

Die Darstellung der Neovius-Fläche zum Beispiel, die einer Ladungsverteilung durch Überlagerung der NaCl- und der CsCl-Struktur im Verhältnis 1:4 entspricht, gelang durch Verwendung der Koeffizienten 110 und 111 (Abb. 1). Auch die Äquipotentialflächen um Proteinmoleküle oder in anderen ionischen Strukturen erhält man in analoger Weise.

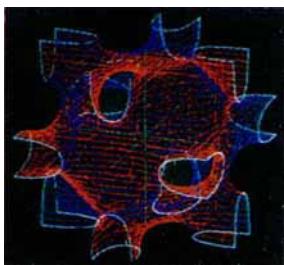


Abb. 1. Die kubische Elementarzelle einer Nullpotentialfläche der Neovius-Fläche [1].

Die Untersuchung von Äquipotentialflächen, die nach von Schnering und Nesper ebenso wie nach Hyde und Andersson<sup>[7]</sup> von großer Bedeutung für das Verständnis chemischer Eigenschaften sind, kann also auch mit vergleichsweise kleinen Mikro-Computern gelingen.

Eingegangen am 25. Januar 1988 [Z 2587]

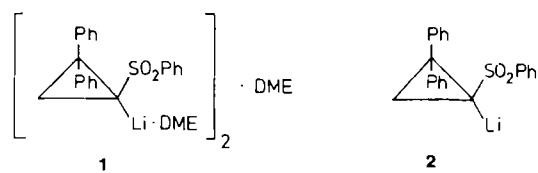
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1059.
- [2] M. J. E. Sternberg, F. R. F. Hayes, A. J. Russell, P. G. Thomas, A. R. Fersht, *Nature (London)* 330 (1987) 86.
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Philadelphia 1976, S. 403 404.
- [4] A. L. Mackay, *Physica B* 131 (1985) 300.
- [5] S. Liden, S. T. Hyde, *J. Phys. (Les Ulis Fr.)* 48 (1987) 1585.
- [6] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 6. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 231.
- [7] S. T. Hyde, S. Andersson, *Z. Kristallogr.* 170 (1985) 225.

## Röntgenstrukturuntersuchung von 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3): ein Sulfonyl-„Carbanion“ mit tetraedrisch konfiguriertem $\alpha$ -C-Atom\*\*

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

Muß das anionische C-Atom in  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar konfiguriert sein, oder ist auch eine tetraedrische Konfiguration für die Stabilisierung durch eine  $\text{RSO}_2$ -Gruppe geeignet? Diese Frage läßt sich mit den bislang bekannten Röntgenstrukturuntersuchungen von  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ nicht beantworten: Die Umgebung des  $\alpha$ -C-Atoms ist in diesen Beispielen entweder planar<sup>[1a]</sup> oder weicht nicht entscheidend von der Planarität ab<sup>[1b,c,2]</sup>. Zieht man zur Beantwortung der Frage den „Cyclopropyleffekt“<sup>[3]</sup> hinzu, kommt man sogar zu widersprüchlichen Aussagen. Während Zimmerman et al.<sup>[4]</sup> wie auch Cram et al.<sup>[5]</sup> bei Cyclopropyl- und Isopropylsulfonylverbindungen etwa dieselben Gleichgewichtsaciditäten

fanden und DeBoer et al.<sup>[6]</sup> sowie Kirmse et al.<sup>[7]</sup> über höhere kinetische Aciditäten bei Cyclopropylsulfonylverbindungen berichteten, sind bei Bordwell et al.<sup>[8]</sup> die Isopropylverbindungen acider. Bordwell schloß daraus auf eine zur „Anion“-Stabilisierung notwendige Überlappung des Kohlenstoff-p-Orbitals mit einem Schwefel-d-Orbital; demnach sollten  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ planar wie Enolat- und Nitronat-Ionen sein<sup>[8b]</sup>. Nach  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen von Marquet et al.<sup>[9]</sup> weist das  $\alpha$ -C-Atom in  $\text{tBuSO}_2\text{CH}_2\text{Li}$  dagegen eine Hybridisierung „zwischen  $\text{sp}^2$  und  $\text{sp}^3$ “ auf. Schließlich ergaben ausführliche Berechnungen von Streitwieser et al.<sup>[10]</sup> zur Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine  $\text{RSO}_2$ -Gruppe, daß eine  $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Wechselwirkung nicht von Bedeutung ist. So beträgt der Energieunterschied (3-21G(\*)+) zwischen planarem  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2^\ominus$  und einem solchen, bei dem die H-Atome an  $\text{C}_\alpha$  um  $20^\circ$  abgebogen sind, lediglich  $+0.57 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Röntgenstrukturuntersuchung des als 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium-Dimethoxyethan(2/3) **1** auskristallisierenden (1-Phenylsulfonyl)-2,2-diphenylcy-



clopropyllithiums **2**, über die wir im folgenden berichten, bestätigt diejenigen Befunde, nach denen  $\alpha$ -Sulfonyl-„Carbanionen“ auch dann stabilisiert sind, wenn das  $\alpha$ -C-Atom tetraedrische Konfiguration aufweist<sup>[20]</sup>.

**1**<sup>[14]</sup> liegt im Kristall als Dimer vor (Abb. 1), in welchem die Li-Atome zunächst an die O-Atome der Sulfonylgruppen und an diejenigen von zwei der drei Dimethoxyethan-

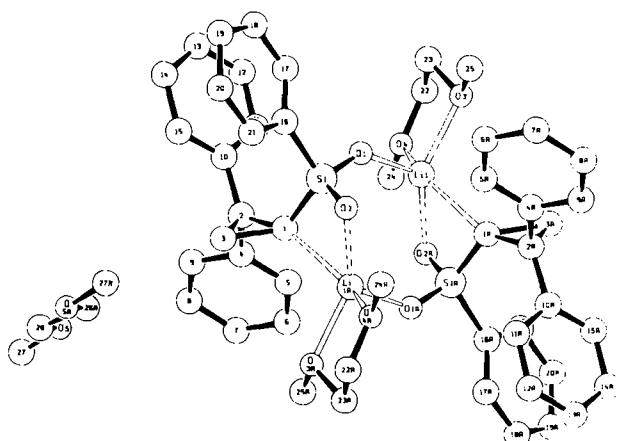


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [1]. Sowohl das „Dimer“ als auch das mit auskristallisierende Dimethoxyethanmolekül haben ein kristallographisches Symmetriezentrum. Symmetriegerzeigte Atome sind mit „A“ gekennzeichnet. Kristallstrukturdaten von **1**: Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 1014.7(3)$ ,  $b = 1069.3(2)$ ,  $c = 1191.9(3)$  pm,  $\alpha = 86.94(2)$ ,  $\beta = 88.69(2)$ ,  $\gamma = 85.89(2)^\circ$ ,  $Z = 2$  (bezogen auf das Monomer). Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius),  $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 4059 gemessene Reflexe im Bereich  $\Theta$  2 bis  $50^\circ$ , 180 K. Lösung mit direkten Methoden [12], Verfeinerung [13] bis  $R = 0.049$  für 1923 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ , alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome außer denen am Dreiring „reitend“ mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1-C2 152.6(9); C2-C3 154.3(10); C1-C3 152.5(10); C1-S1 167.6(7); S1-O1 148.0(5); S1-O2 147.1(4); C1-Li1A 244.0(14); S1-C16 175.8(8). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52892, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[\*] 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 und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Moleküle gebunden sind. Dadurch entsteht der für Lithiosulfone charakteristische (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Acht-Ring<sup>[1,2]</sup>. Das dritte Dimethoxyethan-Molekül kristallisiert zusätzlich mit aus. Besondere Bedeutung hat der Befund, daß die PhSO<sub>2</sub>-Gruppe 61.7(5)° aus der Ebene des Cyclopropanrings herausgebogen ist (S1 liegt 131.5(3) pm oberhalb der Dreiringebene), so daß das  $\alpha$ -C-Atom weit von einer planaren Konfiguration entfernt ist<sup>[15]</sup>. Der C1-S1-Abstand (167.6(7) pm) und der S1-O1-Abstand (148.0(5) pm) sind 3.5 bzw. 1.5 pm größer als in  $[\alpha\text{-}(\text{Phenylsulfonyl})\text{benzyl}]\text{Li}(\text{tmeda})_2$ <sup>[1a]</sup>. Einzigartig für Lithiosulfone ist auch die zusätzliche Koordination des Li-Atoms an das  $\alpha$ -C-Atom (C1-Li1A 244.0(14) pm); dies dürfte auf die hohe Ladungsdichte in dem exocyclischen Orbital mit der negativen Ladung zurückzuführen sein. Die Bindungsachse C1-Li1A ist 24.9(6)° aus der Dreiringebene herausgebogen (Li1A liegt 103(1) pm unterhalb der Dreiringebene). Eine  $p_{\pi}\text{-}d_{\pi}$ -Wechselwirkung spielt somit bei der Stabilisierung dieser (und anderer)  $\alpha$ -Sulfonyl-, „Carbanionen“ in der Tat keine entscheidende Rolle. Maßgebend ist vielmehr die auch rechnerisch gefundene  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung<sup>[10]</sup>. Abbildung 2 zeigt die Konfiguration an C1 und S1 sowie die Konformation um C1-S1.

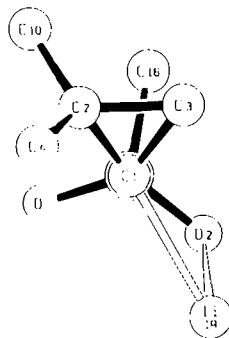


Abb. 2. Konfiguration an C1 und S1 (verdeckt) sowie Konformation um C1-S1 von 1. Wichtige Bindungswinkel [°]: C2-C1-S1 123.9(5); C3-C1-S1 120.5(5); O1-S1-O2 115.2(3); C10-C2-C4 115.0(6); C2-C1-C3 60.8(5); C1-C2-C3 59.6(5); C1-C3-C2 59.7(5); Torsionswinkel [°]: O1-S1-C1-C2 -72.0(6); O2-S1-C1-C3 90.8(6).

1 unterscheidet sich damit wesentlich von Cyclopropyl-„Anionen“, deren negative Ladung durch Delokalisierung stabilisiert wird, wie in Esterenolaten oder Nitronaten. So sind Cyclopropancarbonsäureesterenolate aufgrund der zusätzlichen Spannung durch die exocyclische Doppelbindung selbst bei -78°C hochreaktiv<sup>[16]</sup>, und Cyclopropylnitronat läßt sich weder mit einem Elektrophil abfangen noch spektroskopieren<sup>[17]</sup>. Im Gegensatz dazu ist 2,2-Dimethyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium – ganz dem obigen Befund entsprechend – selbst bei 80°C in THF/DMSO stabil<sup>[5, 18, 19]</sup>.

Eingegangen am 28. Januar 1988 [Z 2596]

CAS-Registry-Nummern:  
1: 114191-70-2 / 2: 114491-71-3.

- [1] a)  $[(\text{PhCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})_2$ : G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573; b)  $[(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})_2$ : H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *ibid.* 97 (1985) 865 bzw. 24 (1985) 859; c)  $[(\text{CH}_2=\text{CHCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{diglyme})_2$ : *ibid.* 98 (1986) 916 bzw. 25 (1986) 9. 9; hier sind die Abweichungen von der Planarität am ausgeprägtesten: Das H-Atom ist 12° und das C-Atom 14° abgebogen [20].
- [2] Die Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{SiCHSO}_2\text{Ph})\text{Li}(\text{tmeda})_2$ ] entspricht in wesentlichen Punkten den Strukturen der unter [1a-c] erwähnten Verbindungen: G. Boche, W. Hollstein, M. Marsch, K. Harms, unveröffentlicht.
- [3] Cyclopropyleffekt: Stabilisiert ein Acceptor-substituent X eine benachbarte negative Ladung überwiegend durch Delokalisierung unter Bildung einer  $\pi$ -Bindung, dann ist die Cyclopropylverbindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-X}$

weniger acid als die entsprechende Isopropylverbindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-X}$ , obwohl Cyclopropan acider ist als Propan. Ursache: Die exocyclische  $\pi$ -Bindung im Dreiring-„Anion“ verleiht diesem eine zusätzliche Spannung von ca. 13 kcal mol<sup>-1</sup>. Bei einer anderen Art der Stabilisierung ist die Cyclopropylverbindung acider [6].

- [4] H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2505.
- [5] A. Ratajczak, F. A. L. Anet, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2072; diese Autoren beobachteten dynamische NMR-Phänomene bei gelöstem 2,2-Dimethyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium. Sie betonen jedoch, daß dies nicht ausreicht, um dem  $\alpha$ -C-Atom eine tetraedrische Konfiguration zuzuordnen, da die dynamischen Effekte auch auf der gehinderten Rotation der Sulfonylgruppe um die C-S-Achse eines Anions mit planarer Umgebung des  $\alpha$ -C-Atoms beruhen könnten.
- [6] W. T. van Wijnen, H. Steinberg, T. J. DeBoer, *Tetrahedron* 28 (1972) 5423, zit. Lit.
- [7] W. Kirmse, U. Mrotzke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 710.
- [8] a) F. G. Bordwell, N. R. Vanier, M. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7160; b) F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884.
- [9] R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) S. 17; siehe auch [1c].
- [10] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397. Die Stabilisierung erfolgt durch  $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung; siehe auch S. Wolfe in F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini (Hrsg.): *Organic Sulfur Chemistry (Studies in Organic Chemistry, Vol. 19)*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 133.
- [11] E. Keller, SCHAKAL 86, Freiburg 1986.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELLXS-86, Göttingen 1986.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELLX-76, Cambridge 1976.
- [14] Herstellung von 1: 100 mg (0.30 mmol) 2,2-Diphenyl-1-phenylsulfonylcyclopropan in 2.0 mL Dimethoxyethan wurden bei 0°C mit 0.19 mL (0.33 mmol)  $n\text{-BuLi}$  in Hexan versetzt. Nach 10 min wurde die Lösung im Ölumpenvakuum auf etwa 0.5 mL eingeengt und ca. 12 h bei -30°C stehen gelassen. Dabei bildeten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Ausbeute: 65 mg (46%).
- [15] Interessanterweise findet man ähnliche Bindungsverhältnisse in Triphenylphosphonio-cyclopropanid, in welchem die Triphenylphosphan-Gruppe 58° aus der Ebene der Dreiring-C-Atome herausgebogen ist; H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahlra, U. Schubert, *Chem. Ber.* 115 (1982) 722.
- [16] a) I. Reichelt, H.-U. Reissig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 531, zit. Lit.; b) R. Häner, T. Maetze, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1655, zit. Lit.; c) G. Boche, H. M. Walborsky in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, Chichester 1987, S. 701.
- [17] J. Kai, P. Knochel, S. Kwiatkowski, J. D. Dunitz, J. F. M. Oth, D. Seebach, H.-O. Kalinowski, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 137; siehe auch [16c].
- [18] Auch bei einem cyansubstituierten Cyclopropyl-„Anion“ – bei  $[(1\text{-Cyan}-2,2\text{-dimethylcyclopropyllithium}(\text{THF}))_2]$  – haben wir tetraedrische Konfiguration am  $\alpha$ -C-Atom und Li-Koordination an dieses festgestellt; M. Marsch, K. Harms, G. Boche, unveröffentlicht. Das entspricht der Beobachtung, nach der die Cyangruppe eine negative Ladung überwiegend induktiv stabilisiert; siehe G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* 98 (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 373, zit. Lit.
- [19] Umsetzungen mit  $\alpha$ -Sulfonylcyclopropyllithium-Verbindungen: A. Padwa, M. W. Wannamaker, A. D. Dyszlewski, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4760, zit. Lit.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (6. Mai 1988): H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259, fanden bei  $[(\text{Phenylsulfonyl})\text{isopropylolithium}\cdot\text{Diglyme}]_2$  ein pyramidalisiertes  $\alpha$ -C-Atom, an dem die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen 23.6 bzw. 27.1° abgebogen sind.

## Reduktion von Epoxiden, $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden und vicinalen Diketonen mit „reaktivem Titanocen“

Von Rainer Schober\*

Reduziert man Titanocendichlorid 1 mit einem Äquivalent Magnesium in Tetrahydrofuran unter Argon, so entstehen tiefgrüne Lösungen, die nach Brintzinger et al.<sup>[1]</sup> und van Tamelen et al.<sup>[2]</sup> THF-Addukte des „reaktiven Ti-

[\*] Dr. R. Schober

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen