1824]

- [1] G. Schmid, *Struct. Bonding (Berlin)* 62 (1985) 51.
- [2] M. N. Vorgaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. A. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, V. I. Zaikovskiy, K. I. Zamarayev, G. I. Timofeeva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 937.
- [3] M. R. Hoare, P. Pal, *J. Cryst. Growth* 17 (1972) 77.
- [4] M. R. Hoare, P. Pal, *Nature* 236 (1972) 35.
- [5] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634.
- [6] G. Schmid, U. Giebel, W. Huster, A. Schwenk, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 97.
- [7] G. Schmid, W. Huster, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 1028.
- [8] Elementaranalysen vakuumgetrockneter Niederschläge zeigen Metallgehalte zwischen 95 und 99%. Erste DMC-Messungen weisen darauf hin, daß Spuren von Dichlormethan, Wasser oder Phosphanen beim Erwärmen freigesetzt werden, die offenbar in dem lockeren Metallgerüst eingeschlossen waren.

Asymmetrische Eliminierung mit hoher Induktion: Synthese von 1-Alkenylsulfoximiden mit axialer und zentraler Chiralität**

Von Irene Erdelmeier, Hans-Joachim Gais* und
Hans J. Lindner

Asymmetrische Eliminierungen mit hoher Induktion zu chiralen Alkenen sind rar^[1]; Abspaltung einer chiralen Gruppe unter Chiralitätsverlust^[1a,b] und/oder Chiralitätstransfer^[1c] charakterisieren die wenigen Beispiele. Wir be-

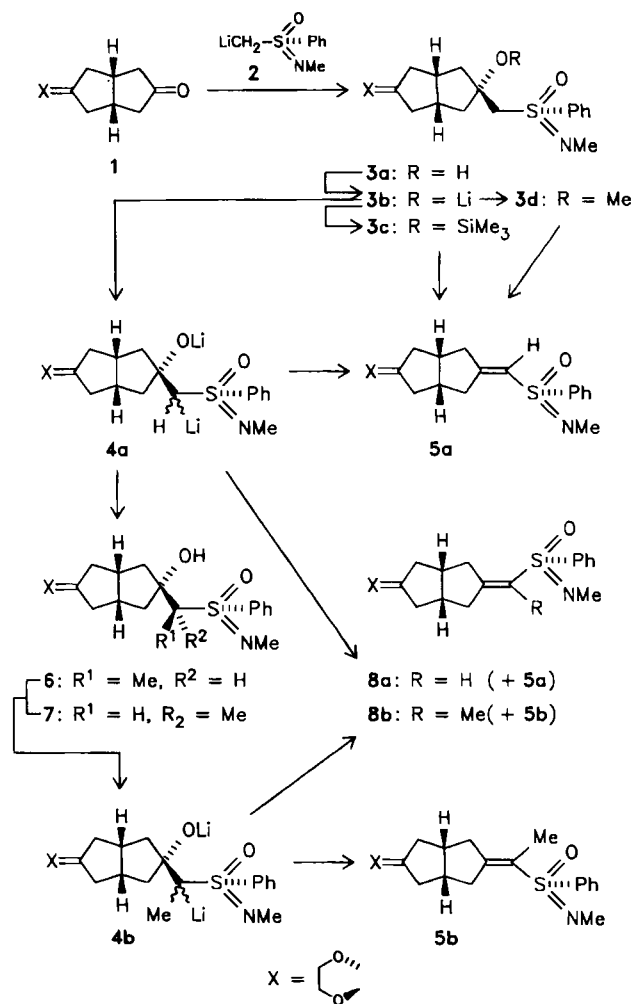
[*] Prof. Dr. H.-J. Gais [*], Dipl.-Ing. I. Erdelmeier [*],
Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Schering AG, Berlin, gefördert. I. E. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Prof. Dr. H. Günther, Siegen, danken wir für NOE-Daten und Dr. S. Braun für 2D-¹H-NMR-Spektren.

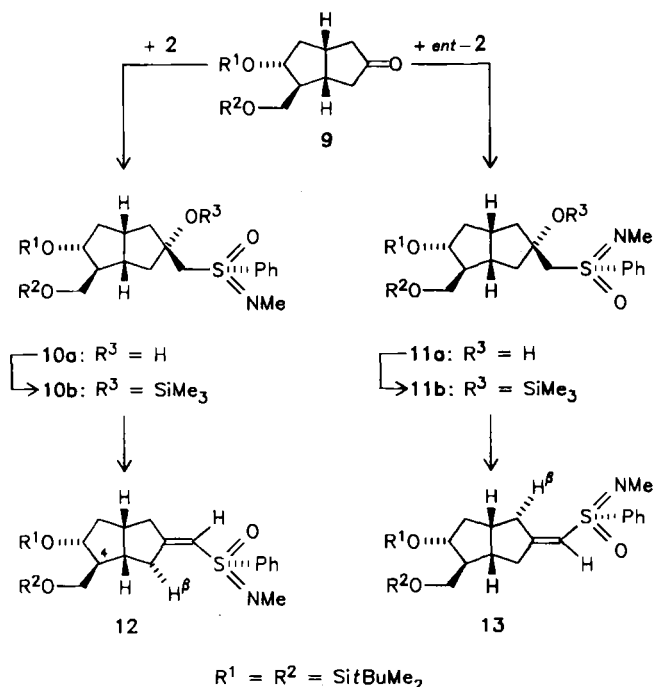
schreiben hier mit der Synthese der axial chiralen Alkenylsulfoximide **5a**, **b** und **17** aus den β -Hydroxysulfoximiden **3a**, **6/7** bzw. **15a** eine asymmetrische Eliminierung, die ohne Chiralitätsverlust mit hoher Diastereoselektivendifferenzierung abläuft. Die wahlweise stereoselektive Carbonylolefinierung des Ketons **9** zu den (*Z*)- und (*E*)-Alkenylsulfoximiden **12** bzw. **13** ist ein Anwendungsbeispiel. Asymmetrische Carbonylolefinierungen mit hoher bzw. mittlerer Selektivität zu axial chiralen Alkenen konnten bereits durch Horner-Emmons^[2a] bzw. Wittig-Reaktionen^[2b] realisiert werden.

Exo-selektive Addition [−78°C, Tetrahydrofuran (THF)] des Lithiosulfoximids **2**^[3,4] an das Keton **1**^[5] ergibt das β -Hydroxysulfoximid **3a**^[6a] in 96% Ausbeute und $\geq 98\%$ Diastereoselektivität (*ds*). Durch die überraschend glatte Silylierung (−78°C→25°C, THF) des Lithiumalkoholats **3b** mit Me_3SiCl erhält man in >95% Ausbeute das β -Siloxysulfoximid **3c**. Wird dieses mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) bei −78°C in THF im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so findet mit hoher Induktion eine asymmetrische Eliminierung von $LiOSiMe_3$ zum (*S,aR*)-Alkenylsulfoximid **5a** statt^[6b,7], das in $\geq 98\%$ *ds* und 91% Ausbeute gewonnen wird. Aus **1** und *rac*-**2** wird *rac*-**5a** (90%) ebenfalls in $\geq 98\%$ *ds* erhalten^[8]. Ausmaß und Richtung der asymmetrischen Induktion bei der Eliminierung an **3a** ändern sich interessanterweise nicht, wenn die durch Metallierung von **3a** (2 *n*BuLi, −30°C, THF) erzeugte Dilithiumverbindung **4a** mit Me_3SiCl umgesetzt wird (−70°C); dabei fällt **5a** in 69% Ausbeute und $\geq 98\%$ *ds* an. Dies gilt auch für die diastereomeren Methylderivate **6**^[6c] und **7**^[6d], die



durch Methylierung (MeI, 0°C, THF, HMPA) von **4a** im Verhältnis 3 : 1 in 89% Ausbeute erhalten werden. Die Mischung beider liefert durch Metallierung ($2n\text{BuLi}$, 0°C, THF) zur Dilithiumverbindung **4b** und nachfolgende Umsetzung mit Me_3SiCl (−30°C) in 73% Ausbeute und $\geq 98\%$ *ds* das Alkenylsulfoximid **5b**^[6c]. Mischungen der Diastereomere **5a/8a** (70%, 4 : 1) und **5b/8b** (75%, 1 : 1) zu Vergleichszwecken erhielten wir dagegen bei der Titanierung (−30°C, THF) von **4a** bzw. **4b** mit $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OiPr})_2$.

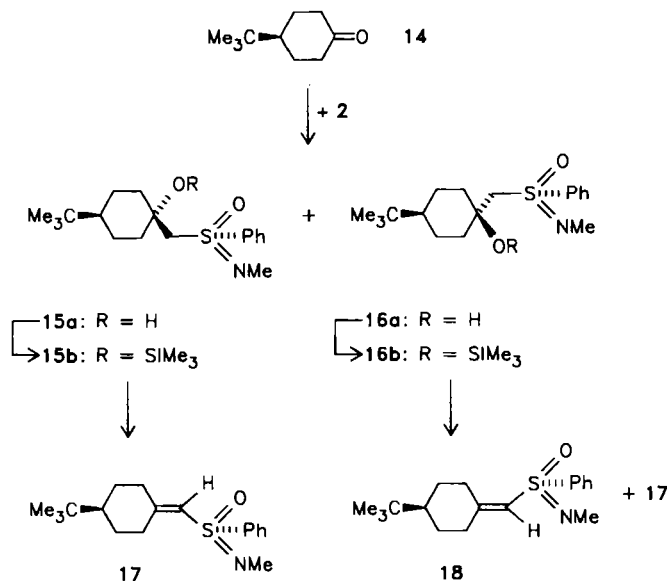
Durch diese asymmetrische Carbonylolefinierung gelingt auch die wahlweise (*Z*)- oder (*E*)-stereoselektive Synthese der Alkenylsulfoximide **12** und **13**, potentiellen Vorstufen für die (*5E*)-selektive Synthese von Carbaprostacyclinen^[9], aus dem Keton **9**^[10]. *Exo*-selektive Addition (−78°C, THF) von **2** an **9** zum β -Hydroxysulfoximid **10a**^[6f] (93%, $\geq 98\%$ *ds*), Silylierung (1 $n\text{BuLi}$, −78°C, THF; Me_3SiCl , −70°C → 25°C) zum β -Siloxysulfoximid **10b** und anschließende Eliminierung (1 $n\text{BuLi}$, −78°C, THF) ergeben das (*Z*)-Alkenylsulfoximid **12**^[6g,7] in 96% Ausbeute und $\geq 98\%$ *ds*. Wird dagegen *ent*-**2**^[4] an **9** zu



11a^[6h] (93%, $\geq 98\%$ *ds*) addiert, dieses zu **11b** silyliert und mit $n\text{BuLi}$ umgesetzt (−78°C, THF), so gewinnt man erwartungsgemäß das (*E*)-Alkenylsulfoximid **13**^[6i] in 91% Ausbeute und ebenfalls in $\geq 98\%$ *ds*. Richtung und Grad der asymmetrischen Induktion bei der Eliminierung an **10b** und **11b** sind somit unabhängig vom Chiralitätszentrum in 4-Stellung und nur durch die Wahl von **2** bzw. *ent*-**2** bestimmt (Reagenskontrolle). Die eindeutige Festlegung der (*Z*)-Konfiguration von **12** (*syn*-ständige $\text{S}(\text{O})(\text{NMe})\text{Ph}$ - und R^2OCH_2 -Gruppen) gelang durch NOE-Experimente und die der (*E*)-Konfiguration von **13** (*anti*-ständige Gruppen) anhand von 2D- ^1H -NMR-Spektren, wobei in beiden Fällen Grundlage der Konfigurationsbestimmung die durch den Anisotropieeffekt der Sulfoximidfunktion bewirkte Tieffeldverschiebung der Resonanz von H^β der jeweils *syn*-ständigen Methylengruppe war. Darauf aufbauend wurde die absolute Konfiguration der Alkenylsulfoximide **5a** und **5b** zugeordnet.

Interessante Selektivitätsunterschiede findet man bei der Eliminierung an den diastereomeren β -Siloxysulfoximiden

15b und **16b**, die durch Addition^[11a] von **2** an das Keton **14** zu den diastereomeren β -Hydroxysulfoximiden **15a** und **16a**^[11b] und nachfolgende Silylierung erhalten werden. Während die Eliminierung am *trans*-Diastereomer **15b** mit $n\text{BuLi}$ in $\geq 98\%$ *ds* zum (*S,aS*)-Alkenylsulfoximid



17 (93%)^[6j] führt, wird bei der Eliminierung am *cis*-Diastereomer **16b** eine Mischung (94%) der chromatographisch trennbaren (*S,aR*)- und (*S,aS*)-Alkenylsulfoximide **18**^[6k] und **17** im Verhältnis 2.5 : 1 gebildet.

Die absolute Konfiguration von **17** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[12] in Verbindung mit der bekannten (*S*)-Konfiguration von **2**^[13] zu (*S,aS*) bestimmt (Abb. 1).

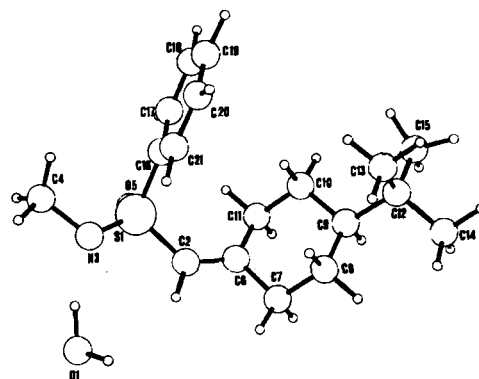
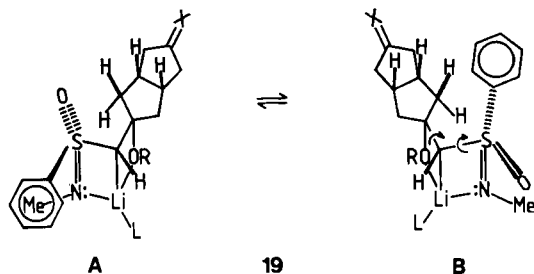


Abb. 1. Struktur von $17 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall [12]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: $\text{S1}-\text{C2}$ 1.741(7), $\text{S1}-\text{O5}$ 1.427(5), $\text{S1}-\text{N3}$ 1.534(5), $\text{S1}-\text{C16}$ 1.804(5), $\text{C2}-\text{C6}$ 1.353(8), $\text{C4}-\text{N3}$ 1.504(8); $\text{C2}-\text{C6}-\text{C11}$ 126.6(6), $\text{C2}-\text{C6}-\text{C7}$ 119.4(7); $\text{N3}-\text{S1}-\text{C2}-\text{C6}$ −174(2), $\text{S1}-\text{C2}-\text{C6}-\text{C7}$ 173(2), $\text{S1}-\text{C2}-\text{C6}-\text{C11}$ 0(2).

Die in Richtung und Ausmaß übereinstimmende asymmetrische Induktion bei der Eliminierung an **3**, **4**, **10** und **15** deuten wir – exemplarisch diskutiert an **3c** und **4a** – unter Berücksichtigung der Kristallstruktur von **2** und der konfigurativen Stabilität von Lithioalkylsulfoximiden^[3] am α -C-Atom

– mit einer primären Metallierung von **3c** zum Lithiosulfoximid **19** (Schema 1), das auch bei der Silylierung von **4a** durch *C/O*-Silylwanderung^[14] nach *C*-Silylierung gebildet werden sollte,

- mit einer raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren **19A** und **19B** auch bei tiefen Temperaturen wegen der niedrigen Energiebarriere für den Konfigurationswechsel am anionischen C-Atom in Lithioalkylsulfoximiden^[3] und



Schema 1. R = SiMe₃, X = -OCH₂CH₂O-, L = Ligand.

- mit einer schnelleren Eliminierung von LiOSiMe₃ in **19A** als in **19B**, da die Einstellung der Koplanarität von p-Orbital am anionischen C-Atom und Siloxygruppe in **19B** durch die Wechselwirkung zwischen der Phenyl- und der *pro-R*-Methylengruppe stärker gehindert sein sollte als diejenige in **19A** durch die Wechselwirkung zwischen dem O-Atom und der *pro-S*-Methylengruppe^[15].

Eingegangen am 28. April,
veränderte Fassung am 10. Juli 1986 [Z 1749]

- [1] a) G. Solladié, R. G. Zimmermann, R. Bartsch, H. M. Walborsky, *Synthesis* 1985, 662, zit. Lit.; G. Solladié, *Chem. Scr.* 25 (1985) 149; b) S. I. Goldberg, M. S. Sahli, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2059; c) A. C. Cope, C. F. Howell, A. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3190; d) siehe auch S. I. Goldberg, *Sel. Org. Transform.* 1 (1970) 363; J. D. Morrison, H. S. Mosher: *Asymmetric Organic Reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (USA) 1976.
- [2] a) S. Hanessian, D. Delorme, S. Beaudoin, Y. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5754; S. Hanessian, *Chem. Scr.* 25 (1985) 5; b) H. J. Bestmann, J. Lienert, *Angew. Chem.* 81 (1969) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 763; H. J. Bestmann, persönliche Mitteilung, 19. Okt. 1984.
- [3] H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 10.
- [4] Die als Edukt für **2** und *ent-2* benötigten enantiomerenreinen (*S*)- bzw. (*R*)-*S*-Methyl-*S*-phenylsulfoximide sind durch Racematspaltung mit (+)- und (-)-10-Camphersulfonsäure (Aldrich) gut zugänglich; C. R. Johnson, C. W. Schroeck, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7418. Der *ee*-Wert der Sulfoximide wurde ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart von 20 mol-% Eu(tfc)₃ in CDCl₃ anhand der Resonanzen der Methylgruppen ($\Delta\delta = 0.4$ ppm) und der *o*-H-Atome der Phenylgruppen bestimmt.
- [5] R. Lok, J. K. Coward, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2377.
- [6] a) Fp = 132–133°C, $[\alpha]_D^{20} + 36.4$ ($c = 1.6$, Aceton); b) $[\alpha]_D^{20} - 64.9$ ($c = 1.5$, CH₂Cl₂); c) Fp = 142°C, $[\alpha]_D^{20} + 78.4$ ($c = 0.8$, Aceton); d) Fp = 110°C, $[\alpha]_D^{20} + 45.3$ ($c = 0.5$, Aceton); e) $[\alpha]_D^{20} - 85.6$ ($c = 0.5$, CH₂Cl₂); f) Fp = 65–66°C, $[\alpha]_D^{20} + 13.0$ ($c = 0.24$, Aceton); g) Fp = 49–51°C, $[\alpha]_D^{20} - 79.0$ ($c = 0.63$, Aceton); h) Fp = 67–68°C, $[\alpha]_D^{20} - 42.0$ ($c = 1.0$, Aceton); i) $[\alpha]_D^{20} + 59.0$ ($c = 0.38$, Aceton); j) Fp = 72°C, $[\alpha]_D^{20} + 46.0$ ($c = 0.5$, Aceton); k) $[\alpha]_D^{20} - 99.0$ ($c = 0.25$, Aceton). Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (¹H- und ¹³C-NMR, MS).
- [7] Auf Kieselgel und in Substanz findet bei **5a** und **12** langsame Allylisomerisierung statt.
- [8] Die Silylgruppe ist nicht entscheidend für den hohen *ds*-Wert, wie die Eliminierung an dem durch Methylierung [Me], Hexamethylphosphorsäuretriämid (HMPA), THF, 0°C) von **3b** dargestellten β -Methoxysulfoximid **3d** (73%) zeigt; nach dessen Reaktion mit *n*BuLi (–78°C, THF) wird **5a** in 82% Ausbeute und $\geq 98\%$ *ds* isoliert.
- [9] R. C. Nickolson, M. H. Town, H. Vorbrüggen, *Med. Res. Rev.* 5 (1985) 1.
- [10] **9**: $[\alpha]_D^{20} - 27.5$ ($c = 0.50$, Aceton); Synthese durch Silylierung (91%) von **9**, R¹ = H statt SiBuMe₃. W. Skuballa, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1080; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1046. Asymmetrische Synthese von **9**: H.-J. Gais, W. Ball, unveröffentlicht.
- [11] a) C. R. Johnson, J. R. Zeller, *Tetrahedron* 40 (1984) 1225; b) C. R. Johnson, C. W. Schroeck, J. R. Shanklin, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7424.

[12] 17·H₂O: Orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁, $a = 17.361(5)$, $b = 17.244(5)$, $c = 6.223(8)$ Å, $V = 1.863 \cdot 10^3$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.107$ g/cm³; $4^\circ \leq \theta \leq 62.5^\circ$ (CuK α , $\lambda = 154.18$ pm, Weissenberg-Diffraktometer), 1660 Reflexe, Lorentz- und Polarisationskorrektur, Lage der H-Atome nach idealer Geometrie berechnet, Lage der H-Atome des Kristallwassers durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt, anisotrope Verfeinerung der schweren Atome, $R = 0.061$ für 1533 unabhängige Strukturaktoren $|F| > 3\sigma_F$. Die Sulfoximidmoleküle sind entlang der *c*-Achse über Wasserstoffbrücken zum Kristallwasser verknüpft. Dabei werden überraschenderweise Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoff des Kristallwassers und N3 einerseits [N3...O1 288.8 pm] sowie O5' andererseits [O5'...O1 298.6 pm] gebildet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52077, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[13] E. V. Johnson, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5308, zit. Lit.

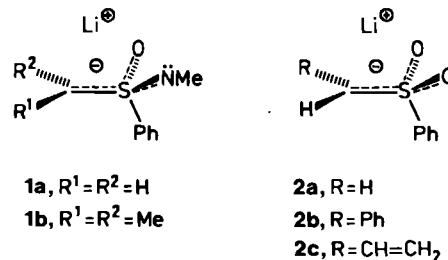
[14] K. Yamamoto, Y. Tomo, S. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2861.

[15] Die zur Synthese von **5**, **12**, **13**, **17** und **18** benutzte „inverse Peterson-Olefinierung“ ist besonders erfolgreich bei leicht enolisierbaren Carbo-nylverbindungen; H.-J. Gais, I. Erdelmeier, unveröffentlicht; vgl. dazu I. Erdelmeier, H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4359.

Lithium-koordinierte α -Sulfonylimidoilcarbanionen: Kristallstruktur von [(*S*)-(N-Methyl-*S*-phenyl- sulfonylimidoil)methylolithium]₄·2(tmeda) und konfigurate Stabilität von [(N-Methyl-*S*-phenylsulfonylimidoil)isopropylolithium]**

Von Hans-Joachim Gais*, Irene Erdelmeier,
Hans J. Lindner und Jürgen Vollhardt

Lithioalkylsulfoximide wie **1** haben sich als Analoga von Lithioalkylsulfonen wie **2** mit einem optisch stabilen Chiralitätszentrum am S-Atom einen festen Platz in der asymmetrischen Synthese erobert^[1]. Anders als bei **2**^[2] gibt es fast keine Informationen zur Struktur von **1**^[2b,c]. Dies



sowie Untersuchungen zur Deutung der Induktion bei der asymmetrischen Eliminierung an β -Siloxy-lithioalkylsulfoximiden^[3] boten Anlaß, die Kristallstruktur von [(*S*)-(N-Methyl-*S*-phenylsulfonylimidoil)methylolithium]₄·2(tmeda) **3** (tmeda = Tetramethylethyldiamin) und die konfigurate Stabilität von **1b** am α -C-Atom zu bestimmen. **3** wurde durch Metallierung von (*S*)-*N,S*-Dimethyl-*S*-phenylsulfoximid mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) in TMEDA ge-

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

[**] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. I. E. dankt der Stiftung Stipendienfonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Stipendium. Dr. S. Braun danken wir für NMR-Spektren.