

Festkörper- und Lösungsstruktur von α -(Phenylsulfonyl)allyllithium**

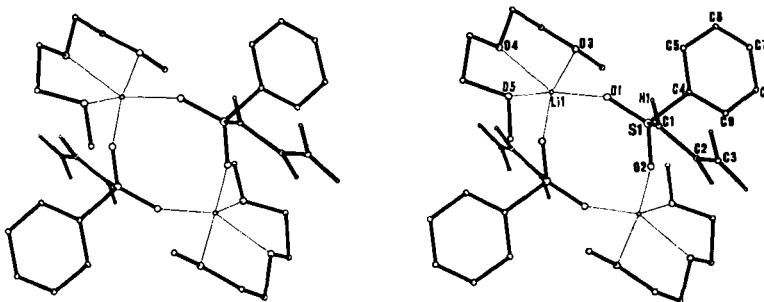
Von Hans-Joachim Gais*, Jürgen Vollhardt und
Hans J. Lindner

Monometallierte Allylsulfone spielen eine bedeutende Rolle als reaktive Zwischenstufen in der organischen Synthese^[1], z. B. beim Aufbau spezifisch funktionalisierter Diquinane^[1b], bei der Darstellung von *dilithiierten* (Phenylsulfonyl)allyl-Verbindungen^[1b] und bei asymmetrischen CC-Knüpfungen in Gegenwart chiraler Amine^[1c]. Im Gegensatz dazu ist die nicht nur zur Deutung stereochemischer Befunde wichtige Frage nach ihrer Struktur noch un-

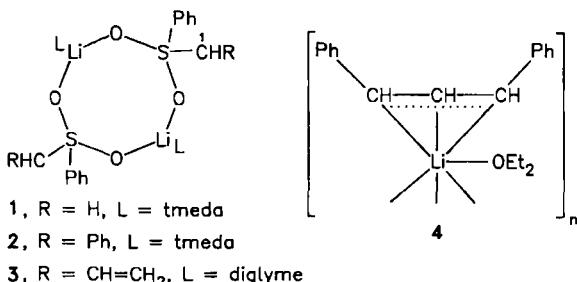
tersuchungen zur Struktur von α -(Phenylsulfonyl)allyllithium **5a**^[6] in Lösung.

3 wurde durch Metallierung von Allylphenylsulfon mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) in Diglyme erhalten^[7]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **3**^[8] zeigt Dimere mit kristallographischem Inversionszentrum (Abb. 1) von der Art, wie sie auch bei **1** und **2** vorliegen, trotz des Wechsels im Chelat-Liganden. Die Anordnung der Diglyme-Moleküle führt zu verzerrt trigonal-bipyramidaler Pentakoordination der Li-Atome durch O-Atome. C-1 bis C-3 der an das S-Atom gebundenen Allylgruppe liegen *außerhalb* der Li-Koordinationsphäre: Eine Wechselwirkung vom η^3 - π -Allyltyp fehlt!

Abb. 1. Stereobild der Struktur von **3** im Kristall (H-Atome mit Ausnahme der an C-1 bis C-3 nicht abgebildet) [8]. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: S1-C1 1.668(5), S1-C4 1.791(5), S1-O1 1.451(4), S1-O2 1.426(4), C1-C2 1.445(9), C2-C3 1.352(9); C1-C2-C3 125.2(8); C4-S1-C1-H1 -78(3), C4-S1-C1-C2 76(1), O1-S1-C1-H1 36(3), O2-S1-C1-C2 -39(1), O1-S1-C1-C2 -171(1), S1-C1-C2-C3 -169(1).



beantwortet; so liegen noch keine Röntgen-Struktur- und NMR-Untersuchungen vor^[2]. Sowohl von zwei lithiierten *Alkylsulfonen* – [(Phenylsulfonyl)methyl]lithium·(tmmeda)₂ **1**^[3a] und [α -(Phenylsulfonyl)]benzylolithium·(tmmeda)₂ **2**^[3b] –



als auch von einigen Allyllithium-Verbindungen^[4] ohne Sulfonylgruppen wie **4**^[4c] konnten die Kristallstrukturen bestimmt werden (tmmeda = Tetramethylethylenediamin). Während bei ersteren keine C-Li-, sondern O-Li-Kontakte und kurze C1-S-Bindungen vorhanden sind, liegt bei letzteren – mit einer Ausnahme^[4a] – η^3 -Komplexbildung des Lithium-Ions und Bindungsausgleich im Anion vor.

Welcher Typ dominiert nun bei α -(Sulfonyl)allyllithium-Verbindungen: der mit den C-Li- oder der mit den O-Li-Kontakten?

Wir berichten hier über die Kristallstrukturanalyse von [α -(Phenylsulfonyl)allyllithium·(diglyme)₂] **3** (diglyme = Diethylenglykoldimethylether) – einer Allyllithiumverbindung mit einem für die Synthese wichtigen Acceptor-substituenten^[5] – und über NMR-spektroskopische Un-

tersuchungen zur Struktur von α -(Phenylsulfonyl)allyllithium **5a**^[6] in Lösung.

Das anionische C-1 weist eine deutliche Pyramidalisierung auf. H-1 und C-2 sind dem Phenylring zugeneigt, wie die Diederwinkel um die S1-C1-Bindung (Abb. 2) zeigen. Ähnliches wurde schon – wenn auch bei stärkerer Einebnung – für das anionische C-Atom von **1** gefunden (Abb. 2). Die Konfiguration entspricht nahezu einer Mittelstellung zwischen sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung^[9]. Erwartet hätte man jedoch eine noch weitere Einebnung an C-1 beim Übergang von **1** nach **3** wegen der zusätzlichen Konjugation des Sulfonylcarbanions mit der Doppelbindung^[2, 3b, 10]. Die S1-C1-Bindung ist mit 1.668(8) Å länger als die in **1** und etwa gleich lang wie die in **2**, jedoch noch erheblich kürzer als die in Sulfonen^[3]. Zusammen mit der Länge der Bindung zwischen C-1 und C-2, der zwischen C-2 und C-3 und dem Diederwinkel um die C1-C2-Bindung (Abb. 1) weist dies auf ein konjugiertes π -Elektronensystem hin. Interessanterweise ist der Bindungswinkel C1-C2-C3 wie der in Allyllithiumverbindungen^[4] aufgeweitet, obwohl bei **3** im Gegensatz zu diesen keine C-Li-Kontakte vorliegen.

Ähnlich wie bei **1** und **2** sind auch bei **3** die S-O-Bindungen nicht länger als die in Sulfonen^[3]. Im Kristall ist eine Konformation des Sulfonylcarbanions begünstigt (Abb. 1 und 2), bei der das freie Elektronenpaar an C-1 wie bei **1** *gauche* zu den beiden O-Atomen und periplanar

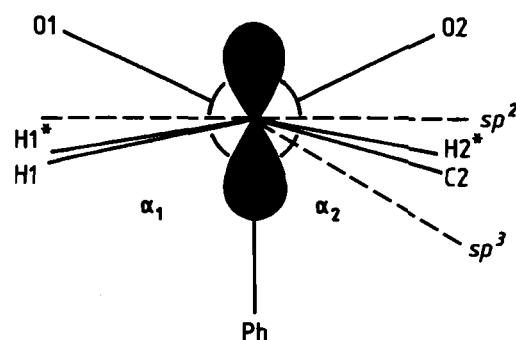


Abb. 2. Winkel um die S-C1-Bindung in **1** (H1*, H2*) und **3** (H1, C2). O1, O2 und Ph gelten für beide Verbindungen. **1**: $\alpha_1 = -81(3)^\circ$, $\alpha_2 = 81(3)^\circ$; **3**: $\alpha_1 = -78(3)^\circ$, $\alpha_2 = 76(1)^\circ$.

[*] Prof. Dr. H.-J. Gais [*], Dipl.-Ing. J. Vollhardt [*], 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 gefördert. Dr. S. Braun danken wir für NMR-Spektren und Dr. H. Paulus, Institut für Physikalische Chemie, für die Gitterkonstanten.

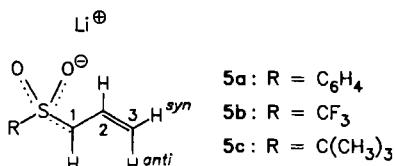


Tabelle 1. ^{13}C - und ^1H -chemische Verschiebungen (δ -Werte) sowie $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ - und $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ -Kopplungen [Hz] (kursiv) von 5a [a-c].

C-1	C-2	C-3
61.6 (+ 0.9)	136.5 (+ 11.7)	86.1 (- 38.5)
163.2 (+ 24.9)	144.6 (- 17.2)	151.5 (- 5.2), 155.4 (- 4.5)
1-H	2-H	3-H _{trans} , 3-H _{anti}
3.50 (- 0.31)	6.25 (+ 0.50)	3.53 (- 1.80)
10.9	10.5, 10.9, 16.6	3.87 (- 1.28) 10.5, 3.0 16.6, 3.0

[a] Werte in Klammern: Änderungen der chemischen Verschiebungen [$\Delta\delta(\text{H}, \text{Li})$] und Kopplungen [$\Delta\text{J}(\text{H}, \text{Li})$] beim Ersatz von H gegen Li in Allylphenylsulfon. [b] 75.5MHz- ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C, $[\text{D}_6]\text{THF}$ (25.3 ppm) interner Standard. [c] 300MHz- ^1H -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{THF}$, 25°C, $[\text{D}_2]\text{H}\text{JTHF}$ (1.72 ppm) interner Standard.

zur S1-C4-Bindung angeordnet ist^[9]. Ab-initio-Berechnungen des (Methylsulfonyl)methylolithium sagen eine derartige Energie-Minimum-Konformation ($\text{n}_c-\sigma_{\text{SR}}$ -Wechselwirkung) voraus^[11]. Analoge Konformationen wurden auch bei den isoelektronischen Sulfonamiden in Lösung und im Kristall gefunden^[12].

Informationen über die Struktur der Titelverbindung in Lösung geben die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten (Tabelle 1) ($3 \equiv [5\text{a} \cdot \text{diglyme}]_2$). Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 5a und hier die ausgeprägte Hochfeldverschiebung des Signals von C-3, die durch die höhere Elektronendichte bewirkt wird, weisen auf das Vorliegen eines konjugierten π -Elektronensystems auch in Lösung hin. Dies belegen ebenfalls die ^1H -chemischen Verschiebungen. Die scheinbare Lagekonstanz des ^{13}C -Signals von C-1 ist auf zwei gegenläufige Effekte zurückzuführen: eine Hochfeldverschiebung durch die höhere Ladungsdichte und eine Tieffeldverschiebung durch die teilweise $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ -Umwandlung. Letztere wird auch durch die signifikante Zunahme von $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ an C-1 bewiesen^[13]. Der $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Wert von C-3 ändert sich nur geringfügig, im Gegensatz zu dem von C-2, der deutlich abnimmt. Analog der Deutung^[14a, b] dieses Effektes bei Allyllithium-Verbindungen^[14] sehen wir den Grund für die Abnahme von $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ an C-2 auch im Falle von 5a in erster Linie in der Winkelauflösung an C-2. Die ^1H -NMR-Daten und dabei besonders der $^3\text{J}(1\text{-H}, 2\text{-H})$ -Wert von 5a zeigen^[6], daß 5a auch in Lösung in der transoiden Vorzugskonformation bezüglich der C1-C2-Bindung vorliegt^[15]. ^1H -NMR-Untersuchungen an 5a in $[\text{D}_{14}]\text{-Diglyme}$ bei höheren Temperaturen ergeben, daß für die „Rotation“ um die C2-C3-Bindung ΔG^\ddagger größer als 19.5 kcal/mol (130°C) sein muß, denn bis 130°C wurden im 300MHz-Spektrum keine Linienverbreiterungen festgestellt, die auf ein Austauschphänomen hindeuten. Die Struktur von 5a kann demnach am besten als vinylsubstituiertes α -Sulfonylcarbanion mit Lithium-Gegenion beschrieben werden.

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 10. Juli 1986 [Z 1766]

[1] a) B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 396, zit. Lit.; b) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610; H.-J. Gais, W. Ball, unveröffentlicht; c) T. Akiyama, M. Shimizu, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1984, 611.

[2] Chemische Untersuchungen zur Struktur bicyclischer (Sulfonyl)allyllithium-Verbindungen: [1a].

[3] a) H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 859; b) G. Boche, M. Marsch,

K. Harms, G. M. Sheldrick, *ibid.* 97 (1985) 577 bzw. 24 (1985) 573; die Konfiguration an C-1 von 2 ist noch unbestimmt.

- [4] a) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422; b) S. K. Arora, R. B. Bates, W. A. Beavers, R. S. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6271; c) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; d) N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, *ibid.* 98 (1986) 462 bzw. 25 (1986) 468; e) Kristallstrukturen von Benzyllithium und verwandten Systemen: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 354, zit. Lit.

- [5] Weitere Beispiele für Allyllithium-Derivate $\text{LiC}_2\text{H}_4\text{X}$: X = CO-R, CN, PO(R), SO-R, SO(NR)-R usw. mit noch unbekannter Struktur.

- [6] Laut ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten haben 5b und 5c ähnliche Strukturen wie 5a; H.-J. Gais, J. Vollhardt, unveröffentlicht.

- [7] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 500 mg (2.76 mmol) Allylphenylsulfon in 3.5 mL wasserfreiem Diglyme tropft man bei 0°C unter N_2 1.7 mL einer Lösung von $n\text{BuLi}$ (2.70 mmol) in *n*-Hexan. Die Lösung färbt sich sofort gelborange, und es fällt gelbes 3 aus. *n*-Butan und *n*-Hexan werden im Vakuum bei 25°C entfernt. Beim Aufwärmen auf ca. 40°C geht 3 vollständig in Lösung und kristallisiert beim Abkühlen auf 25°C innerhalb von ca. 20 min als gelbe Stäbchen oder auch rautenförmige Plättchen. Diese werden unter N_2 abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet (25°C, 10^{-2} Torr).

- [8] Ein Einkristall von 3 wurde in einer Glaskapillare unter Argon montiert. $P_{\text{2}/\text{c}}, a = 11.706(1)$, $b = 9.898(5)$, $c = 18.258(1)$ Å, $\beta = 122.87(2)$ °, $V = 1776.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.209$ g · cm⁻³ (bestimmt mit STOE-Siemens-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Intensitätsmessung bei Raumtemperatur mit STOE-Zweikreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 16.7$ cm⁻¹, Graphitmonochromator, 3030 Reflexe ($h01 \dots h81$, $8^\circ < 2\theta < 130^\circ$) gemessen, 2264 symmetriunechte Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$, keine Absorptionskorrektur. SHELX, direkte Methode, H-Atome an C1 bis C3 aus Differenz-Fourier-Synthese, alle anderen H-Atome nach geometrischen Argumenten positioniert. Alle H-Atome isotrop verfeinert, 277 Variable, $R = 0.082$. Maximale Restelektronendichte +0.34, -0.73 e/Å³ im Bereich des S-Atoms. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52076, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [9] Allerdings ist die Lage des H-Atoms an C-1 nicht so genau bestimmt wie die von C-2.

- [10] Siehe [3a] und dort Fußnote [2].

- [11] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397; S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133.

- [12] T. Jordan, H. W. Smith, L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 846; L. V. Vilkov, I. Y. Khargitai, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 168 (1966) 1065; H. P. Klug, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 792; W. B. Jennings, R. Spratt, *Chem. Commun.* 1970, 1418.

- [13] Siehe dazu G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; R. Lett, G. Chassaing, *ibid.* 34 (1978) 2705; G. Barbarella, P. Dembach, A. Garbesi, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2109; T. Bottin-Strzałko, J. Corset, F. Froment, M. J. Pouet, J. Seyden-Penne, M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1270; H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahlra, *Chem. Ber.* 115 (1982) 722.

- [14] a) T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344; b) H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 1; c) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 145; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 198.

- [15] Siehe dazu G. J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86 (1967) 1345; V. R. Sandel, S. V. McKinley, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 495; H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 89 (1970) 32; J. Klein, S. Brenner, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3094.

Regio- und atropisomerenselektive Arylkupplung zu Naphthylisochinolin-Alkaloiden: Erste Totalsynthese von (–)-Ancistrocladin**

Von Gerhard Bringmann*, Johannes R. Jansen und
Heinz-Peter Rink

Professor Burchard Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

(–)-Ancistrocladin 1^[1] gilt als „das ungewöhnlichste aller Isochinolin-Alkalioide“^[2] wegen seiner Methylgruppe

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Bringmann, Dipl.-Chem. J. R. Jansen, H.-P. Rink
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Acetogenine Isochinolin-Alkalioide, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 10. Mitteilung: [6].