

Reaktionen aromatisch stabilisiert sind, wird damit bestätigt.

Eingegangen am 18. August 1987 [Z 2403]

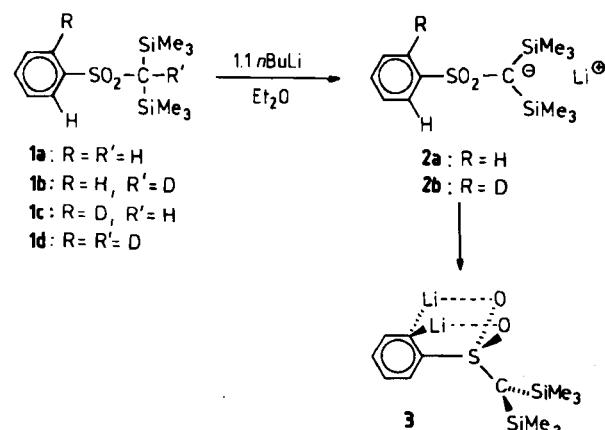
- [1] E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 443.
- [2] K. Mizuno, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 2221.
- [3] T. R. Chamberlain, J. J. McCullough, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 2578.
- [4] Trikline Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=7.833(1)$, $b=10.818(2)$, $c=14.195(3)$ Å, $\alpha=71.84(2)$, $\beta=79.77(2)$, $\gamma=69.59(2)$ °. $\rho_{\text{rel}}=1.549$ g cm $^{-3}$. 3652 beobachtete Reflexe, $R=0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52735, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Wir danken Prof. F.-G. Klärner, Bochum, für die Durchführung dieser Trennung.
- [6] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 500.
- [7] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1701.
- [8] G. Zweifel, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 393.
- [9] M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7781.
- [10] E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 442.
- [11] M.-E. Günther, R. Aydin, W. Buchmeier, B. Engelen, H. Günther, *Chem. Ber.* 111 (1984) 1069.
- [12] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1968.

Röntgenstrukturanalyse der Li₂-Verbindung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon; Strukturelemente eines α -Sulfonyl- und eines komplexstabilisierten *ortho*-Sulfonyl-,Carbanions***

Von Werner Hollstein, Klaus Harms, Michael Marsch und Gernot Boche*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Regio- und Stereokontrolle durch Komplexierung bei Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen („gesteuerte Lithiierung“) führte nicht nur zu einer „neuen Arenchemie“^[1] („Ortho-Lithiierung“), sondern auch zur selektiven Herstellung anderer Li-Verbindungen („complex induced proximity effects“)^[2]. Im folgenden berichten wir über die Lithiierung von Bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon **1a**, die 1,0-Dilithio-bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon **3** ergibt. **3** kristallisiert als Dimer $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$, das die Strukturelemente eines α -Sulfonyl-^[3] wie auch die



* Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. W. Hollstein, Dr. K. Harms, M. Marsch

Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eines durch die Sulfonylgruppe komplexstabilisierten *ortho*-,Carbanions^[4, 5] aufweist. Eine derartige 1,0-Dilithioverbindung war 1985 erstmals von Gais et al. chemisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert worden^[6].

Über die bemerkenswerte Bildung des kristallinen 1,0-Dianions $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ aus **1a** und 1,1 Moläquiv. nBuLi in Ether^[8] können wir derzeit keine endgültige Aussage treffen^[6, 7]. Zwar läßt sich zeigen, daß die Sulfone **1a** und **1b** zunächst vollständig zum gelösten Monoanion **2a** deprotoniert werden^[9], wie daraus **3** (und $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$) entstehen, ist jedoch noch offen. Der Dianion-Charakter von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ wurde durch Deuterierung zu **1d** bewiesen; seine Struktur ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

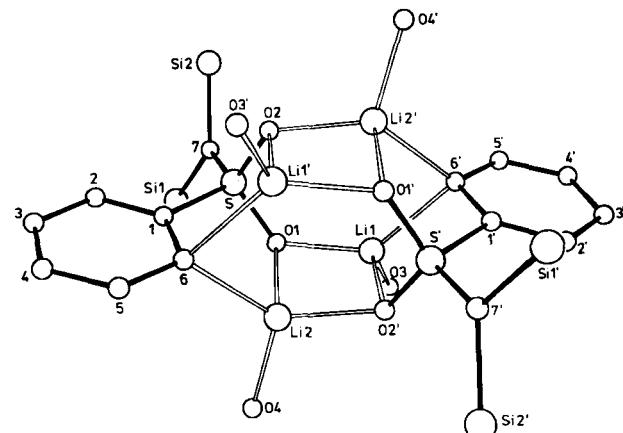


Abb. 1. Struktur von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ im Kristall. Die Atomradien sind willkürlich. Zur besseren Übersicht sind alle H-Atome, die CH_3 -Gruppen der Trimethylsilyl-Substituenten und die CH_2CH_2 -Gruppen der Ether-Moleküle weggelassen worden. Eine CH_3 -Position eines Diethylether-Liganden ist ungeordnet. $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ hat ein Inversionszentrum; symmetriearbeitige Atome sind „gestrichen“ beschriftet. Raumgruppe $P\bar{1}/c$, $a=11.195(3)$, $b=21.374(5)$, $c=12.619(3)$ Å, $\beta=112.66(3)$ °, $Z=4$ (bezogen auf das Monomer). Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 210 K. Von 4328 gemessenen Reflexen ($2\theta=4-100$ °) verblieben nach Lp-Korrektur und Mittelung 2061 beobachtete mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$, die für die Rechnungen benutzt wurden. Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate zu $R=0.048$, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop [$B(\text{H})=1.3 B_{\text{equ}}(\text{C})$] auf berechneten Positionen mit einem Reitermodell. Einige wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-S 180.1(5), C7-S 163.7(5), S-O 149.4(3), C7-Si 183.9(4), C6-Li2 215.8(9), C6-Li1' 217.8(9), Li2-O1 204.8(8), Li2-O2' 199.3(8), Li2-O4 195.0(8), Li1-O1 193.8(8), Li1-O2' 214.2(8), Li1-O3 196.4(8); O1-S-O2 109.6(2), Li2-C6-Li1' 83.3(3); Torsionswinkel: O1-S-C1-C6 -47.8(4), O2-S-C1-C6 65.4(4), O1-S-C7-Si1 -50.8(4), O2-S-C7-Si2 13.3(4), C1-S-C7-Si1 66.6(4), C1-S-C7-Si2 -103.1(3), C7-S-C1-C6 -171.8(4), S-C1-C6-Li2 37.8(5), S-C1-C6-Li1' -47.1(4). - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52656, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Verknüpfung zum Dimer erfolgt über zwei Li-O-Li-O-Vierringe. Jedes Li⁺ (z. B. Li2) ist an ein *ortho*-C-Atom (C6), zwei O-Atome von zwei Sulfonylgruppen (O1 und O2') sowie ein Diethylether-O-Atom (O4) gebunden. Das sp^2 -Orbital an C6 ist fast auf die Mitte zwischen Li2 und Li1' gerichtet (die Torsionswinkel S-C1-C6-Li2 und S-C1-C6-Li1' betragen 37.8(5) bzw. -47.1(4)°). Die beiden Li⁺ (z. B. Li2 und Li1'), die mit einem *ortho*-C-Atom (C6) verknüpft sind, werden von den benachbarten Sulfon-O-Atomen O1 und O2 so komplexiert, daß Fünfringe entstehen (z. B. C6-Li1'-O2-S-C1)^[10]. Das macht die leichte *ortho*-Lithiierung von Arenen mit einer RSO_2 -Gruppe^[4] verständlich. Die von Streitwieser et al. für $\text{Li}_2\text{CHSO}_2\text{CH}_3$ berechnete Struktur^[11] ist der von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]_2$ in einem wesentli-

chen Punkt sehr ähnlich: Beide Li^+ sind an die beiden Sulfon-O-Atome und ein „anionisches“ C (α -C) gebunden.

Die Strukturmerkmale des α -Sulfonyl-Anionteiles von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ werden durch die Dianion-Bildung zwar nicht wesentlich, aber doch merkbar beeinflußt: Die C7-S-Bindung ist von 174.7(5) pm im Sulfon **1a**^[12] auf 163.7(5) pm verkürzt, und die S-O-Bindungen sind von 144.3(3) pm auf 149.4(3) pm verlängert; damit sind die S-O-Bindungen hier ca. 3 pm länger als in den bekannten α -Sulfonyl-, „Carbanionen“^[3]. Dies könnte daran liegen, daß im Dianion $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ jedes O an zwei, in den Monoanionen^[3] jedoch nur an ein Li^+ koordiniert ist. Den Diederwinkel O1-S-C7-Si1 ($-50.8(4)^\circ$) und O2-S-C7-Si2 ($13.3(4)^\circ$) kann man entnehmen, daß das freie Elektronenpaar an C7 eine *gauche*-Konformation zu den Sulfon-O-Atomen einnimmt, die ca. 18.5° aus der Ideallage herausgedreht ist; das Gleiche findet man bei Monoanionen^[3a]. C7 ist annähernd planar koordiniert: Die Summe der Torsionswinkel C1-S-C7-Si1 und C1-S-C7-Si2 beträgt 169.7° . Im übrigen ist auch der Achtring (z. B. S-O1-Li1-O2'-S'-O1'-Li1'-O2) noch vorhanden, der die ebenfalls als Dimere vorliegenden α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ charakterisiert^[3].

Die Röntgenstrukturanalyse von $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$ bestätigt also die bei α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ gefundenen Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse; zudem läßt sich die Fünfring-Komplexierung von Li^+ durch die O-Atome einer RSO_2 -Gruppe in einem aromatischen *ortho*-Anion erkennen, die für dessen leichte Bildung mitverantwortlich ist.

Eingegangen am 17. August 1987 [Z 2401]

- [1] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308.
- [2] Die Bedeutung dieser selektiven Umsetzungen wird durch eine Reihe neuerer Zusammenfassungen belegt: a) P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* 78 (1978) 275; b) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* 26 (1979) 1; c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 306; d) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 356; e) G. W. Klumpp, J. R. Neith, *Chem. Soc. 105* (1986) 1.
- [3] Von einigen α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ liegen seit kurzem Röntgenstrukturdaten vor: a) $[(\text{PhCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$: G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573; b) $[(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$: H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 97 (1985) 865 bzw. 24 (1985) 859; c) $[(\text{CH}_2=\text{CHCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{diglyme})_2]$: H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 98 (1986) 916 bzw. 25 (1986) 939; d) die Struktur von $[(\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmada})_2]$ entspricht in wesentlichen Punkten den Strukturen der unter a-c erwähnten Verbindungen: G. Boche, W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, unveröffentlicht.
- [4] Der stark dirigierende Effekt der RSO_2 -Gruppe ($\text{R} = \text{Aryl, } \text{tert-Butyl, } \text{NR}_2, \text{NLR}'$) ist bekannt: a) W. E. Truce, M. F. Amos, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3013; b) H. Gilman, S. H. Eidt, *ibid.* 78 (1956) 2633; c) H. Watanabe, C. R. Hauser, J. Org. Chem. 33 (1968) 4278; d) H. Watanabe, R. A. Schwarz, C. R. Hauser, J. Lewis, D. W. Slocum, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 1543; e) F. M. Stoyanovich, R. G. Karpenko, Y. L. Gol'dsarb, *Tetrahedron* 27 (1971) 433; f) J. G. Lombardino, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 1843; g) D. Hellwinkel, M. Supp, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3749; h) D. W. Slocum, D. I. Sugarman, *Adv. Chem. Ser.* 130 (1974) 222; i) S. J. Shafer, W. D. Closson, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 889; j) D. W. Slocum, C. A. Jennings, *ibid.* 41 (1976) 3653; k) γ -Deprotonierung von α,β -ungesättigten Sulfonen: E. Block, V. Eswarakrishnan, K. Gebreyes, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5469.
- [5] *ortho*-Li-Verbindungen, die durch RO- oder R_2N -Gruppen intramolekular komplexiert werden, wurden röntgenographisch untersucht: a) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5490; b) I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Reglinski, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 183; c) J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen, M. Pfeffer, *ibid.* 246 (1983) C75; d) H. Dietrich, D. Rewicki, *ibid.* 205 (1981) 281; e) siehe auch: W. Neugebauer, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *ibid.* 228 (1982) 107.
- [6] a) Bei der Umsetzung von Allylphenylsulfon mit zwei Moläquiv. $n\text{BuLi}$ in THF bei tiefen Temperaturen reagiert das zuerst gebildete α -Sulfonyl-, „Carbanion“ zum 3 entsprechenden 1,*o*-Dianion weiter. Bei 50°C findet Umprotonierung zum 1,1-Dianion^[7] statt; siehe J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 608; b) die Zweeilithiiierung von (Trimethylsilyl)methylphenylsulfon erfolgt ausschließlich zum 1,1-Dianion; siehe J. Vollhardt, H.-J.

Gais, K. L. Lukas, *ibid.* 97 (1985) 695 bzw. 24 (1985) 696; c) die unter [3a-d] erwähnten α -Sulfonyl-, „Carbanionen“ entstehen aus dem Sulfon und einem Moläquiv. $n\text{BuLi}$; über ein anderes Reaktionsprodukt wurde nicht berichtet. 2,0-Dilithioverbindungen sind länger bekannt: J. E. Mulvaney, S. Groen, L. J. Carr, Z. G. Garlung, S. O. Garlung, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 388; H. M. Walborsky, P. Ronman, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 731.

- [7] 1,1-Dilithiosulfone sind teilweise lange bekannt: a) E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4237; b) J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2502; c) K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397; d) A. Roggero, T. Salvatori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 177 (1979) 313; e) S. P. J. M. van Nispen, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3723; f) M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani Ronchi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4002; g) J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *ibid.* 50 (1985) 3674.
- [8] Arbeitsvorschrift für $[3 \cdot (\text{OEt}_2)_2]$: 90 mg (0.30 mmol) **1a** wurden in 1 mL Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.33 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung im Ölumpenvakuum auf etwa 0.5 mL eingeeignet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich nach 1 h aus der Lösung abfüllen. Ausbeute: 44 mg (0.05 mmol), 30%.
- [9] Die ausschließliche Bildung von **2a** aus **1b** zeigt zudem, daß die Deprotonierung von **1** nicht zuerst zu einem *ortho*-Anion führt, das im zweiten Schritt zum α -Anion **2** umprotoniert wird. Sonst müßten **2b** und nach Protonierung **1c** entstanden sein; Deuterium-Bestimmungen erfolgten massenspektrometrisch. Ein entsprechendes Experiment wurde erstmals von Gais et al. durchgeführt, siehe [6b]. Eine verwandte Frage wurde jüngst von anderen untersucht: A. I. Meyers, K. B. Kunnen, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4405. Zum Mechanismus der Zweeilithierung bei anderen Verbindungen: W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 970; W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1103.
- [10] 1-Magnesio-2-pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin ist durch eine strukturell verwandte Fünfringbildung durch intramolekulare Komplexbildung des Carbonyl-O-Atomes mit dem C-gebundenen Mg charakterisiert: D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1.
- [11] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397.
- [12] Struktur von **1a**: W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, unveröffentlicht.

Polystannane $\text{Ph}_3\text{Sn}-(t\text{Bu}_2\text{Sn})_n-\text{SnPh}_3$ ($n=1-4$) – auf dem Weg zu molekularen Metallen?**

Von Stefan Adams und Martin Dräger*

Von elementarem Zinn gibt es zwei Modifikationen mit grundverschiedenen Bindungsverhältnissen, das halbmétallische α - und das metallische β -Zinn. Es bildet mit dieser Dimorphie in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems eine Stufe zwischen nicht- und halbmétallischen Elementen (C, Si, Ge) einerseits sowie dem metallischen Blei andererseits. In der Anorganischen Chemie des Zinns lassen Zintl-Phasen und Cluster-Anionen mit homonucleären Sn-Sn-Verknüpfungen einen stetigen Übergang zwischen metallischer und kovalenter Bindung erkennen^[1]. Bisher bekannte Strukturuntersuchungen an Organopolystannanen^[2a] ergaben eine Verwandtschaft dieser Verbindungen mit Alkanen; auch über die Struktur eines Distannens wurde berichtet^[2b]. Weitere, über das bisher untersuchte Maß hinausgehende Verkettung von Sn-Zentren im Zusammenwirken mit geeigneter Substitution sollte eine Brücke zwischen der Organischen und Anorganischen Chemie des Zinns schlagen.

Mit dieser Zielsetzung setzten wir die 1,n-Diiodverbindungen **2**^[3] mit Ph_3SnLi **1** um [Reaktion (a)]. Diese Ket-

* Prof. Dr. M. Dräger, Dr. S. Adams
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

** Über Polystannane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 4. Mitteilung: [5b].