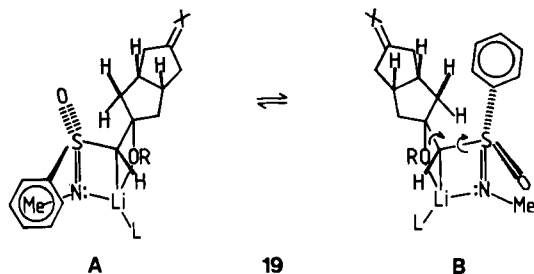


- mit einer raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen den Diastereomeren **19A** und **19B** auch bei tiefen Temperaturen wegen der niedrigen Energiebarriere für den Konfigurationswechsel am anionischen C-Atom in Lithioalkylsulfonimiden<sup>[3]</sup> und



Schema 1. R = SiMe<sub>3</sub>, X = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, L = Ligand.

- mit einer schnelleren Eliminierung von LiOSiMe<sub>3</sub> 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<sup>[15]</sup>.

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*-phenylsulfonimide 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 Sulfonimide wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart von 20 mol-% Eu(tfc)<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub> 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)  $[\alpha]_D^{20} - 64.9$  ( $c = 1.5$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 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)  $[\alpha]_D^{20} - 85.6$  ( $c = 0.5$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 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 (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 [MeI, Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPA), THF, 0°C] von **3b** dargestellten  $\beta$ -Methoxysulfonimid **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**, R<sup>1</sup> = H statt Si<sup>t</sup>BuMe<sub>3</sub>. 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·H<sub>2</sub>O: Orthorhombisch, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 17.361(5)$ ,  $b = 17.244(5)$ ,  $c = 6.223(8)$  Å,  $V = 1.863 \cdot 10^3$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.107$  g/cm<sup>3</sup>;  $4^\circ \leq \theta \leq 62.5^\circ$  (Cu<sub>K</sub> $\alpha$ ,  $\lambda = 154.18$  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 Sulfonimidmoleküle 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.

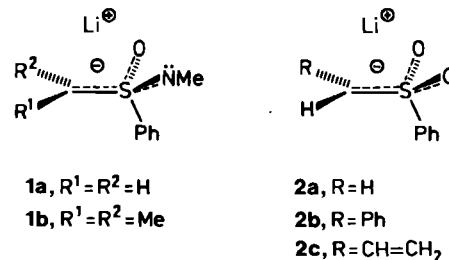
[14] K. Yamamoto, Y. Tomo, S. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2861.

[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 $\alpha$ -Sulfonimidoylcarbanionen: Kristallstruktur von [(*S*)-(N-Methyl-*S*-phenyl- sulfonimidoyl)methyl]lithium]<sub>4</sub>·2(tmeda) und konfigurate Stabilität von [(N-Methyl-*S*-phenylsulfonimidoyl)isopropyl]lithium]\*\*

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

Lithioalkylsulfonimide 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<sup>[1]</sup>. Anders als bei **2**<sup>[2]</sup> gibt es fast keine Informationen zur Struktur von **1**<sup>[2b,c]</sup>. Dies



sowie Untersuchungen zur Deutung der Induktion bei der asymmetrischen Eliminierung an  $\beta$ -Siloxy-lithioalkylsulfonimiden<sup>[3]</sup> boten Anlaß, die Kristallstruktur von [(*S*)-(N-Methyl-*S*-phenylsulfonimidoyl)methyl]lithium]<sub>4</sub>·2(tmeda) **3** (tmeda = Tetramethylethyldiamin) und die konfigurate Stabilität von **1b** am  $\alpha$ -C-Atom zu bestimmen. **3** wurde durch Metallierung von (*S*)-*N,S*-Dimethyl-*S*-phenylsulfonimid 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.

wonnen<sup>[4]</sup>. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse von **3**<sup>[5]</sup> (Abb. 1) zeigt ein Tetramer von **1a** von annähernd C<sub>2</sub>-Symmetrie mit je zwei unterschiedlich koordinierten Lithium-Ionen und (S)-(N-Methyl-S-phenylsulfonylmethyl)-Anionen. Die Koordination von zwei Lithium-Ionen durch TMEDA und zwei Sauerstoffatome aus zwei Anionen [Mittelwerte Li...N 2.10(5) Å, Li...O 1.90(5) Å] entspricht der bei **2a** und **2b** gefundenen<sup>[2a]</sup>. Die beiden anderen eng benachbarten Lithium-Ionen [Li...Li 2.78(5) Å] werden durch jeweils drei Stickstoffatome der Sulfoximidgruppen [Mittelwert Li...N 2.09(5) Å] und – im Gegensatz zu **2a-c**<sup>[2a]</sup> – je ein Kohlenstoffatom der Methylengruppen [Mittelwert Li...C 2.49(5) Å] koordiniert: S1, N11, Li3 und C71 sowie S3, N13, Li4 und C73 bilden jeweils viergliedrige Chelatringe. Jedes der beiden anderen Methylenkohlenstoffatome, C72 und C74, hat Kontakt zu den beiden zentralen Lithium-Ionen Li3 und Li4 [Mittelwert

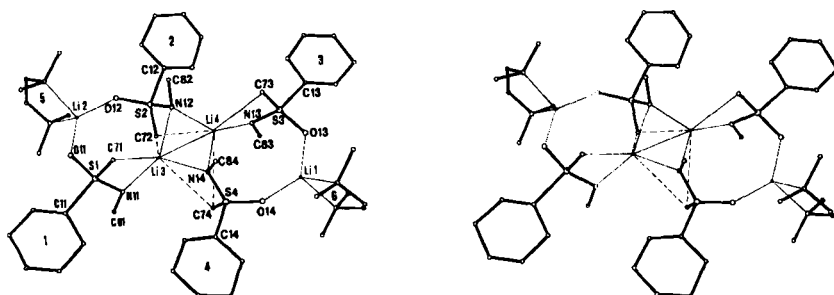


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **3** im Kristall (H-Atome nicht abgebildet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: C11-S1 1.83(3), C12-S2 1.89(2), C13-S3 1.82(2), C14-S4 1.86(2), C71-S1 1.67(2), C72-S2 1.56(2), C73-S3 1.66(2), C74-S4 1.70(2), C71-Li3 2.53(5), C72-Li3 3.03(5), C73-Li4 2.44(4), C74-Li3 3.34(5), C74-Li4 3.37(5), N11-Li3 2.01(4), N12-Li3 2.28(5), N12-Li4 2.06(5), N13-Li4 1.97(5), N14-Li3 2.05(4), N14-Li4 2.21(5), Li3-Li4 2.78(5); C71-S1-N11-C81 175(6), C72-S2-N12-C82 180(6), C73-S3-N13-C83 173(6), C74-S4-N14-C84 180(6).

Li...C 3.23(4) Å]. Die S–C<sub>Methylen</sub>-Bindungen sind mit einem Mittelwert von 1.64(2) Å ähnlich wie die Bindung in **2a**<sup>[2a]</sup> [1.608(3) Å] signifikant kürzer als in S-Methylsulfoximiden (Mittelwert aus neun Verbindungen: 1.74 Å<sup>[7]</sup>); dies weist auf den Doppelbindungscharakter dieser Bindung hin. Methylenkohlenstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Methylenkohlenstoffatome liegen nahezu in einer Ebene [Mittelwert der Diederwinkel C7-S-N1-C8 177(6)°].

Informationen zur Struktur von **1** in Lösung – besonders zur Natur der Bindung zwischen dem anionischen C-Atom und der Sulfonylmethylgruppe – waren von der Kenntnis der Energiebarriere für die Diastereotopomerisierung<sup>[8]</sup> ( $\Delta G^\ddagger_{\text{top}}$ ) der Methylgruppen in **1b** zu erwarten. Die Diastereotopomerisierung wird durch Rotation um die C-S-Bindung bei planarer oder durch Rotation und Inversion bei pyramidalen Konfiguration des carbanionischen Zentrums bewirkt.

Das 75.5MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [<sup>13</sup>C-9,<sup>13</sup>C-10]-**1b** (Markierungsgrad 99%) in [D<sub>8</sub>]THF<sup>[9]</sup> ist temperaturabhängig<sup>[10]</sup>. Bei Raumtemperatur findet man aufgrund des schnellen Austausches der diastereotopen Methylgruppen in **1b** ein gemitteltes Signal bei  $\delta = 20.5$ . Koaleszenz tritt bei –70°C ein; bei –103°C können getrennte Signale bei  $\delta = 19.4$  und 22.4 registriert werden. Aus dem Linienabstand der Signale von 220 Hz berechnet sich  $\Delta G^\ddagger_{\text{top}}$  von **1b** am Koaleszenzpunkt zu  $9.2 \pm 0.2$  kcal/mol. Daraus folgt, daß die Carbanionen von **1** mit R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> selbst bei tiefen Temperaturen am anionischen C-Atom nicht konfigurationsstabil sind<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 26. Mai,  
veränderte Fassung am 10. Juli 1986 [Z 1789]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 71098-63-0 / **1b**: 104091-59-0 / **3**: 104091-60-3.

- [1] C. R. Johnson, J. R. Zeller, *Tetrahedron* 40 (1984) 1225, zit. Lit.: C. R. Johnson, *Aldrichim. Acta* 18 (1985) 3, zit. Lit.
- [2] a) Kristallstrukturanalysen: H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 859, zit. Lit. (**2a**); G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *ibid.* 97 (1985) 577 bzw. 24 (1985) 573 (**2b**); H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *ibid.* 98 (1986) 916 bzw. 25 (1986) Nr. 10 (**2c**); b) NMR-Untersuchungen: G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; c) C-H-Aciditätsmessungen: F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884; d) Reaktionen am anionischen C-Atom: J. N. Roitman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2225; E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1975, 193; e) ab-initio-Berechnungen: D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397; S. Wolfe, L. A. LaJohn, D. F. Weaver, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2863.
- [3] I. Erdelmeier, H.-J. Gais, H.-J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 10.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: 240 mg (1.42 mmol) (S)-N,S-Dimethyl-S-phenylsulfoximid werden in 3 mL wasserfreiem TMEDA gelöst und bei 0°C mit 0.9 mL einer Lösung von nBuLi (1.41 mmol) in n-Hexan versetzt. Dann wird die entstandene klare Lösung bei Raumtemperatur und 10<sup>–3</sup> Torr

auf ca. 2 mL eingeeengt. Ausgefallenes **3** wird durch Erwärmen auf ca. 40°C wieder in Lösung gebracht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert **3** als farblose Stäbchen oder auch rautenförmige Plättchen aus. Die Kristalle werden unter N<sub>2</sub> abfiltriert, mit n-Hexan gewaschen und getrocknet (ca. 2 min bei 25°C/10<sup>–3</sup> Torr).

- [5] Ein Einkristall wurde in einer Glaskapillare unter Argon montiert. C<sub>2</sub>, a = 23.073(2), b = 9.731(2), c = 28.300(3) Å,  $\beta = 119.88(6)^\circ$ , V = 5509.3 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.125$  g·cm<sup>–3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.7$  cm<sup>–1</sup>, Intensitätsmessung bei Raumtemperatur. Siemens-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, 4708 Reflexe ( $1.5^\circ \leq \theta \leq 22.5^\circ$ ) gemessen, 2760 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $|I| \geq 4\sigma(I)$  [6], SHELX, direkte Methode, H-Atome außer denen an C71, C72, C73, C74 und den Methylengruppen der TMEDA-Moleküle nach geometrischen Argumenten positioniert. 621 Parameter, R = 0.114. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52078, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [6] Wir danken Dr. H. Paulus, Institut für Physikalische Chemie, für die Messung.
- [7] D. R. Band, T. A. Modro, L. R. Nassimbeni, J. Wiczorkowski, *Phosphorus Sulfur* 22 (1985) 59; S. Neidle, D. Rogers, *J. Chem. Soc. B* 1970, 694; M. D. Cabezuelo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3911.
- [8] G. Binsch, E. L. Eliel, H. Kessler, *Angew. Chem.* 83 (1971) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 570.
- [9] [Me<sup>10</sup>(Me<sup>9</sup>)C<sup>7</sup>–S(O)(NMe<sup>8</sup>)Ph<sup>1–6</sup>Li] **1b**, 75.5MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Daten [D<sub>8</sub>]THF, 25°C, [D<sub>8</sub>]THF ( $\delta = 25.3$ ) int.] von **1b**. Werte in geschweiften Klammern: 75.5MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, TMS int.) von N-Methyl-S-isopropyl-S-phenylsulfoximid.  $\delta = 20.5$  (C-9, C-10) [15.6, 16.3], 30.4 (C-8) [29.5], 38.2 [ $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 38.3$  Hz] (C-7) [55.7 [ $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C}) = 34.8$  Hz]], 142.0 (C-1) [135.7], 128.5, 127.8 (C-2, C-3, C-5, C-6) [129.3, 130.3], 127.9 (C-4) [132.7].
- [10] Im 300MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1a** und von **1b** in [D<sub>8</sub>]THF konnte bis –100°C zwar Linienverbreiterung, jedoch kein Koaleszenzphänomen beobachtet werden.
- [11] Die Festlegung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Topomerisierung von **1b** bei nichtplanarer Konfiguration des anionischen C-Atoms – Rotation oder Inversion – ist anhand dieser Ergebnisse nicht möglich. Aufgrund der vermutlich herabgesetzten Pyramidalisierung und  $\pi$ -Delokalisierung im Carbanion sollte  $\Delta G^\ddagger_{\text{av}}$  jedoch kleiner als  $\Delta G^\ddagger_{\text{rot}}$  sein [2, 12].
- [12] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1481.