

genstrukturanalyse von **4**^[12] besondere Bedeutung zu. Das Grundgerüst des Moleküls (Abb. 1) besteht aus einem AsP₂-Dreieck, in dem die As—P₂-Bindung (2.350(2) Å) geringfügig verlängert ist. Die P—P-Bindungslänge (2.207(2) Å) entspricht dem Standardwert^[13]. Erwartungsgemäß ist der endocyclische Winkel am As-Atom (56.5(1)°) kleiner als jene an den Phosphorzentren (61.0(1)°) und 62.5(1)°.

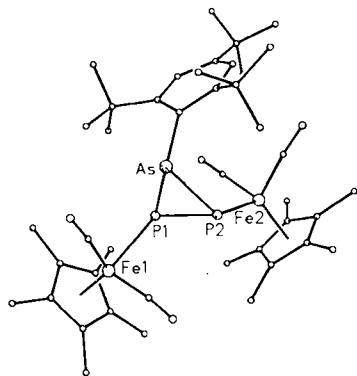


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As-P1 2.316(1), As-P2 2.350(2), P1-P2 2.207(2), As-C 2.010(6), Fe1-P1 2.373(2), Fe2-P2 2.326(2); P1-As-P2 56.5(1), As-P1-P2 62.5(1), As-P2-P1 61.0(1), P1-As-C 105.8(1), P2-As-C 104.5(2), As-P1-Fe1 110.5(1), P2-P1-Fe1 117.1(1), As-P2-Fe2 124.6(1), P1-P2-Fe2 105.3(1).

Die [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe]-Gruppen an P1 und P2 sind *trans*-orientiert. Aus der großen Raumerfüllung der Substituenten am AsP₂-Gerüst resultieren stark aufgeweitete exocyclische Bindungswinkel an P1 (110.5°, 117.1°) und P2 (124.6°, 105.3°).

Experimentelles

NMR-Spektren in C₆D₆ bei 22°C: ¹H-NMR: 200 MHz; IR-Spektren in Cyclopentan.

2: Zu der Lösung von 18.1 g (55.6 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol in 250 mL THF werden bei -70°C 23 mL einer 2.5M-Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -50°C kühlt man auf -70°C ab und versetzt die Lösung tropfenweise mit 4.7 mL (55.6 mmol) AsCl₃. Die grüne Reaktionslösung wird zur Trockne eingengt (-30°C) und der Rückstand in 150 mL *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Bei -28°C bilden sich farblose Kristallnadeln, die aus *n*-Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 5.3 g (24%) **2**. — ¹H-NMR: δ=1.15 (s, 9H, *p*-tBu), 1.51 (s, 18H, *o*-tBu), 7.44 (s, 2H, Aryl); EI-MS: *m/z* 390 (*M*⁺).

4-6: Man versetzt eine Lösung von 1.40 g (3.30 mmol) **1**^[7] in 30 mL THF bei 0°C mit 1.29 g (3.30 mmol) **2**, wobei ein spontaner Farbwechsel von rotbraun nach dunkelgrün beobachtet wird. Man rührt weitere 5 min bei 20°C und engt anschließend zur Trockne ein. Aus der Lösung des Rückstandes in 20 mL Ether kristallisieren bei -28°C 0.14 g (10%) rotviolett **4**, Fp=211°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ=1.39 (s, 9H, *p*-tBu), 1.53 (s, 15H, C₅Me₅), 1.67 (s, 15H, C₅Me₅), 1.98 (s, 18H, *o*-tBu), 7.35 (s, 2H, Aryl); ³¹P{¹H}-NMR (AB-Spektrum): δ_A=6.4 (P1), δ_B=40.6 (P2), *J*_{AB}=227 Hz; IR (CO): ν̄=1994 (m), 1988 (st), 1948 (st), 1945 (st) cm⁻¹; EI-MS: *m/z* 876 (*M*⁺). — Die Mutterlauge wird auf ca. 15 mL konzentriert, wobei 0.07 g (5%) orangefarbenes **5** kristallisiert, Fp=157°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ=1.36 (s, 18H, *p*-tBu), 1.58 (s, 15H, C₅Me₅), 1.65 (s, 36H, *o*-tBu), 7.26 (s, 4H, Aryl); ³¹P{¹H}-NMR: δ=24.2 (s); IR (CO): ν̄=1992 (sst), 1980 (s), 1949 (sst), 1939 (s) cm⁻¹; EI-MS: *m/z* 917 (*M*⁺). — Die grüne Mutterlauge wird auf ca. 5 mL eingengt und bei -28°C über Nacht verwahrt, wobei 0.54 g (27%) dunkelgrünes **6** kristallisieren, Fp=133°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ=1.36 (s, 18H, *p*-tBu), 2.15 (s, 18H, *o*-tBu), 7.36 (AB-Spektrum, *J*_{AB}=2 Hz, 2H, Aryl), 7.55 (AB-Spektrum, *J*_{AB}=2 Hz, 2H, Aryl); ³¹P{¹H}-NMR: δ=87.7 (s); IR(CO): ν̄=1983 (sst), 1947 (st), 1931 (m) cm⁻¹; FD-MS: *m/z* 598 [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Fe-P=As-Aryl]⁺, 100%].

7: Die Lösung von 3.14 g (7.40 mmol) **1** und 2.90 g (7.40 mmol) **2** in 50 mL THF wird nach 5 min Reaktionszeit mit 80 mL einer photochemisch frisch bereiteten Lösung von [(Z)-C₅H₄Cr(CO)] (10.00 mmol) in Hexan versetzt. Nach einstündigem Rühren bei 20°C wird zur Trockne eingengt und der feste Rückstand chromatographiert (Al₂O₃ Woelm TSC, Säule: d=5 cm, l=25 cm). Dabei wird zunächst mit Petrolether eine orangefarbene Zone eluiert, aus der 0.05 g **8** (2%) gewonnen werden. Anschließend wird mit einem Ge-

misches aus Petrolether und Ether (5:1) eine dunkelgrüne Zone eluiert, aus der 1.36 g (31%) **6** isoliert werden. Hierauf wird eine rote Fraktion eluiert, die 1.88 g (32%) rotes **7** liefert, Fp=184°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ=1.38 (s, 9H, *p*-tBu), 1.47 (s, 15H, C₅Me₅), 1.71 (s, 18H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2H, Aryl); ³¹P{¹H}-NMR: δ=616.3 (s); IR: ν̄=2061 (st), 1986 (s), 1946 (sst), 1938 (st), 1925 (st) [Cr(CO)]; 2018 (st), 1973 (st) cm⁻¹ [Fe(CO)]; EI-MS: *m/z* 790 (*M*⁺). — **8**: Fp=173°C; ¹H-NMR: δ=1.34 (s, 18H, *p*-tBu), 1.50 (s, 36H, *o*-tBu), 7.64 (s, 4H, Aryl); EI-MS: *m/z* 640 (*M*⁺).

Eingegangen am 31. Mai 1988 [Z 2795]

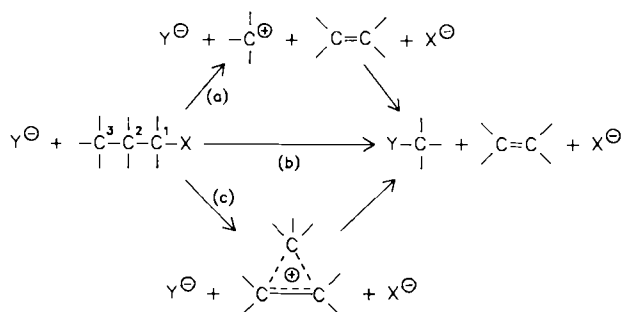
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; *Z. Chem.* 24 (1984) 352; b) H. W. Roesky, M. Witt, *Rev. Inorg. Chem.* 4 (1982) 45.
- [2] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1305; b) M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 528 (1985) 7.
- [3] M. Baudler, S. Klautke, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 527.
- [4] M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 877.
- [5] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 123.
- [6] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [7] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1193.
- [8] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 681.
- [9] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 853.
- [10] L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [11] a) L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1033; b) M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 299; c) W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 4, Sect. B 31 (1975) 1789.
- [12] **4**: Monoklin, *Pn*, *a*=11.182(1), *b*=16.134(2), *c*=13.017(1) Å, β=114.73(1)°, *V*=2133.0(4) Å³, *Z*=2, ρ_{ber}=1.365 g cm⁻³, MoKα-Strahlung, Scan-Bereich: 3° ≤ 2θ ≤ 55°, 5042 unabhängige Intensitäten, davon 4854 beobachtet (*F*₀ ≥ 4σ(*F*₀)), 228 verfeinerte Parameter, *R*=0.051, *R*_w=0.056, w⁻¹=σ²(*F*₀)+0.00152·*F*₀².
- [13] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 202, zit. Lit.

Stereochemie der nucleophilen Substitution am elektrofugen Kohlenstoffatom

Von Wolfgang Kirmse* und Klaus Zander

Professor Günther Snatzke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kationische Fragmentierung nach Grob^[1] kann als Umkehrung der elektrophilen Addition an Alkene oder – bezogen auf C-3 – als nucleophile Substitution angesehen werden. Während die antiperiplanare Anordnung der



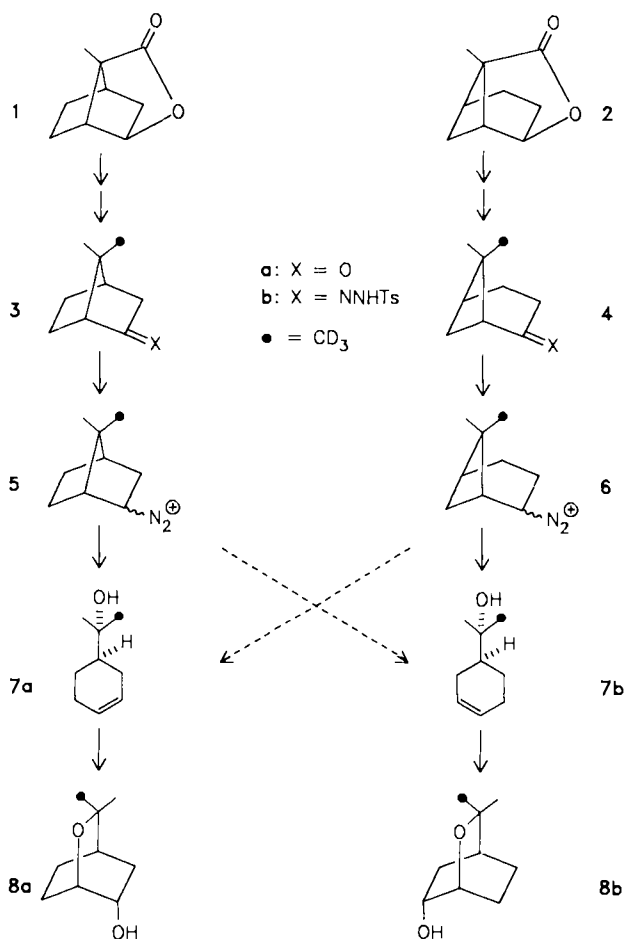
Schema 1.

C–X- und C-2–C-3-Bindungen als Voraussetzung vieler Fragmentierungen bekannt ist^[1], wurde die Stereochemie

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. K. Zander
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

an C-3 unseres Wissens noch nicht untersucht. Häufig wird die Fragmentierung durch Donor-Substituenten (NR_2 , OR) an C-3 unterstützt; sie führt dann zu planaren, resonanzstabilisierten Fragment-Ionen (Weg a in Schema 1). Unsere Studie befaßt sich mit bicyclischen Edukten, deren Fragmentierung durch den Abbau von Ringspannung gefördert wird.

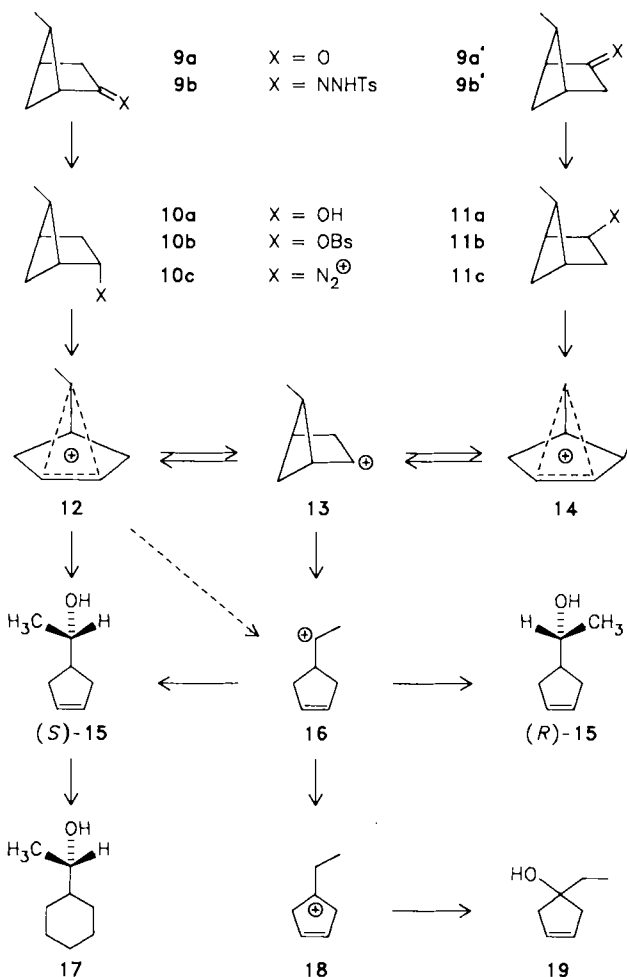
In der Bicyclo[2.2.1]heptan-^[2-4] und Bicyclo[3.1.1]heptan-Reihe^[5] erfolgt Fragmentierung nur mit peralkyliertem Kohlenstoffatom als elektrofuger Gruppe und bei *endo(trans)*-Stellung von X. Geeignet markierte Startverbindungen erhielten wir aus den bekannten Lactonen **1**^[6] und **2**^[7] durch schrittweise Reduktion^[8] mit LiAlD_4 (Schema 2). Aus den Tosylhydrazonen **3b/4b** der Ketone **3a/4a** wurden durch Belichtung in wäßriger Natronlauge die Diazonium-Ionen **5** bzw. **6** erzeugt (*exo,endo*-Gemische, nur die *endo*-Diazonium-Ionen fragmentieren^[2-5]). Das Ringöffnungsprodukt **7** (9% aus **3b**, 15% aus **4b**) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) getrennte Signale der diastereotopen Methylgruppen ($\delta = 1.12$ und 1.13), aus deren Intensität sich die Anteile von **7a** und **7b** ergeben. Zur Konfigurationsbestimmung wurde **7** durch Epoxidierung und baseninduzierten Ringschluß in **8** übergeführt, dessen Methylgruppen ($\delta = 1.10$ und 1.28) sich durch NOE-Mes-



Schema 2.

sungen zuordnen lassen. Aus **3b** entstand bevorzugt **7a**, aus **4b** bevorzugt **7b**; beide Startverbindungen reagieren mit überwiegender Inversion (Tabelle 1).

Die erhöhte Ringspannung des Bicyclo[2.1.1]hexan-Gerüsts ermöglicht Fragmentierungen auch mit sekundärem Kohlenstoffatom als elektrofuger Gruppe^[9]. Reduktion des racemischen Ketons **9**^[9,10] mit fermentierender Hefe ergab die Alkohole **10a** (*ee* = 98%)^[11] und **11a** (*ee* = 66%) im Verhältnis 1.2 : 1 (Schema 3). Rückoxidation von **10a** und **11a**



Schema 3.

lieferte enantiomere Ketone; die (1*R*,4*R*,5*R*)-Konfiguration wurde dem rechtsdrehenden Keton **9a** aufgrund seines positiven Circular dichroismus zugeordnet^[12]. Belichtungen des Tosylhydrazons **9b** in wäßriger Natronlauge sowie Solvolysen der Brosylate **10b** und **11b** in Aceton/Wasser (3 : 2, 110°C, 18 h) ergaben Produktgemische, aus denen das Ringöffnungsprodukt **15** abgetrennt wurde; seine Konfiguration wurde durch Ringerweiterung (1. Dibromcarben, 2. Hydrierung) zum bekannten (+)-(*S*)-**17**^[13] bestimmt. Die Konfiguration des Brosylats beeinflusst nicht nur die Ausbeute an **15** (**10b**: 36%, **11b**: 9%), sondern auch seine Enantiomerenreinheit (Tabelle 1)^[11]. Aus

Tabelle 1. Stereochemie der Fragmentierungen.

Startverbindung	Produkt	Inversion : Retention
3b	7	81 : 19
4b	7	75 : 25
9b	15	88 : 12
10b	15	93 : 7
11b	15	79 : 21

dem Tosylhydrazon **9b** erwartet man ein 1:1-Gemisch epimerer Diazonium-Ionen (**10c**, *ent*-**11c**); die Ergebnisse (18% **15**) liegen zwischen denen für **10b** und **11b**. Stets wird **15** mit überwiegender Inversion gebildet (Tabelle 1).

Die Substitutionsreaktionen der Methylbicyclo[2.1.1]hexan-Derivate sprechen für die Beteiligung verbrückter (z. B. **12** und **14**) und offener Carbokationen (z. B. **13**)^[9]. Die Umwandlung **14** \rightleftharpoons **12** über **13** ist wahrscheinlich die Ursache der (ineffizienten) Fragmentierung von **11b**, trotz „falscher“ Stellung der OBs-Gruppe. Die invertierende Ringöffnung zu (*S*)-**15** kann man dem verbrückten Ion (π -Komplex) **12** zuschreiben, während aus **16** racemisches **15** hervorgeht. Ein Indiz für das Auftreten von **16** ist die H-Verschiebung **16** \rightarrow **18**, die zum tertiären Alkohol **19** führt. Der Anteil von **19** ist bei den Fragmentierungsreaktionen jedoch deutlich geringer als bei direkter Erzeugung von **16**. Daß **12** aus **10b** direkt, aus **11b** aber nur indirekt (über **13**) gebildet werden kann, würde die unterschiedliche Ausbeute und Enantiomerenreinheit von **15** aus den beiden Vorläufern erklären.

Analog läßt sich die Ringöffnung **5/6** \rightarrow **7** formulieren, wobei ein 7-verbrücktes Norbornyl-Kation^[14] an die Stelle von **12** tritt. Die vorwiegende, aber unvollständige Inversion weist die hier untersuchten Fragmentierungen als Grenzfälle der nucleophilen Substitution aus. Derartige Grenzfälle (z. B. Solvolysen sekundärer Alkylsulfonate) sind durch Konkurrenz oder durch „Verschmelzung“ der mechanistischen Extreme (z. B. S_N1/S_N2) gedeutet worden^[15]. Nach unserer Ansicht macht eine Konkurrenz der Fragmentierungswege (a) und (c) in Schema 1 die beobachtete Stereoselektivität am besten verständlich^[16].

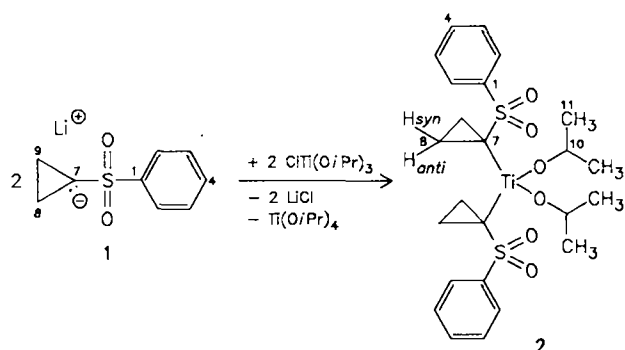
Eingegangen am 3. Juni 1988 [Z. 2798]

Synthese und Struktur von $[\text{cyclo-C}_3\text{H}_4\text{—SO}_2\text{Ph}]_2\text{TiOCH}(\text{CH}_3)_2$, einem C-titanierten „ α -Sulfonylcarbanion“***

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

Die Titanierung heteroatom- oder resonanzstabilisierter „Carbanionen“ ist ein wertvolles Instrument zur Selektivitätssteuerung^[1,2]. Über die Strukturen^[3] der dabei gebildeten Titanverbindungen ist allerdings wenig bekannt^[1,2,4]. Eigene Untersuchungen zur Reaktivität titanierter Sulfone^[2b] boten daher Anreiz, deren Struktur nachzugehen^[5].

Wir berichten hier über Synthese, Kristallstrukturanalyse und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Titanverbindung **2**, die durch Li-Ti-Austausch aus (Phenylsulfonyl)cyclopropyllithium **1** und Chlortriisopropoxytitan erzeugt und aus *n*-Hexan kristallisiert wurde. Kristallines **2** ist bei Raumtemperatur unter Wasser- und Sauerstoffausschluß stabil.



- [1] Zusammenfassungen: C. A. Grob, P. W. Schiess, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 1; C. A. Grob, *ibid.* 81 (1969) 543 bzw. 8 (1969) 535; K. B. Becker, C. A. Grob in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Part 2*, Wiley, New York 1977, Kap. 8.
- [2] W. Hüchel, F. Nerdel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 528 (1937) 57; W. Hüchel, P. Rieckmann, *ibid.* 625 (1959) 1; W. Hüchel, H. J. Kern, *ibid.* 728 (1969) 49.
- [3] D. V. Banthorpe, D. G. Morris, C. A. Bunton, *J. Chem. Soc. B* 1971, 687.
- [4] W. Kirmse, G. Arend, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2738; W. Kirmse, S. Brandt, *ibid.* 117 (1984) 2510.
- [5] H. Indyk, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 646.
- [6] R. M. Moriarty, C. C. Chien, T. B. Adams, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2206.
- [7] T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4771.
- [8] In beiden Fällen führte die Reduktion zunächst zum Diol. Die CD_2OH -Gruppe des Diols aus **1** ließ sich selektiv tosylieren; erneute Reduktion des Tosylats erzeugte die Methylgruppe. Das Diol aus **2** ergab bei Tosylierungsversuchen den cyclischen Ether (**2**, CD_2 statt C=O), der mit $\text{LiAlD}_4(\text{O}i\text{Bu})_3/\text{BEt}_3$ reduktiv gespalten wurde; vgl. H. C. Brown, S. Krishnamurthy, R. A. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1750.
- [9] W. Kirmse, K. H. Kampmann, V. Zellmer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1301.
- [10] T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1148; W. R. Roth, A. Friedrich, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2607.
- [11] Die Enantiomerenreinheit (*ee*) der Alkohole **10a**, **11a**, **15** und **17** wurde durch Gaschromatographie ihrer Camphansäureester bestimmt.
- [12] G. Snatzke, U. Wagner, unveröffentlicht.
- [13] K. Freudenberg, P. J. Todd, R. Seidler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 501 (1933) 199.
- [14] Übersicht: W. Kirmse, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 36.
- [15] Diskussion und Literatur: J. March: *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York 1985, S. 265; G. W. Klumpp: *Reaktivität in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1978, S. 443.
- [16] Eine Beteiligung des völlig konzertierten Wegs (b) in Schema 1 halten wir für unwahrscheinlich. Der Beitrag von (b) sollte mit zunehmender Ringspannung (**5/6**) und mit schlechteren Abgangsgruppen (**10b/10c**) ansteigen und die Stereoselektivität erhöhen. Dies wurde nicht beobachtet.

Laut Kristallstrukturanalyse^[6] ist **2** eine echte Diorganotitanverbindung mit zwei enantiomeren (Phenylsulfonyl)cyclopropylresten, normalen Ti-C-Abständen (Mittelwert 2.177 Å) und kurzen Ti-O(*i*Pr)-Bindungen (Mittelwerte 1.763 Å) (Abb. 1). Bemerkenswert ist, daß von jeder Sulfonylgruppe ein O-Atom an das Ti-Atom koordiniert ist, wodurch dessen Koordinationszahl auf 6 erhöht wird. Belege für die Existenz der beiden O-S-C-Ti-Chelatringe und damit für die Anbindung des Titanatoms über C- und O-Atom an das deprotonierte Sulfon sind die Abstände Ti-O1/O1A (Mittelwert 2.279 Å), die Diederwinkel C-Ti-O-S (Mittelwert 3.5°), die Konformation um C7-S1, die Bindungswinkel Ti-C-S (Mittelwert 95.4°) und die Tetraederaufweitung am Ti-Atom. Auch daß die S1-O1-Bindung etwas länger als die S1-O2-Bindung ist, paßt ins Bild. Bei Dilithiosulfonen^[7], Lithiosulfoximinen^[8] und einem phenylsulfonylsubstituierten Sb-Ylid^[9] wurden im Kristall vergleichbare Chelatringe gefunden. Die Bindung zwischen dem „Carbanion“-C-Atom und der Sulfonylgruppe ist in **2** mit 1.722 Å (Mittelwert) deutlich länger als z. B. in **3**

[*] Prof. Dr. H.-J. Gais, Dipl.-Ing. J. Vollhardt
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albert-Straße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. J. Lindner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Dr. H. Paulus
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 21, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. G. Boche danken wir für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.