

Zur Struktur der Lithiumverbindungen von Sulfonen, Sulfoximiden, Sulfoxiden, Thioethern und 1,3-Dithianen, Nitrilen, Nitroverbindungen und Hydrazonen

Von Gernot Boche*

Acceptor-substituierte Lithiumverbindungen $\text{LiA}-\text{CR}^1\text{R}^2$, bei denen der Acceptor A eine RC(O)- , $\text{N}\equiv\text{C-}$, RSO_2- , RS(O)NR- , RSO- , RS- , $\text{O}_2\text{N-}$ oder $\text{RC(N-NR}_2\text{)-Gruppe}$ sein kann, spielen in der organischen Synthese seit langem eine große Rolle. Ihre Bedeutung ist in den letzten fünfzehn Jahren nochmals gestiegen, nachdem man in zunehmendem Maß gelernt hatte, sie in chemo-, regio-, diastereo- und enantioselektiven Reaktionen einzusetzen. Dabei ist bemerkenswert, daß man über die Strukturen von solchen Verbindungen, wenn überhaupt etwas, meist nur wenig wußte. Es wundert daher nicht, daß das Interesse daran in jüngster Zeit stark zugenommen hat. Im folgenden werden die neueren Untersuchungen zur Struktur der Lithiumverbindungen von Sulfonen, Sulfoximiden, Sulfoxiden, Thioethern und 1,3-Dithianen, Nitrilen, Nitroverbindungen und Hydrazonen zusammengefaßt. Die Festkörperstrukturuntersuchungen der letzten Jahre stehen dabei im Mittelpunkt. Sie werden ergänzt durch Untersuchungen in Lösung und durch Strukturberechnungen. Wo es möglich ist, wird auf strukturelle Verwandtschaften und Unterschiede zwischen den einzelnen Aggregatzuständen und auf den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität hingewiesen.

1. Einleitung

Bei keiner Verbindungsklasse dürfte die Diskrepanz zwischen ihrer Bedeutung in der organischen Synthese und dem Wissen über ihre Struktur so ausgeprägt sein wie bei Organometallverbindungen. So findet man praktisch in jedem neuen Heft einer der angesehenen Zeitschriften eine neue Synthese mit diesen Reagentien, die sich meist durch hohe Chemo-, Regio-, Diastereo- oder Enantioselektivität auszeichnet. Zugleich läßt sich der Reaktionsverlauf oft nur mit Hilfe der IOC-Methode („Intuition of the Organic Chemist“) nachvollziehen. Dieser Zustand ist auf Dauer nicht befriedigend, weil erstens prinzipielles Interesse besteht, die Strukturen von Organometallverbindungen zu kennen, und weil zweitens eine Struktur-Reaktivitäts-Beziehung auch bei dieser Verbindungsklasse dem synthetisch arbeitenden Chemiker weiterhelfen könnte.

Es ist daher erfreulich, daß neben den rein präparativen auch die strukturellen Aspekte der metallorganischen, insbesondere der lithiumorganischen Verbindungen in den letzten Jahren verstärkt Interesse finden^[1]. So haben NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung von Jackman et al.^[2] sowie Röntgenstrukturuntersuchungen der Zürcher Arbeitskreise um Seebach und Dunitz wesentlich zum Verständnis der Strukturen der präparativ bedeutsamen Enolate, Ester-Enolate und Amid-Enolate beigetragen^[3]. Zumindest über einen Teil dieser Arbeiten liegt eine Zusammenfassung vor^[3a, 163].

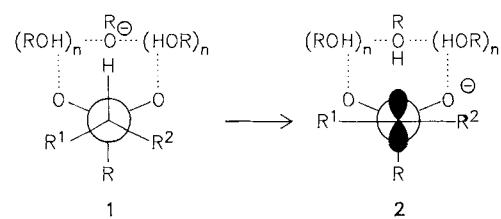
Im folgenden soll über die Fortschritte berichtet werden, die im wesentlichen in den letzten Jahren mit Hilfe von Röntgenstrukturuntersuchungen bei Lithiumverbindungen von Sulfonen, Sulfoximiden, Sulfoxiden, Thioethern und 1,3-Dithianen, Nitrilen, Nitroverbindungen und Hydrazo-

nen erzielt wurden. Besondere Bedeutung kommt dabei der Frage zu, in welchem Maß die Ergebnisse von Festkörperuntersuchungen mit solchen in Lösung und mit Berechnungen („gasförmiger“ Zustand) übereinstimmen. Ferner soll überprüft werden, inwieweit die Kenntnis der Struktur die Reaktivität (Selektivität) verstehen läßt.

2. Mono- und Dilithiumverbindungen von Sulfonen

2.1. Monolithiumverbindungen

Die bemerkenswerte Tatsache, daß acyclische Sulfone mit einem chiralen α -Kohlenstoffatom beim H/D-Austausch weitgehend konfigurationsstabil sind, führte zu zahlreichen experimentellen^[4-37] und theoretischen^[38-43] Untersuchungen zur Struktur der intermediär auftretenden α -Sulfonyl-„Carbanionen“. Beispielsweise schlossen Corey et al.^[15, 19, 20] bereits in den sechziger Jahren aus ihren eleganten Arbeiten zur Deprotonierung (wie auch Decarbonylierung und „Dealdolisierung“) von chiralen acyclischen Sulfonen auf den in Schema 1 skizzierten Reaktionsver-



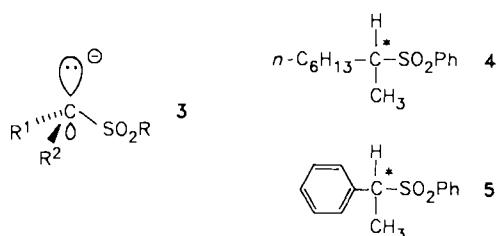
Schema 1.

lauf. Die austretende Gruppe (bei 1 das Proton) orientiert sich *gauche* zu den beiden O-Atomen der Sulfongruppe. Abspaltung des Protons führt dann zu einem planaren, chiralen „Carbanion“ 2 (falls $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$), in dem das freie Elektronenpaar am anionischen α -C-Atom *gauche* zu den Sul-

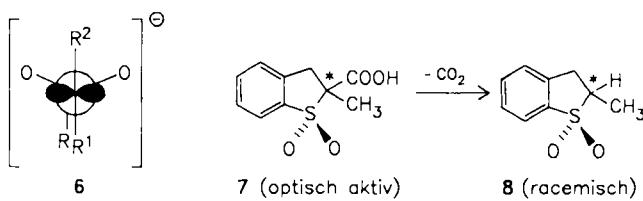
[*] Prof. Dr. G. Boche

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

fonyl-O-Atomen steht. Die Chiralität eines α -Sulfonyl-„Carbanions“ sollte also nicht auf eine tetraedrische Konfiguration am α -C-Atom zurückzuführen sein, wie sie in **3** wiedergegeben ist. Wäre das anionische C-Atom nämlich nicht planar umgeben (oder annähernd planar und rasch invertierend), dann sollte das Verhältnis $k_{\text{Austausch}}/k_{\text{Racemisierung}}$ (k_A/k_R) beim H/D-Austausch für die beiden optisch aktiven Sulfone **4** und **5** nicht nahezu gleich sein (41 bzw. 44), da der Phenylring in **5** ein planar koordiniertes α -C-Atom weit mehr begünstigt als die *n*-Hexyl-Gruppe in **4**^[20]. Eine achirale Konformation gemäß **6**



ist hier ausgeschlossen. Dagegen führt die Decarboxylierung der optisch aktiven Carbonsäure **7** zu racemischem **8**, was darauf zurückzuführen ist, daß die Sulfongruppe in **7** in einen Fünfring eingebaut ist, so daß nur ein achirales „Anion“ vom Typ **6** als Zwischenstufe auftreten kann^[20].



Daß die Protonierung (Deuterierung) des „Anions“ **2** auf derselben Seite erfolgt wie die Deprotonierung, konnte ebenfalls von *Corey* und *Lowry* gezeigt werden^[19]. Außerdem schlossen diese Autoren aus ihren Untersuchungen auf eine erhöhte Rotationsbarriere um die Bindung $\text{C}_\alpha-\text{S}$ in α -Sulfonyl-„Carbanionen“^[15, 19, 20].

Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen stammen von *Chassaing*, *Marquet* et al.^[29, 30, 32]. So führten ^{13}C -NMR-Studien an den Lithiumverbindungen **9–13**^[29, 30] zu den in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnissen.

Tabelle 1. C,H-Kopplungskonstanten [Hz] für das α -C-Atom von **9–13** [29, 30].

	$^1J(\text{C},\text{H})$	$\Delta^1J(\text{„Anion“}-\text{Sulfon})$
$\text{PhSO}_2\text{CHPhLi}$ 9	168	+30
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CHPhLi}$ 10	163	+23
$\text{tBuSO}_2\text{CHPhLi}$ 11	160	+21
$\text{tBuSO}_2\text{CH}_2\text{Li}$ 12	142	+ 4
$\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{Li}$ 13	139	0

Bei den benzylischen „Anionen“ **9–11** sind die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CH}}$ am α -C-Atom sehr groß, in Einklang mit einer nahezu planaren Konfiguration an diesem C-Atom. Gleichzeitig muß man eine sehr lockere C-Li-Bindung annehmen^[29]. Bei den nichtbenzylischen „Anionen“ **12** und **13**, wie auch bei anderen dieses Typs, ist die Veränderung der Kopplungskonstante gegenüber der im ent-

sprechenden Sulfon dagegen wesentlich geringer, so daß eine Hybridisierung „zwischen sp^2 und sp^3 “ und damit ein nicht planar koordiniertes α -C-Atom vorgeschlagen wird.

Diese Ergebnisse führen zu dem interessanten Schluß, daß es für eine Sulfongruppe nicht wesentlich sein sollte, ob sich die zu stabilisierende negative Ladung an einem planar oder einem pyramidal koordinierten α -C-Atom befindet.

IR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{PhSO}_2\text{CH}_2\text{Li}$ zeigten eine Vergrößerung der Kraftkonstante der $\text{S}-\text{C}_\alpha$ - und eine Verkleinerung der Kraftkonstante der $\text{S}-\text{O}$ -Bindung gegenüber den entsprechenden Kraftkonstanten in Methylphenylsulfon an^[32], so daß im „Anion“ die $\text{S}-\text{C}_\alpha$ -Bindung verkürzt und die $\text{S}-\text{O}$ -Bindung verlängert sein sollte.

Die Ergebnisse von 3-21G- und 3-21G*-Berechnungen (letztere berücksichtigt d-Orbitale am Schwefel) an α -Sulfonyl-Carbanionen (ohne Gegenion) von *Wolfe* et al.^[41] sind in Einklang mit der *gauche*-Konformation **2**. In **2** ist die für eine Stabilisierung entscheidende Wechselwirkung des n_{C} -Orbitals mit dem $\sigma_{\text{S}-\text{R}}$ -Orbital besonders stark.

Für Dimethylsulfon **14** und sein Anion **15** wurden mit dem 3-21G*-Basissatz die in Tabelle 2 zusammengefaßten

Tabelle 2. 3-21G*-Bindungslängen [pm] in **14** und **15** [41]; experimentelle Werte in Klammern [44].

	$\text{H}_2\overset{\text{S}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{S}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}$	$\text{S}-\text{O}$
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ 14	—	175.6 (177.1)	143.8 (143.5)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2$ 15	161.8	179.7	146.2

Abstände berechnet^[41]; die experimentellen Werte von **14** sind in Klammern angegeben^[44]. Danach findet man auch in den Berechnungen eine deutliche Verkürzung der $\text{S}-\text{C}_\alpha$ -Bindung des Anions **15** gegenüber der $\text{H}_3\text{C}-\text{S}$ -Bindung im Sulfon **14**, während die $\text{S}-\text{O}$ -Bindung nur unwesentlich verlängert ist.

Zur vollständigen Aufklärung der Struktur von α -Sulfonyl-„Carbanionen“ mußten folgende Fragen beantwortet werden, wozu Röntgenstrukturuntersuchungen notwendig wurden: 1. Welche Bindungslängen und -winkel liegen im Carbanion-Teil tatsächlich vor, insbesondere, ist eine chirale Konformation wie in **2** mit einem planaren oder einer mit einem pyramidal koordinierten α -C-Atom am günstigsten? 2. Wo befindet sich das Lithiumatom? Diese Frage mußte in den meisten Arbeiten bis dato ignoriert werden; die erwähnten NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden allerdings so gedeutet^[32], daß das Lithiumatom gleichzeitig an die beiden Sauerstoffatome und an das anionische α -C-Atom gebunden sei. 3-21G*-Rechnungen an $\text{LiCH}_2\text{S}(\text{H})\text{O}_2$ ^[42] ergaben dagegen einen ($\text{C}-\text{S}-\text{O}-\text{Li}$)-Vierring als einziges Energieminimum. Im folgenden wird gezeigt, wie eine Reihe von Röntgenstrukturuntersuchungen zu einem einheitlichen Bild der Struktur von „ α -Lithiosulfonen“ geführt hat.

Die erste Röntgenstrukturuntersuchung eines α -Monosulfonyl-„Carbanions“^[45], nämlich des dimeren α -(Phenylsulfonyl)benzylolithium-Tetramethylethylendiamins **16**, wurde von *Boche* et al. publiziert^[46]; wenig später und unabhängig davon erschien eine Arbeit von *Gais* et al.^[47] über das dimere (Phenylsulfonyl)methylolithium-Tetramethyl-

TMEDA = Tetramethylethylendiamin

ethylendiamin 17. Da die Festkörperstrukturen von 16 und 17 in wesentlichen Punkten übereinstimmen, zeigt Abbildung 1 nur diejenige von 16.

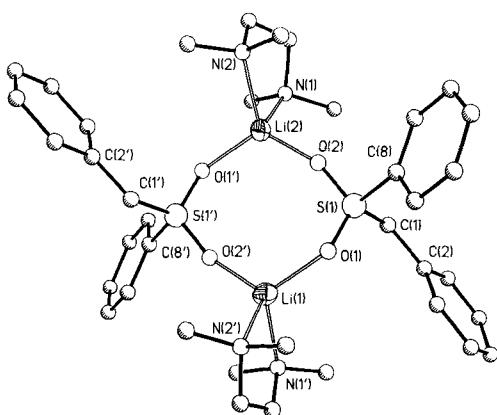
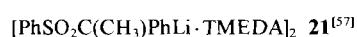
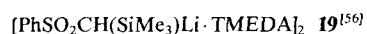
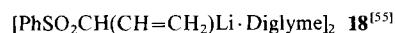


Abb. 1. Struktur von 16 im Kristall [46].

16 kristallisiert wie 17 als Dimer, in dem die Li-, S- und O-Atome einen flachen, sesselartigen Achtring bilden. Die S-Atome ragen nach oben und unten aus der Ebene der Li- und O-Atome heraus. Eine Li-C-Bindung liegt also nicht vor, so daß man bei diesen Verbindungen, zumindest im Festkörper, nicht von α -Lithiosulfonen sprechen kann^[48]!

Der C(1)-S(1)-Abstand in 16 (17) ist mit 164.1 (161.0) pm erheblich kürzer als der entsprechende in Sulfonen (Mittelwert aus 58 Bindungslängen: 180.6 pm^[51]); das entspricht der genannten qualitativen Aussage der IR-Analyse^[32] wie auch den Rechenergebnissen^[41] (siehe Tabelle 2). Im Sulfin CH₂SO und in Thioformaldehyd mit CS-Doppelbindungen beträgt der CS-Abstand 161.0(4)^[52] bzw. 161.08 pm^[53]. Im Gegensatz zur Aussage der IR-Studie sind jedoch die SO-Bindungen in 16 (17) mit 146.5 (146.0) pm gegenüber denen in Sulfonen (Mittelwert aus 53 Bindungslängen: 143.4 pm^[51]; Methylphenylsulfon: 145.9 pm^[54]; Dimethylsulfon: 143.5 pm^[44]) nur unwesentlich verlängert; dies entspricht dem Ergebnis der 3-21G*-Rechnungen (siehe Tabelle 2).

Die ebenfalls in den Arbeitskreisen von Boche und Gais durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen der Lithiosulfone 18–22 bestätigen das bei 16 und 17 gefundene Bild: Unabhängig vom Komplexliganden (TMEDA oder Diethylenglycoldimethylether (Diglyme)) liegen über (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Achtringe verknüpfte Dimere vor; eine Bindung vom Li-Atom an das α -C-Atom tritt nicht auf; die C _{α} -S-Bindungen sind erheblich verkürzt und die S-O-Bindungen unwesentlich verlängert.



Aufgrund der eingangs erwähnten stereochemischen Untersuchungen in Lösung kommt der Konformation um die C _{α} -S-Bindung und der Konfiguration des anionischen α -C-Atoms in den Festkörperstrukturen besonderes Augenmerk zu. In Tabelle 3 sind deshalb die Torsionswinkel α (β) zwischen den Substituenten A (B) am α -C-Atom und dem Substituenten R am benachbarten S-Atom in den Lithiosulfonen 16–22 angegeben. Die Winkelsumme $|\alpha| + |\beta|$ ist ein Maß für die Pyramidalisierung, während die γ -Werte^[59a] eine Aussage über die Abweichung des freien Elektronenpaares am α -C-Atom von der idealen *gauche*-Orientierung ermöglichen. In der Newman-Projektion A blickt man vom α -C- auf das S-Atom.

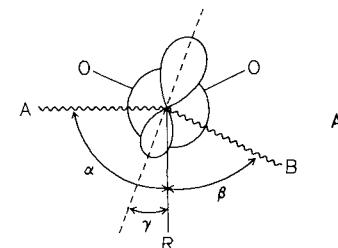


Tabelle 3. Torsionswinkel α (β) [°] zwischen den Substituenten A (B) an C _{α} und R an S, Winkelsumme $|\alpha| + |\beta|$ [°] und γ -Werte [59a] [°] in den Lithiosulfonen 16–22. Zur Definition der Winkel siehe A.

α -Lithio- sulfon	A	α	B	β	$ \alpha + \beta $	γ [59a]
16 [a]	H	—	Ph	70	180 (?)	20 (?)
22	H	-109	Ph	73	182	18
19 [59b]	H	-76	SiMe ₃	94	170	9
21	CH ₃	-89	Ph	80	169	4.5
17	H	-81	H	81	162	0
18	H	-78	CH=CH ₂	76	154	1
20	CH ₃	-66	CH ₃	73	139	3.5

[a] Bei 16 konnte die Position des benzyllischen H-Atoms (A) nicht genau genug bestimmt werden [46].

Den Zahlenwerten von α und β in den einzelnen Verbindungen kann man zunächst entnehmen, daß die Substituenten A und B so angeordnet sind, daß das freie Elektronenpaar am α -C-Atom in etwa *gauche* zu den beiden O-Atomen am Schwefel steht. Die Festkörper-Strukturdaten der α -Sulfonyl-„Carbanionen“ 17–22 bestätigen damit diejenige Konformation als die thermodynamisch stabilste, die auch aus kinetischen Untersuchungen mit chiralen Sulfonen wie 4 und 5 in Lösung abgeleitet wurde. Eine Bevorzugung der *gauche*-Konformation hatten auch die Rechnungen („Gasphase“) an 15 ergeben.

Bemerkenswert ist jedoch, daß neben dem Me₃Si-substituierten Lithiosulfon 19 nur die Phenyl-substituierten Lithiosulfone 21 und 22 (dasselbe gilt wohl auch für 16) weitgehend planar sind, während 17, 18 (bei letzterem wegen der Allylposition des α -C-Atoms erstaunlich) und insbesondere 20 ein pyramidal koordiniertes α -C-Atom aufweisen (siehe die $(|\alpha| + |\beta|)$ -Werte in Tabelle 3). Bei (16), 19^[59b], 21 und 22 beobachtet man auch eine größere Abweichung von der idealen *gauche*-Konformation als bei 17, 18 und 20 (siehe die γ -Werte in Tabelle 3).

Wie kann man die Konfiguration am α -C-Atom und die Konformation um die C _{α} -S-Bindung in diesen α -Sulfonyl-„Carbanionen“ verstehen? Bei den Phenyl-substituierten Lithiosulfonen (16), 21 und 22 hängt die Einebnung zwei-

fellos mit der partiellen Stabilisierung der negativen Ladung durch p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung mit dem Phenylring zusammen. Die Konformation um die C_{α} -S-Achse sollte durch van-der-Waals-Abstoßung zwischen Phenylring und benachbartem O-Atom zustande kommen. Van-der-Waals-Abstoßungen mit den O-Atomen sollten auch Ursache der zunehmenden Pyramidalisierung beim Übergang von der CH_2 -Verbindung **17** zur $C(CH_3)_2$ -Verbindung **20** sein. Die leicht zu verändernde Konfiguration in **16–22** kann somit nur bedeuten, daß der Energieunterschied zwischen einem planar und einem pyramidal koordinierten α -C-Atom in Lithiosulfonen gering ist.

Zu genau diesem Ergebnis kamen *Bors* und *Streitwieser* in einer umfassenden theoretischen Untersuchung der Strukturen von $CH_3SO_2CH_2$, $CH_3SO_2CH_2Li$ und $LiCH_2SO_2CH_2Li$ ^[43]. Sie benutzten den gegenüber 3-21G*^[41] erweiterten Basissatz 3-21G*+, der die Situation der Elektronen am anionischen α -C-Atom besser beschreibt. Um die Frage zu prüfen, ob die Stabilisierung einer negativen Ladung durch eine benachbarte Sulfonylgruppe auf eine p_{π} - d_{π} -Wechselwirkung zurückgeführt werden könnte, wurde auch der Basissatz 3-21G+ angewendet, bei dem auf d-Orbitale am Schwefel verzichtet wird.

Was die Konfiguration am anionischen α -C-Atom in $CH_3SO_2CH_2$ anbelangt, so führte 3-21G*+ zu einer planaren Struktur, während 3-21G+ eine pyramidale favorisierte, in der die H-Atome jeweils um 18.3° aus der Ebene gebogen sind. Daß der Energieunterschied zwischen einem planar und einem pyramidal koordinierten α -C-Atom aber nicht sehr groß ist, zeigte die Energie (3-21G*+) von $CH_3SO_2CH_2$, wenn die H-Atome am α -C-Atom jeweils um 20° aus der Ebene gebogen wurden (von den O-Atomen weg): Es ist lediglich 0.57 kcal mol⁻¹ instabiler als das planare! Diese Berechnungen zeigen auch, daß es aus energetischer Sicht keinen Grund zur Annahme einer p_{π} - d_{π} -Konjugation zwischen dem freien Elektronenpaar am α -C-Atom und der Sulfonylgruppe gibt. Berechnungen von Bindungslängen, Protonenaffinitäten und Elektronendichten führen zum gleichen Ergebnis, was nichts anderes heißt, als daß die n_C - σ_{S-R}^* -Wechselwirkung entscheidend für die Stabilisierung der negativen Ladung ist^[43].

Auch die von *Corey* et al. aus den H/D-Austauschexperimenten abgeleitete erhöhte Rotationsbarriere um die C_{α} -S-Bindung in α -Sulfonyl-„Carbanionen“^[15, 19, 20] wurde durch Rechnungen belegt^[43]. Die *gauche*-Konformation mit dem freien Elektronenpaar des α -C-Atoms zwischen den O-Atomen der RSO_2 -Gruppe (wie in **2**) entspricht dem Minimum auf der Potentialhyperfläche von $CH_3SO_2CH_2$. Bei einer Drehung um 90° steigt die Energie um 14.33 kcal mol⁻¹; eine Optimierung dieser „ 90° -Konformation“ unter der Annahme von C_s -Symmetrie liefert eine um 9.31 kcal mol⁻¹ höhere Energie.

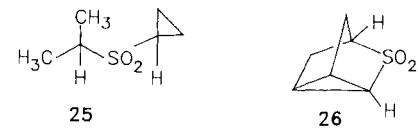
Die Frage, ob die Stabilisierung einer negativen Ladung durch einen Acceptorstituenten X günstiger ist, wenn das α -C-Atom planar oder wenn es pyramidal koordiniert ist, wurde ursprünglich mit Hilfe des „Cyclopropyleffekts“ untersucht. Beruht die Stabilisierung überwiegend auf einer Delokalisierung unter Bildung einer π -Bindung, dann ist eine Cyclopropylverbindung C_3H_5-X weniger acid als die entsprechende Isopropylverbindung $i-C_3H_7-X$, obwohl Cyclopropan acider ist als Propan^[60]. Die exocyclische „ π -Bindung“ im Dreiring-„Anion“ verleiht diesem

nämlich eine zusätzliche Spannung: Methylencyclopropan ist um 13.5 kcal mol⁻¹ gespannter als Cyclopropan^[61]. In der Tat zeigen etwa Cyclopropylketone und andere Cyclopropylcarbonylverbindungen verglichen mit den entsprechenden Isopropylverbindungen eine erheblich reduzierte kinetische^[25] wie auch thermodynamische^[31] Acidität. Die Planarität von Enolaten sowie der Doppelbindungscharakter ihrer C-C- und der Einfachbindungscharakter ihrer C-O-Bindungen wurden durch Röntgenstrukturdaten bestätigt^[3, 163].

Bemerkenswerterweise führte dieses Kriterium bei Cyclopropyl- und Isopropylsulfonen zu widersprüchlichen Resultaten. So berichteten *Zimmerman* et al.^[8] (Messungen in Ether und Kohlenwasserstoffen) und *Cram* et al.^[21] (Messungen in Dimethylsulfoxid (DMSO)), daß die Gleichgewichtsaciditäten von **23** und **24** ungefähr gleich sind. *De Boer* et al.^[25] dagegen fanden bei H/D-Austauschversuchen mit **23** und **24** (k_H , rel. für den Austausch von 30% RH in CH_3OD/CH_3ONa (0.22 M) bei 53.2 °C) für das Cyclopropylsulfon **24** eine 34fach höhere Acidität.



Ähnliche Beobachtungen wurden von *Kirmse* et al.^[35] gemacht: In der *intramolekularen* Konkurrenz ist beim H/D-Austausch (D₂O, 0.5 M NaOD, 74 °C) an **25** das Cyclopropyl-H 213mal acider als das Isopropyl-H. Auch bei **26** ist das der SO₂-Gruppe benachbarte Cyclopropyl-H 145mal acider als das andere der Sulfongruppe benachbarte H-Atom (bei 35 °C)^[35].



Über davon völlig verschiedene Ergebnisse berichteten *Bordwell* et al.^[28, 31]. Wie Tabelle 4 zeigt, sind Methylsulfone sowie das verwandte Methylsulfoximid und das Methyloxosulfonium-Ion acider als die entsprechenden Cyclopropanderivate. Auch Isopropylsulfone sind acider als Cyclopropylsulfone^[31].

Tabelle 4. Cyclopropyleffekt auf die Gleichgewichtsaciditäten K_a von Sulfonen und verwandten Verbindungen in DMSO [28, 31].

X	pK_a (H_3C-X)	pK_a (C_3H_5-X)	ΔpK_a
$\overset{\circ}{S}(O)(NMe_2)Ph$	14.4	20.9 ± 0.3	6.5 ± 0.3
SO_2CF_3	18.8	26.6	7.8
$\overset{\circ}{S}(O)(NSO_2Tol)Ph$	24.5	28.8 ± 0.2	4.3 ± 0.2
SO_2Ph	29.0	> 32	> 3

Die Ursachen dieser Diskrepanz bei Sulfonen und den verwandten Verbindungen sind derzeit nicht bekannt. Daß man aus den Ergebnissen der Tabelle 4 ableiten könnte, daß „ α -Sulfonyl-Carbanionen wie Enolat- und Nitronat-Ionen planar sind“^[31], wird schon durch die Ergebnisse

der zuvor beschriebenen Strukturuntersuchungen an α -Sulfonyl-„Anionen“ mehrfach widerlegt. Gänzlich im Widerspruch zu den Daten von Tabelle 4 und ihrer Interpretation ist die tetraedrische Konfiguration am α -C-Atom von 2,2-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium **27**, das als Dimer mit drei Dimethoxyethan(DME)-Molekülen (**27**·DME)₂·DME kristallisiert^[62] (Abb. 2).

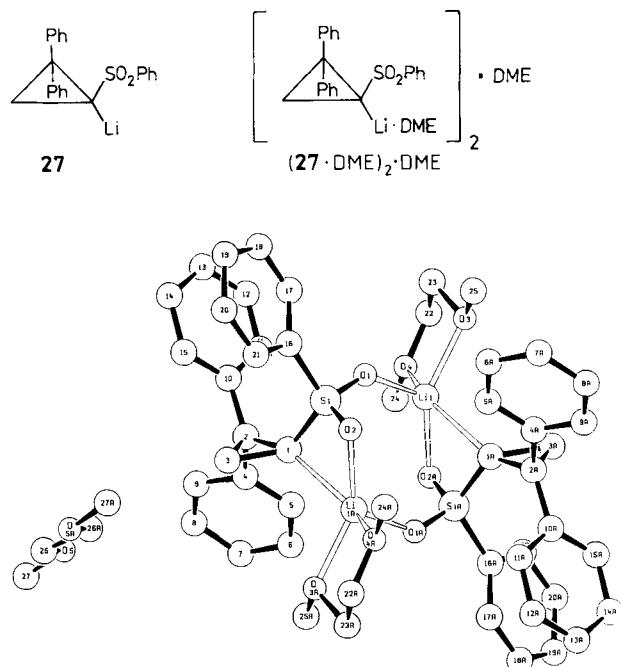


Abb. 2. Struktur von $(27 \cdot \text{DME})_2 \cdot \text{DME}$ im Kristall [62].

Wie bei den Lithiosulfonen **16–22** sind die Li- und die Sulfonyl-O-Atome von **27** im Festkörper so verknüpft, daß der typische (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Achtring entsteht. Jedes Li-Atom ist an ein DME-Molekül gebunden, ein weiteres DME-Molekül kristallisiert zusätzlich aus. Besonders auffallend ist, daß die PhSO₂-Gruppe 61.7(5) $^\circ$ aus der Ebene des Cyclopropanrings herausgebogen ist. Einzigartig für Lithiosulfone ist auch die zusätzliche Bindung des Li-Atoms an das α -C-Atom (C1-Li1A 244.0(14) pm), die auf die hohe Ladungsdichte im exocyclischen „Anion“-Orbital zurückzuführen sein dürfte. Die Bindungssachse C1-Li1A bildet mit der Dreiringebene einen Winkel von 24.9(6) $^\circ$. Eine p_π-d_π-Wechselwirkung (Delokalisierung) sollte bei der Stabilisierung von α -Sulfonyl-„Anionen“ im Vergleich zur n_C-σ_{S-C}*-Wechselwirkung somit in der Tat von untergeordneter Bedeutung sein^[34, 63].

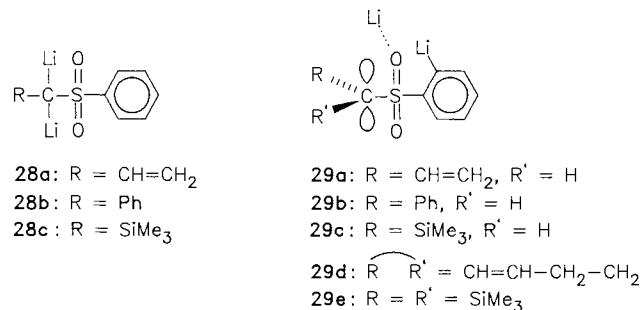
Wie sehr sich **27** von anderen Cyclopropyl-„Anionen“, in denen die Ladung durch Delokalisierung stabilisiert wird, unterscheidet, zeigt ein Blick in die Literatur. So sind Cyclopropylesterenolate aufgrund der zusätzlichen Spannung durch die exocyclische Doppelbindung selbst bei -78°C hochreaktive Verbindungen, die nur mit besonderen Tricks zu handhaben sind^[64–66], und das Nitronat des Nitrocyclopropans läßt sich, vom H/D-Austausch abgesehen, mit keinem Elektrophil abfangen, geschweige denn spektroskopieren^[67]. Im Gegensatz dazu ist das 2,2-Dimethyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropyllithium – ganz dem obigen Befund entsprechend – selbst bei 80°C in THF/DMSO stabil^[21]. Bemerkenswerterweise fanden wir auch bei dem Cyan-substituierten Cyclopropyl-„Anion“ **64** ein

tetraedrisch koordiniertes α -C-Atom. Dies ist mit der Beobachtung in Einklang, daß die Cyangruppe eine negative Ladung vorwiegend induktiv stabilisiert, d. h. wie die Sulfonylgruppe nicht durch Delokalisierung (siehe Abschnitt 6).

Die in den letzten Jahren publizierten Röntgenstrukturuntersuchungen der Lithiosulfone **16–22** und **27**, die quantenmechanischen Berechnungen und die früheren kinetischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen liefern damit ein weitgehend konsistentes Bild der Strukturmerkmale dieser Verbindungsklasse. Strukturen monomerer Lithiosulfone wurden allerdings noch nicht bestimmt^[166]. Es wäre auch interessant zu wissen, wie lang die C_α-S- und S-O-Bindungen eines Lithiosulfons sind, in dem – wie bei dem aus **8** erhaltenen – eine Konformation um die C_α-S-Achse erzwungen wird, die zur optimalen *gauche*-Konformation um 90° verdreht ist.

2.2. Dilithiumverbindungen

Auch Dilithiumderivate^[68] von Sulfonen sind seit geraumer Zeit bekannt und spielen in der präparativen Chemie eine Rolle^[69]. Daß bei ihrer Herstellung aus Sulfonen oder Lithiosulfonen mit *n*-Butyllithium nicht nur α,α -Dilithiumverbindungen **28** entstehen können, wurde in systematischen Untersuchungen durch Reaktionen und NMR-Spektroskopie erstmals von *Gais* et al. gezeigt^[70]. Aus Phenyl-



sulfonen werden nämlich auch α,α -Dilithiosulfone **29** gebildet. Außerdem beobachtet man die Umwandlung **29** → **28**. So entsteht aus dem primär gebildeten α,α -„Dianion“ **29a** erst beim Erwärmen das α,α -„Dianion“ **28a**^[70a]. Bei **29b** und **28b** liegen die Verhältnisse ähnlich^[70c]. Das α,α -„Dianion“ **29c** tritt dagegen nicht auf; man beobachtet nur das α,α -Isomer **28c**^[70b]. Bei **29d** und **29e** kann es nicht zur Bildung der α,α -Verbindungen kommen^[70c].

Bemerkenswert ist die NMR-spektroskopische Ähnlichkeit der α -C-Atome der α,α -Dilithiumverbindungen **29a**, **29d** und **29e** mit den α -C-Atomen in den entsprechenden α -Monolithiosulfonen. Wie die Röntgenstrukturuntersuchungen an den Monolithiosulfonen **16–22** gezeigt haben, ist das Li-Atom an die Sulfonyl-O-Atome, jedoch nicht an das α -C-Atom gebunden. Die gleiche Situation fanden *Boche* et al.^[71] auch bei der als etherkoordinierende Dimer kristallisierenden α,α -Dilithiumverbindung **29e** (Abb. 3).

In Abbildung 3 erkennt man zunächst den für Monolithiosulfone charakteristischen (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Achtring. Die C_α-S-Bindung ist auf 163.7 pm verkürzt, für das freie Elektronenpaar am α -C-Atom läßt sich eine (um ca. 18.5° verdrehte) *gauche*-Stellung zu den Sulfonyl-O-Atomen ermitteln, und das α -C-Atom ist leicht pyramidal koordiniert.

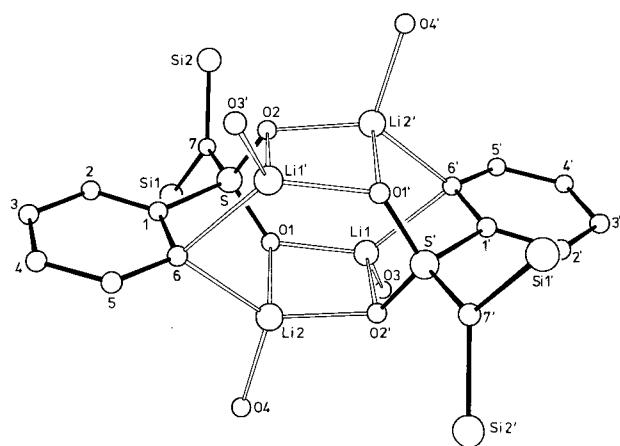


Abb. 3. Struktur von (29e)₂·4Et₂O im Kristall [71].

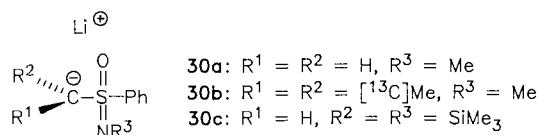
Zugleich ist **29e** eine durch eine RSO₂-Gruppe komplexstabilisierte *ortho*-Lithiumverbindung. Eine solche Struktur war bislang unbekannt^[72]. Jedes Li-Atom ist an ein anionisches Phenyl-C-Atom und ein Sulfon-O-Atom gebunden, wobei ein für die Komplexierung günstiger (C-C-S-O-Li)-Fünfring entsteht. Eine weitere Koordinationsstelle am Li-Atom besetzt ein O-Atom der Sulfongruppe des zweiten „Moleküls“; somit bleibt eine vierte Koordinationsstelle für das O-Atom eines Ethermoleküls übrig.

Von großer präparativer Bedeutung sind neuerdings regio- (wie auch stereo-)kontrollierte Umsetzungen mit Organolithiumverbindungen, z. B. die *ortho*-Lithierung oder andere Reaktionen, bei denen eine durch Komplexierung verursachte räumliche Nähe eine Rolle spielt („Complex Induced Proximity Effects“)^[73]. RSO₂-Substituenten gehören dabei zu den stark dirigierenden Gruppen^[73b].

Über Röntgenstruktur- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer α,α -Dilithiumverbindung, und zwar an Dilithiotrimethyl(phenylsulfonylmethyl)silan **28c**, wurde jüngst von *Gais, Günther, Lindner et al.* berichtet^[74]. Die Struktur von **28c** im Kristall weicht in mehrfacher Hinsicht von den Strukturen der Monolithiumverbindungen **16–22** und **27** sowie der Struktur der α,σ -Dilithiumverbindung **29e** ab. So sind sechs „Dianionen“ zu $(28c)_6 \cdot Li_2O \cdot 10THF$ aggregiert. Vor allem aber findet man drei verschiedene dianionische α -C-Atome, die an wenigstens zwei Li-Atome gebunden sind: Die zweifach negative Ladung am α -C-Atom muß offensichtlich auch durch Li-C-Bindungen stabilisiert werden! (Ähnliches beobachtet man beim Dilithioacetonitril **84**, siehe Abschnitt 10.2.) Ohne Li₂O kristallisiert **28c** als $(28c)_4 \cdot 7THF$, dessen Struktur ebenfalls aufgeklärt wurde. Wegen seiner Löslichkeit in THF wurden mit $(28c)_4 \cdot 7THF$ ¹H-, ¹³C und ⁶Li-NMR-Experimente ausgeführt. Es ließ sich zeigen, daß auch in Lösung ein C-Atom mit zwei verschiedenen Li-Atomen verbunden ist.

3. Lithiumverbindungen von Sulfoximiden

Es sind weit weniger Strukturuntersuchungen an Lithiumverbindungen von Sulfoximiden (z. B. **30**) bekannt als solche an den verwandten Lithiosulfonen, obwohl die ersten wegen des Chiralitätszentrums am Schwefel für asymmetrische Synthesen von Interesse sind^[75]. Erste Ergebnisse zur Struktur entstammen einer ¹³C-NMR-spektro-



skopischen Arbeit von *Chassaing und Marquet*^[30a], die aus den ¹J_{CH}-Kopplungskonstanten von **30a** in THF schlossen, daß das α -C-Atom wie im entsprechenden α -Sulfonyl-„Carbanion“ pyramidal koordiniert ist. Aciditätsmessungen an Sulfoximiden von *Bordwell et al.*^[28, 31] sind in Tabelle 4 (siehe Abschnitt 2.1) mit den dort ausführlich diskutierten Aciditätsmessungen an Sulfonen zusammengefaßt. Wie im folgenden noch gezeigt werden wird, kann man davon ausgehen, daß eine RS(O)(NSO₂R)⁻ wie eine RSO₂-Gruppe eine negative Ladung durch n_C- σ_{SC}^* -Wechselwirkung stabilisiert. Wie die Daten in Tabelle 4 und die daraus gezogenen Schlüsse mit diesem Sachverhalt in Einklang zu bringen sind, bleibt bei der Sulfonimidoyl- und der Sulfonylgruppe offen.

Detailliertere Informationen zur Struktur liefert eine Röntgenstrukturuntersuchung der Sulfonimidoyl-Verbindung ((S)-**30a**)₄·2TMEDA, die von *Gais et al.* publiziert wurde (Abb. 4)^[76]. **30a** kristallisiert im Gegensatz zu den in

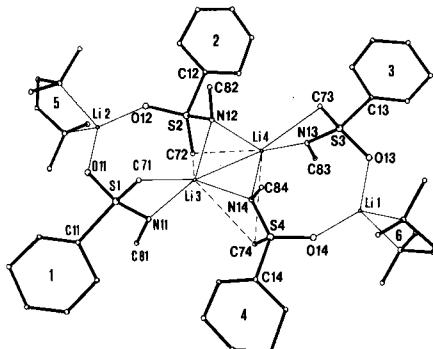
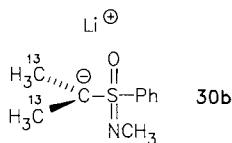


Abb. 4. Struktur von ((S)-30a)₄·2TMEDA im Kristall [76].

Abschnitt 2.1 aufgeführten α -Sulfonyl-„Carbanionen“ nicht als Dimer, sondern als Tetramer. Je zwei Li-Atome und (S)-(N-Methyl-S-phenylsulfonyimidoyl)methanid-Gruppen sind unterschiedlich koordiniert: Die Koordination von Li1 und Li2 jeweils an TMEDA und die O-Atome von zwei verschiedenen „Carbanionen“ (O13 und O14 bzw. O11 und O12) entspricht der bei α -Sulfonyl-„Carbanionen“ gefundenen. Die beiden anderen Li-Atome (Li3 und Li4), die lediglich 278(5) pm voneinander entfernt sind, werden dagegen durch jeweils drei N-Atome der Sulfoximid-Gruppen (N11, N12, N14 bzw. N12, N13, N14) und ein „anionisches“ C-Atom (C71 bzw. C73) koordiniert (Mittelwert Li-C 249(5) pm). Die Li-C-Bindung bei ((S)-**30a**)₄·2TMEDA unterscheidet diese Struktur somit wesentlich von den Strukturen der α -Sulfonyl-„Carbanionen“ **16–22**, bei denen ja nur Li-O-Bindungen beobachtet wurden!

Auch für die beiden anderen „anionischen“ C-Atome (C72 und C74) machen die Autoren jeweils zu Li3 und Li4 einen Kontakt (Mittelwert Li-C 323(4) pm) aus. Dieser Abstand ist allerdings so groß, daß man von einer Bindung nicht mehr sprechen kann. Die S-C_{Methylen}-Abstände (Mittelwert 164(2) pm) sind gegenüber den S-C-Abständen in S-Methylsulfoximiden (Mittelwert aus neun Verbindungen

174 pm) verkürzt, jedoch nicht im selben Maß wie bei α -Sulfonyl-„Carbanionen“ (siehe Abschnitt 2.1). Da die Lagen der H-Atome am „anionischen“ C-Atom nicht bestimmt werden konnten, ist keine Aussage zur Konfiguration an diesem C-Atom und zur Konformation um die C-S-Achse möglich.



Die ^{13}C -markierte Verbindung **30b** wurde in Lösung ($[\text{D}_8]\text{THF}$) untersucht. Dabei beobachtete man eine Diastereotopomerisierung der beiden H_3^{13}C -Gruppen, die entweder durch Rotation um die C-S-Bindung bei planar oder durch Rotation und Inversion bei pyramidal koordiniertem „anionischem“ C-Atom verursacht wird. Der $\Delta G_{-70^\circ\text{C}}^{\neq}$ -Wert der Topomerisierung beträgt 9.2 ± 0.2 kcal mol^{-1} . Es ließ sich jedoch nicht entscheiden, welcher Mechanismus hinter dieser Topomerisierung steckt. Von präparativer Bedeutung ist, daß α -Sulfonyimidoyl-„Carbanionen“ vom Typ **30** mit $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ selbst bei -70°C nicht konfigurationsstabil sind. Interessanterweise wurde eine asymmetrische Eliminierung, bei der 1-Alkenylsulfoximide mit hoher Induktion synthetisiert werden konnten, mit dieser Konfigurationslabilität erklärt^[77].

30c ließ sich ohne Donor-Liganden kristallisieren, und zwar als Tetramer $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ^[78]. In Abbildung 5 sind dessen Struktur im Kristall und eine Partialstruktur mit Numerierung zu sehen. $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ist aus zwei *R,R*- und zwei *S,S*-Diastereomeren von **30c** zusammengesetzt, und als Zentrum liegt ein Li_4O_4 -Würfel vor. Jedes Li-Atom ist pentakoordiniert durch die O- und C(!)-Atome eines ersten, die N- und O-Atome eines zweiten und das O-Atom eines dritten Sulfonyimidoyl-Anions. Pro Tetramer sind zwei Cyclohexan-Moleküle, die vom Lösungsmittel stammen, mitkristallisiert. $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ ist in Kohlenwasserstoffen leicht löslich, was sicherlich damit zusammenhängt, daß der polare Kern des Tetramers mit den Li- und den C-, N- und O-Atomen durch die acht Trimethylsilyl- und die vier Phenylgruppen gut abgeschirmt ist. Die Konfiguration an C1 ist besonders interessant: C1 ragt 17 pm aus der Ebene seiner Substituenten S, Si1 und H1 heraus; diese deutliche Pyramidalisierung ist in Einklang mit den Ergebnissen der genannten ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an α -Sulfonyimidoyl-„Carbanionen“^[30]. Die Konformation um die C1-S-Bindung ist so, daß die S-C2-Bindung ungefähr *anti* zur 243.08 pm langen C1-Li^{**}-Bindung steht. Die C1-S-Bindung ist – wie bei $((S)-\text{30a})_4 \cdot 2\text{TMEDA}$ – gegenüber der im Sulfoximid verkürzt, hier auf 163.7(4) pm.

Die beobachteten Konfigurationen und Konformationen sollten sich somit über eine ähnliche Stabilisierung durch $n_{\text{C}} \sigma_{\text{S,C}}^*$ -Wechselwirkung wie bei α -Sulfonyl-„Carbanionen“ erklären lassen^[41,43]. Im Gegensatz zu letzteren zeigen die α -Sulfonyimidoyl-„Anionen“ jedoch auch eine Bindung der Li-Atome an die „anionischen“ C-Atome. Dies könnte folgende Gründe haben: Die Sulfonyimidoylgruppe ist ein schwächerer Acceptor als die Sulfonylgruppe, und die O-Atome in α -Sulfonyl-„Carbanionen“ sind

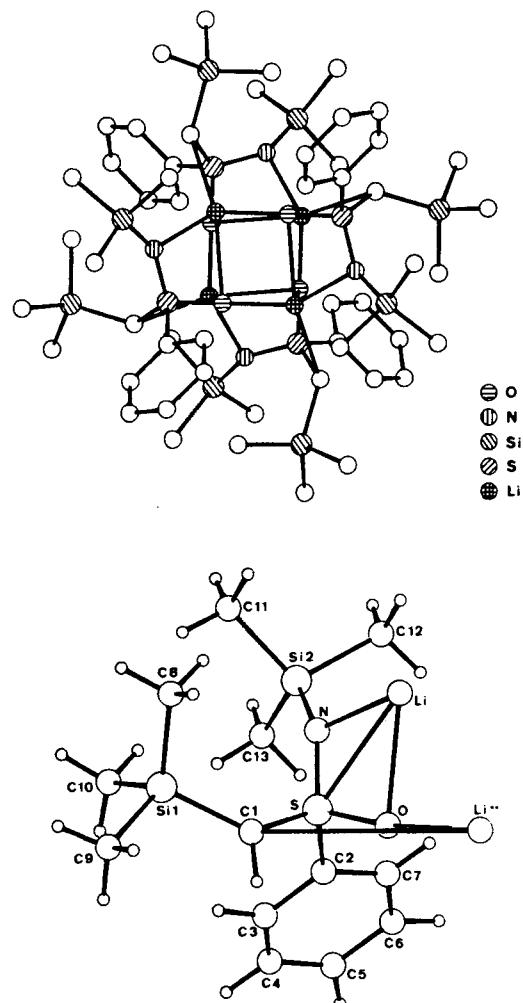


Abb. 5. Oben: Struktur von $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ im Kristall; unten: Partialstruktur von $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ mit Numerierung [78].

bessere Donoren als die O- und N-Atome in α -Sulfonyimidoyl-„Carbanionen“.

Bei der NMR-Spektroskopie von $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ in $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ stellt man fest, daß die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante des α -C-Atoms 5 Hz größer als im entsprechenden nichtlithiierten Sulfoximid ist. Das spricht für eine Hybridisierung dieses C-Atoms in **30c** zwischen sp^3 und sp^2 auch in Lösung, was mit der Struktur von $(\text{30c})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}$ im Kristall wie auch mit früheren NMR-spektroskopischen Untersuchungen übereinstimmt^[30]. Im besser solvatisierenden THF ist Δ^1J_{CH} mit 15.0 Hz wesentlich größer. Dies ist auf die Bildung eines anderen, THF-solvatisierten Aggregats zurückzuführen, in dem das „anionische“ C-Atom wohl annähernd planar koordiniert und vielleicht ohne Kontakt zum Li-Atom ist.

Im Gegensatz zu den Lithiosulfonen ist bei den Lithiosulfoximiden, wie man sieht, noch einiges an Arbeit zu tun, um deren Strukturen besser verstehen zu können, ganz zu schweigen vom Verständnis der Umsetzungen, die mit chiraler Induktion verbunden sind.

4. Lithiumverbindungen von Sulfoxiden

α -Sulfinyl-„Carbanionen“ $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{S}(\text{O}))\text{R}^3\text{M}$ haben sich in den letzten Jahren wegen der chiralen $\text{R}^3\text{S}(\text{O})$ -Gruppe

als wichtige Synthesebausteine erwiesen, wie eine Vielzahl von Arbeiten zeigt^[79, 80]. Fast alle diese Publikationen befassen sich auch mit den Strukturen der „ α “-Lithiosulfoxid-Reagentien. So lieferte die von *Wolfe, Buncel* et al. beim H/D-Austausch der diastereotopen Methylenprotonen in Benzylmethylsulfoxid (0.25 M NaOD in D₂O, 75°C) beobachtete Selektivität erste Hinweise zur α -Sulfinyl-„Carbanion“-Struktur^[81a, d]. Die mehrfach erhärtete und auf andere Sulfoxide übertragene Studie^[81b] konnte mit Hilfe von 3-21G*-Rechnungen von *Wolfe* et al. bestätigt werden^[81b, c]; die Quintessenz ist in Abbildung 6 zusammengefaßt.

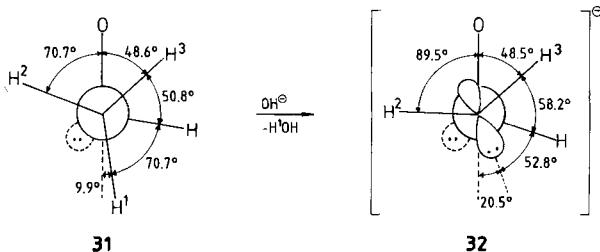


Abb. 6. Newman-Projektionen der energetisch günstigsten Konformationen von H₃C-S(O)H 31 und seinem durch Reaktion mit OH[⊖] gebildeten Anion H₂C-S(O)H 32 [81b, c].

Aus dem Sulfoxid H₃C-S(O)H 31 wird das zur S-O-Bindung nahezu antiperiplanar ausgerichtete Proton H¹ abgespalten, weil das dabei entstehende α -Sulfinyl-„Carbanion“ der optimalen Struktur von H₂C-S(O)H 32 am nächsten kommt. Die Konformation um die C-S-Achse in 32 – das freie Elektronenpaar am α -C-Atom ist 20.5° aus der antiperiplanaren Position zur S-O-Bindung herausgedreht – stellt einen Kompromiß aus der Maximierung der n_C-σ_{S-O}*- und n_C-σ_{S-H}*-Stabilisierungen sowie der Minimierung der „lone pair“-Abstoßung dar^[81d]. Das „anionische“ C-Atom ist pyramidal koordiniert, wobei die Substituenten (H² und H³) zum O-Atom hingebogen sind. Ein Gegenion wurde in diese Rechnungen nicht mit einbezogen.

Weitere Hinweise zur Struktur von α -Sulfinyl-„Carbanionen“, insbesondere zur Position des „Gegenions“ (meistens „Li⁺“), wurden aus Umsetzungen mit Elektrophilen abgeleitet^[32, 79a, 82–86]. So reagieren die Sauerstoff enthaltenden Elektrophile H₂O, D₂O, CO₂, RCHO, R₂CO und (CH₃O)₃PO mit „ α “-Lithiosulfoxiden in THF unter Retention, CH₃I jedoch unter Inversion (neuerdings beobachtete man allerdings eine Abweichung von der Inversion mit CH₃I^[87]). *Biellmann* et al.^[83], *Durst* et al.^[84] sowie *Chassaing, Marquet* et al.^[85] zogen daraus den Schluß, daß das Li-Atom im „ α “-Lithiosulfoxid an das Sulfoxid-O- und das α -C-Atom gebunden sei und die Stereoselektivität mit der Fähigkeit des Elektrophils zur Komplexierung mit dem Li-Atom zusammenhängt (Abb. 7). Auch das zur Bildung des „ α “-Lithiosulfoxids benötigte nBuLi in THF wird durch Komplexierung des Li-Atoms mit dem Sulfoxid-O-Atom an das Sulfoxid herangeführt^[87].

Umfassende IR-, Raman- und ¹³C-NMR-spektroskopische Studien zur Struktur von Lithiosulfoxiden wurden von *Chassaing, Marquet* et al. publiziert^[29, 30, 32]. So wurde aus C,H-Kopplungskonstanten in 33, 34 und 35 gefolgt, daß die α -C-Atome in den Benzyl-„Anionen“ 33 und 34 eher planar koordiniert sind, während das α -C-Atom in 35

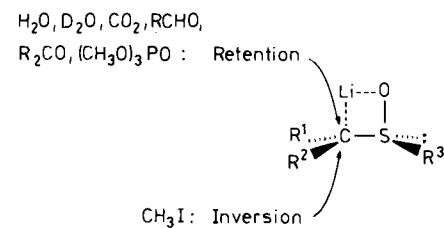


Abb. 7. „Ionenpaarstruktur“-Modell von „ α “-Lithiosulfoxiden und Diastereoseitendifferenzierung [83–85].

„zwischen sp² und sp³“ hybridisiert sei (Tabelle 5). „ α “-Lithiothiacyclohexan-1-oxide sollten laut einer ähnlichen Untersuchung am α -C-Atom planar koordiniert sein^[90].

Tabelle 5. C,H-Kopplungskonstanten für das α -C-Atom von 33, 34 und 35 [29, 30, 32].

	¹ J(C,H)	¹ J(C,H, „Anion“ – Sulfoxid)
CH ₃ SOCHPhLi 33	160	+20
tBuSOCHPhLi 34	161	+23
tBuSOCH ₂ Li 35	147.5	+10

Schließlich zeigte die Topomerisierung der α -H-Atome in 36a–c (Tabelle 6), daß diese Verbindungen nur bei tiefen Temperaturen konfigurationsstabil sind und daß das Gegenion die Geschwindigkeit der Topomerisierung mitbestimmt.

Tabelle 6. Koaleszenztemperatur der Signale der beiden H-Atome an C_α sowie ΔG^{\ddagger} -Werte dieser Topomerisierung in 36a–c [32].

	T _{Koal.} [°C]	ΔG^{\ddagger} (T _{Koal.}) [kcal mol ⁻¹]
PhSOCH ₂ Li 36a	-5	13.6
PhSOCH ₂ K 36b	-47.5	10.7
PhSOCH ₂ K + [2.2.2]Cryptand 36c	-66	10.7

Die Kraftkonstanten aus den Schwingungsspektren weisen auf eine Verkürzung der C-S- und eine Verlängerung der S-O-Bindung hin^[32]. Aus dem Auftreten von C-Li- und O-Li-Schwingungen wurde auf eine Chelat-Struktur wie in Abbildung 7 geschlossen^[32]. *Seebach* et al. hingegen wiesen aufgrund von ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Fluor(phenylsulfinyl)methylolithium darauf hin, daß das Li-Atom auch nur an das Sulfinyl-O-Atom gebunden sein könnte^[91].

Die erste Kristallstrukturanalyse eines α -Sulfinyl-„Carbanions“, des über einen Li-O-Li-O-Vierring verknüpften Dimers (38b)₂·2TMEDA, wurde von *Boche* et al. publiziert (Abb. 8)^[92]. Das Diastereomer (38b)₂·2TMEDA entsteht aus einem ca. 1:1-Gemisch der beiden diastereomeren (α -Methylbenzyl)sulfoxide 37a, b mit nBuLi in Ether/TMEDA. Die beiden Phenylringe an C(1) und S stehen trans zueinander (Torsionswinkel C(2)-C(1)-S-C(9) 152(1)^o). Da die Protonierung von in Ether gelöstem 38 nur zu 37b führt und die Protonierung von α -Sulfinyl-„Carbanionen“ stereoselektiv verläuft (siehe oben), liegt auch in Ether wohl nur das eine, im Kristall gefundene Diastereomer 38b vor. Die Stereoselektivität der Deprotonierung von Sulfoxiden mit nBuLi in etherischen Lösungsmitteln hätte auch die Bildung des isomeren Lithiosulf-

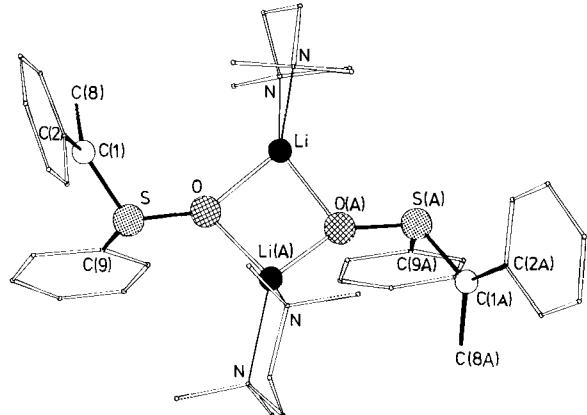
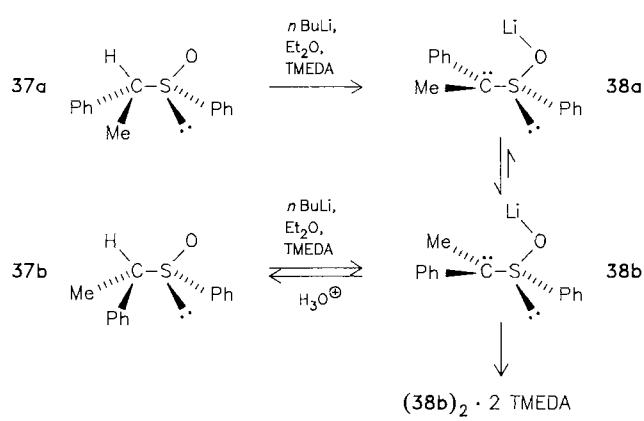


Abb. 8. Struktur des Dimers $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ im Kristall [92].

oxids **38a** erwarten lassen. Die Topomerisierungsdaten aus Tabelle 6 legen jedoch nahe, daß gelöstes **38a** bei Raumtemperatur rasch in das offensichtlich thermodynamisch stabilere **38b** umgewandelt wird.

Der Abstand C(1)-S ist mit 163(1) pm deutlich kleiner, der Abstand S-O mit 158(1) pm etwas größer als die entsprechenden Abstände in Sulfoxiden (Dimethylsulfoxid 180 bzw. 147 pm)^[93] – eine Quantifizierung der Daten aus den Schwingungsspektren^[32]. Da der Torsionswinkel C(1)-S-O-Li 12(2)° beträgt, liegt das Li-Atom nicht exakt in der Ebene C(1),S,O. Der C(1)-Li-Abstand ist außerordentlich groß (400(3) pm), so daß von einer C-Li-Bindung nicht mehr gesprochen werden kann (C-Li-Bindungen sind kürzer als ca. 250 pm)^[11]. Dies unterscheidet die bei $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ gefundene Bindungssituation des Gegenions von der vermuteten (siehe Abb. 7). Welche Bedeutung hierbei den TMEDA-Liganden zukommt, läßt sich nicht sagen, da derzeit keine weitere Struktur eines Lithiosulfoxids im Kristall bekannt ist^[164]. – Zumindest $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ ist also kein α -Lithiosulfoxid!

Besondere Beachtung verdienen die Konfiguration am anionischen Atom C1 und die Konformation entlang der C1-S-Achse von $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ (Abb. 9). Wie man



Abb. 9. Konfiguration an C1 und Konformation entlang C1-S in $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ [92].

sieht, ist C1 nicht planar koordiniert, sondern ragt 12(1) pm aus der Ebene S-C2-C8 heraus; die Substituenten an C1 sind zum O-(und somit auch zum Li-)Atom *hingebogen*. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen hatten eher ein planar koordiniertes benzylisches α -C-Atom erwartet lassen (siehe Tabelle 5). Das freie Elektronenpaar an C1 ist ca. 16° aus der antiperiplanaren Lage zur S-O-Bindung so weggedreht, daß es zu einer Verringerung der Abstoßung der beiden freien Elektronenpaare kommt. Berücksichtigt man, daß das benzylische C1-Atom in $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ abgeflachter koordiniert sein und eine geringere Ladung tragen sollte als das nichtbenzylische α -C-Atom des Rechenmodells $\text{H}_2\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{S}(\text{O})\text{H}$ **32** (siehe Abb. 6), dann ist die Übereinstimmung zwischen berechneter^[81b,c] und im Kristall gefundener Struktur des α -Sulfinyl-Anion-Teils erstaunlich gut, zumal in den Rechnungen auf das Li^+ -Ion verzichtet wurde. Möglicherweise liefert die Struktur von $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ sogar eine Erklärung dafür, weshalb in den Rechnungen auf das Gegenion verzichtet werden konnte: Da im Kristall von $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ eine C-Li-Bindung fehlt, werden die Konfiguration am α -C-Atom und die Konformation um C_a-S durch das Gegenion wohl kaum wesentlich beeinflußt.

Es wäre vermessens, anhand von nur einer Festkörperstrukturanalyse eines α -Sulfinyl-„Carbanions“ die Strukturmerkmale der ganzen Verbindungsklasse in den verschiedensten Medien (eine Molekulargewichtsbestimmung steht noch aus) wie auch die beobachteten Diastereoseiten-differenzierungen und Diastereoselektivitäten bei Umsetzungen mit Elektrophilen erklären zu wollen, zumal sie nicht sehr ausgeprägt sind und auf Ausnahmen schon hingewiesen wurde^[87]. Dennoch ergeben sich einige Einblicke, auf die im folgenden – mit aller Zurückhaltung – eingegangen werden soll.

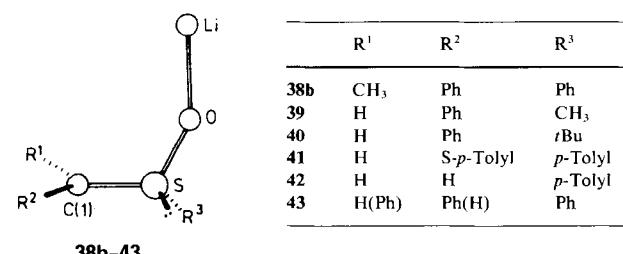


Abb. 10. Bindungsverhältnisse an C(1),S,O und Li in $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ [92] sowie Extrapolation auf diejenigen in **39-43**.

1. Abbildung 10 ist zunächst zu entnehmen, daß die in vielen Fällen gefundene Diastereositendifferenzierung, die zum „Ionenpaarstruktur“-Modell (Abb. 7) geführt hatte, auch mit der Struktur von $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ im Kristall in Einklang ist. So besteht für Elektrophile mit O-Atomen die Möglichkeit zur Komplexierung mit dem Li-Atom und somit zur Reaktion von dieser Seite.
2. Geht man davon aus, daß sich im Lithio-benzylmethylsulfoxid **39** und im Lithio-benzyl-*tert*-butylsulfoxid **40** wie in **38b** die „großen“ Substituenten aus dem Wege gehen und diese Verbindungen vergleichbare Konfigurationen und Konformationen wie $(38b)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$

haben (Abb. 10), dann kann man den Befund von *Ohno* et al.^[80e, 87] folgendermaßen verstehen: Methyliodid nähert sich der Methylverbindung **39** wie üblich von der O und Li abgewandten Seite; dagegen ist bei der *tert*-Butylverbindung **40** die sterische Hinderung durch die *tert*-Butylgruppe so groß, daß CH_3I die sonst nicht übliche Seite mit der O-Li-Bindung bevorzugt^[164]. Dazu paßt auch, daß Lithiobenzylphenylsulfoxid mit CH_3I zum 1:1-Diastereomerengemisch **37a,b** reagiert: Mit $\text{R}^3 = \text{Ph}$ sind offensichtlich beide Seiten für einen Angriff gleich günstig^[92].

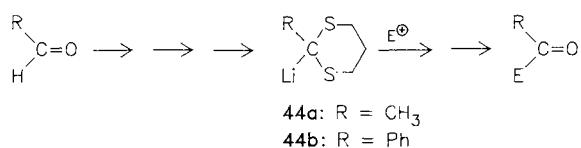
3. Wenn **41** die angenommene Struktur hat, wird die von *Gennari, Scolastico* et al.^[94] gefundene Diastereoselektivität bei der Umsetzung mit Benzaldehyd ebenfalls verständlich: der O \cdots Li-komplexierte Benzaldehyd nähert sich so, daß es mit der *p*-Tolyl-S-Gruppe zu minimaler Wechselwirkung kommt. Ebenso wird verständlich, daß **42**, das am anionischen C-Atom unsubstituiert ist, nicht diastereoselektiv reagiert^[95]; weshalb man bei der entsprechenden ZnCl_2 -Verbindung eine gewisse Selektivität findet, ist allerdings unklar^[96]. Daß bei der Addition von Benzaldehyd an **43** die Produkte auf verschiedene diastereomere Lithiosulfoxide hinweisen, könnte auf die experimentell belegte Reversibilität dieser Addition zurückzuführen sein^[97].

Fazit: Wie eine Schwalbe noch keinen Sommer macht, so kann man sich aus der Struktur *eines* Lithiosulfoxids im Kristall natürlich noch kein Gesamtbild dieser Verbindungsklasse machen. Daher sind wir auch noch sehr weit vom Verständnis der stereoselektiven Reaktivität von Lithiosulfoxiden mit Elektrophilen entfernt. Es ist jedoch befriedigend, daß die Struktur von $(\text{38b})_2 \cdot 2 \text{TMEDA}$ im großen und ganzen mit den Modellen übereinstimmt, die berechnet oder aus selektiven Umsetzungen und spektroskopischen Daten abgeleitet worden sind. Es bleibt abzuwarten, ob und wie Strukturuntersuchungen an weiteren Lithiosulfoxiden das jetzige Bild festigen und verfeinern werden^[164].

5. Lithiumverbindungen von 1,3-Dithianen und Thioethern

5.1. Lithiumverbindungen von 1,3-Dithianen

Lithiodithiane **44** waren als Umpolungsreagentien schon in der Frühphase des „Carbanion-Zeitalters“ weit verbreitet^[98].



Es überrascht daher nicht, daß *Amstutz, Dunitz, Seebach* et al. an 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian **44a**, das als $(\text{44a})_2 \cdot 2 \text{TMEDA}$ kristallisiert^[99], und an 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian **44b**, das als $\text{44b} \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ kristallisiert^[50], bereits zu Beginn der achtziger Jahre Röntgenstrukturuntersuchungen vorgenommen haben (Abb. 11).

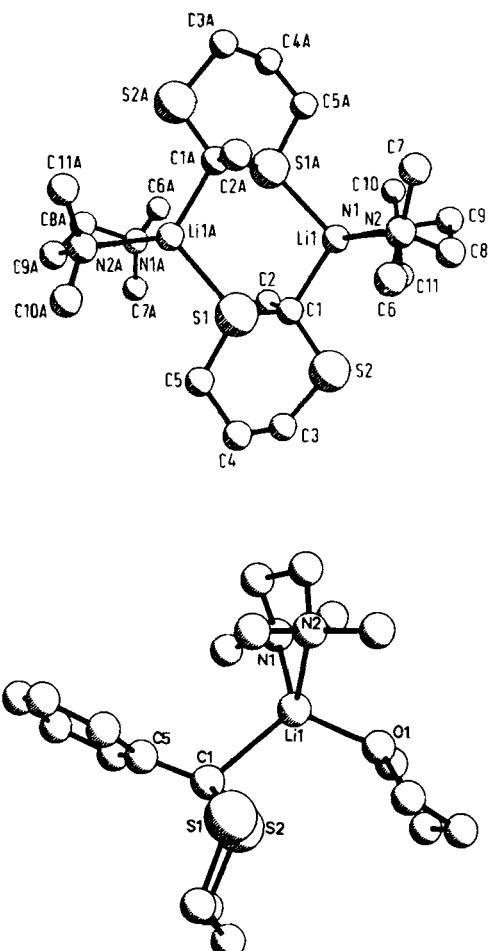


Abb. 11. Strukturen von $(\text{44a})_2 \cdot 2 \text{TMEDA}$ [99] (oben) und $\text{44b} \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ [50a] (unten) im Kristall.

$(\text{44a})_2 \cdot 2 \text{TMEDA}$ besteht aus drei *trans*-verknüpften Sechsringssesseln mit zwei Li-TMEDA-Fünfringen. Der Unterschied der Abstände C-Li und S-Li entspricht mit 33 pm in etwa der Differenz der Kovalenzradien von C und S (27 pm). Die Wechselwirkungen des Li-Atoms mit dem α -C-Atom des einen und dem S-Atom des anderen Dithianrings sind also vergleichbar. Ob sterische Faktoren die äquatoriale Position des Li-Atoms begünstigen oder elektronische, wie früher angenommen^[100], ist nicht ganz geklärt; zumindest ist die Methylgruppe der kleinste der drei Substituenten am Dithianring, der aus sterischen Gründen axial stehen sollte^[99]. Auch mit THF statt TMEDA liegt das Lithiodithian **44a** im Kristall als Dimer $(\text{44a})_2 \cdot 4 \text{THF}$ vor^[101]. Chemische Hinweise sprechen für ein temperaturabhängiges Monomer-Dimer-Gleichgewicht in THF-Lösung. Kryoskopisch ermittelte man, daß in THF bei tiefen Temperaturen hauptsächlich monomeres **44a** vorliegt. Interessanterweise ist zugesetztes TMEDA in THF nur wenig mit **44a** assoziiert, wie ebenfalls die Schmelzpunktbestimmung ergab^[101]. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte, daß **44a** bei tiefen Temperaturen überwiegend monomer ist^[102].

Im Gegensatz zu $(\text{44a})_2 \cdot 2 \text{TMEDA}$ liegt $\text{44b} \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ im Festkörper monomer vor: Außer durch das α -C-Atom wird das Li-Atom durch ein TMEDA- und ein THF-Molekül komplexiert. Die Phenylgruppe ist im unmetallierten Dithian äquatorial, in $\text{44b} \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ dagegen axial angeordnet, was auch Abfangversuche in Lö-

sung zeigten. Zugleich ist die Benzolringebene um 90° gedreht, wodurch die für die konjugative Stabilisierung der Ladung optimale Konformation erreicht wird. Dennoch ist das benzylierte α -C-Atom deutlich pyramidal koordiniert (Abb. 12).

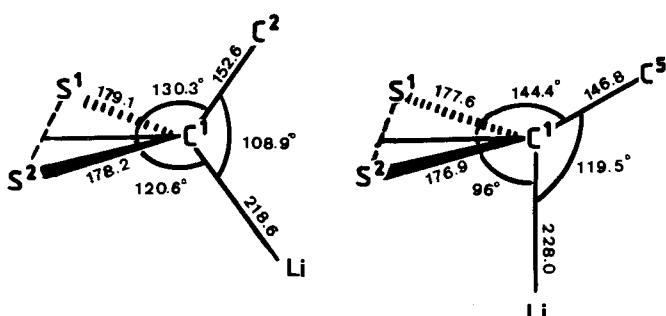


Abb. 12. Bindungslängen und Konfiguration an C1 in $(44a)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ (links) und $44b \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ [50a] (rechts).

Der Winkel zwischen der Winkelhalbierenden S1-C1-S2 und der Achse C1-C2 von 130.3° in $(44a)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ verändert sich auf „nur“ 144.4° in $44b \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ (hier mit der Achse C1-C5). Zusammen mit den Veränderungen der C-Li-Bindungslängen und der Winkel zwischen der Achse C1-Li und der Winkelhalbierenden (siehe Abb. 12) spricht dies zwar für einen Übergang in Richtung auf eine π -komplexartige Struktur^[49] bei $44b \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$, doch scheinen diese Veränderungen gering im Vergleich zu Reaktivitätsunterschieden und im Vergleich zur pK_s -Differenz von 8 Einheiten zwischen den entsprechenden Säuren^[50a]. Die ursprünglich^[50a] aus Deformationsdichteverteilungen gezogenen Schlüsse auf die Natur der C-Li-Bindungen in $(44a)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ und $44b \cdot \text{THF} \cdot \text{TMEDA}$ wurden in einer nachfolgenden Arbeit^[50b] korrigiert. Die Röntgenstrukturdaten lassen die Frage nach dem ionischen Charakter der C-Li-Bindung offen. Die Autoren schließen sich in diesem Punkt der Auffassung von Streitwieser et al.^[103] an: „Operational criteria to distinguish charge transfer from polarization effects are difficult to devise, particularly within the limitations of working with real compounds“.

5.2. Lithiumverbindungen von Thioethern

Bislang sind von folgenden α -Lithioethern Festkörperstrukturdaten bekannt geworden (Abb. 13): von (Phenylthio)methylolithium **45** als $(45)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ ^[50b], von (Methylthio)methylolithium **46** als $(46)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ ^[50b] sowie von (*E*)-1-(*tert*-Butylthio)-2-butenyllithium **47** als monomerem TMEDA-Komplex $47 \cdot \text{TMEDA}$ ^[104].

$(45)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ weist Ähnlichkeiten mit, aber auch Unterschiede zu dem ebenfalls über einen Sechsring dimerisierenden Lithiodithian $(44a)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ auf: So ist bei $(45)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ der Li-C-Abstand kürzer (213.0 gegenüber 218.6 pm), der Li-S-Abstand jedoch länger (255.4 gegenüber 251.9 pm) als bei $(44a)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$. Da die Phenylringe bei $(45)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ äquatorial stehen, ist jede S-Phenyl-Bindung antiperiplanar zur C-Li-Bindung angeordnet. Wenn dies auf einer Wechselwirkung wie beim anomeren Effekt beruht, in die das freie Elektronenpaar am Methylen-C-Atom und das $\sigma_{\text{C}(\text{Phenyl})}^*$ -Orbital involviert

sind, dann sollte der Abstand C_{Methylen}-S (175.9 pm) kürzer und der Abstand C_{Phenyl}-S (179.2 pm) länger sein als die entsprechenden Bindungen in $\text{CH}_3\text{-S-Aryl}$ -Molekülen. In der Tat liefert die Cambridge Structural Database^[51] Mittelwerte für diese Bindungen von 182.1 bzw. 176.8 pm, die der Erwartung entsprechen.

Eigenartigerweise dimerisiert (Methylthio)methylolithium **46** über einen Li-C-Li-C-Vierring zu $(46)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$. Eine Erklärung für den Unterschied zu $(45)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ ist nicht offensichtlich. Wahrscheinlich ist die Energiedifferenz zwischen Sechs- und Vierring-Dimer gering. Obwohl der Unterschied „ohne Zweifel bald mit semi-empirischen oder ab-initio-Rechnungen erklärt werden wird“^[50b], ist dies bislang noch nicht geschehen.

Der Vierring in $(46)_2 \cdot 2\text{TMEDA}$ ist entlang der Li-Li-Achse um 22° gefaltet. Jedes C-Atom im Ring ist fünffach koordiniert: an 2 H- und 2 Li-Atome sowie ein S-Atom. Die H-C-H- und die H-C-S-Bindungswinkel liegen alle nahe beim Tetraeder-Winkel (zwischen 103.3 und 109.2°), so daß das α -C-Atom als sp^3 -hybridisiert bezeichnet werden kann.

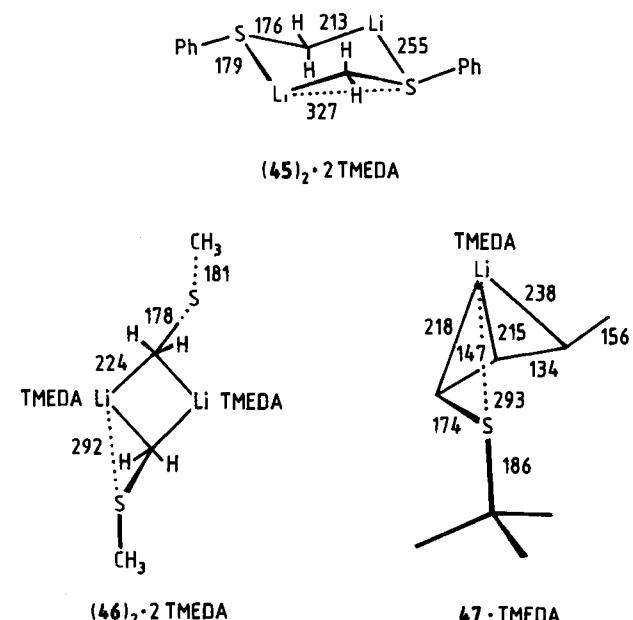


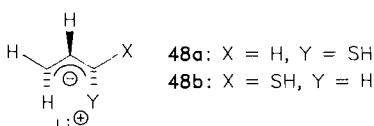
Abb. 13. Strukturen von Lithioethern im Kristall.

Der Struktur des lithiierten 2-Butenyl-*tert*-butylsulfides [**47** · TMEDA] kommt besondere Bedeutung zu, da Organometallverbindungen dieses Typs (d. h. auch solche mit anderen Heteroatomen als Schwefel) als heterosubstituierte Allylanionen wichtige Synthesebausteine sind^[105] und da Umsetzungen auf eine *cis*(*syn*)-Konfiguration des „ 6π -Elektronen-4Atome“-Systems schließen lassen^[106]. Eine Röntgenstrukturuntersuchung eines solchen „Anions“ war bis zur Analyse von **47** allerdings nicht bekannt geworden.

Folgende Strukturmerkmale sind charakteristisch: Das Li-Atom ist außer an die TMEDA-N-Atome auch an alle drei C-Atome des Allylteils gebunden (siehe Abb. 13). Eine Wechselwirkung zwischen Li und S scheint es nicht zu geben (Abstand Li-S 293 pm). Das S-Atom liegt in der Ebene der Allyl-C-Atome und nimmt die *cis*(*syn*)-Konfiguration ein, was den aus Abfangreaktionen gezogenen Schlüssen entspricht^[106]. Das Li-Atom liegt oberhalb und der *tert*-Bu-

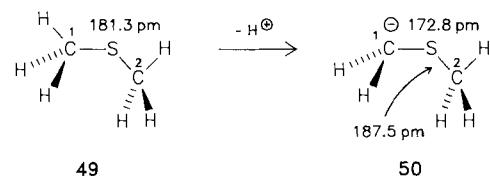
tylrest unterhalb der Ebene der Allyl-C-Atome. Die *t*Bu-S-Bindung ist außerordentlich lang: Mit 186 pm entspricht sie der längsten bisher bekannten. Ursache dieser Verlängerung sollte wiederum die schon bei **45** erwähnte $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung sein. Die Bindungslängen im Allylteil sind nicht wesentlich verschieden von denen in nichtlithierten Allylthioethern: C2-C3 134 (134) pm und C1-C2 147 (149) pm.

Kann man mit Hilfe dieser Struktur etwas über die α / γ -Selektivität bei Umsetzungen solcher Verbindungen mit Elektrophilen aussagen? Nimmt man **47**·TMEDA als Modell der reaktiven Spezies, dann kann das Li-Atom, weil es sich mehr oder minder in der Mitte über dem Allylteil befindet, für die α / γ -Selektivität nicht entscheidend sein. Vielmehr ist die Struktur damit in Einklang, daß alle möglichen Parameter wie Lösungsmittel, Gegenion, Komplexpartner, Temperatur, Elektrophil das Reaktionsgeschehen beeinflussen können^[105]. Eine solche Komplexität zu verstehen, liegt derzeit jenseits der Möglichkeiten der Chemiker.



Die Struktur von **47**·TMEDA wurde auch mit den berechneten Strukturen von *cis*(*syn*)-**48a** und *trans*(*anti*)-**48b** verglichen. Das *cis*(*syn*)-Isomer ist das stabilere, mit dem 3-21G-Basisatz um 6.8 kcal mol⁻¹ und mit 3-21+G||3-21G um 6.5 kcal mol⁻¹. Der C1-C2-C3-Li-Teil entspricht weitgehend dem für Allyllithium berechneten^[107] mit dem Allylteil als η^3 -Ligand und ionischer Bindung zum Li-Atom. Interessanterweise wird die Position des Li-Atoms durch die Position des S-Atoms in den beiden Isomeren nur unwesentlich beeinflußt, so daß eine kovalente Li-S-Bindung nicht vorliegen kann; elektrostatische Wechselwirkungen sind jedoch denkbar. Die Substituenten sind wie die H-Atome in Allyllithium aus der C1-C2-C3-Ebene gebogen^[107]: die inneren vom Li-Atom weg, die äußeren bleiben im wesentlichen in dieser Ebene, und H2 ist zum Li-Atom hingebogen. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Struktur von **47**·TMEDA im Kristall und der berechneten („gasförmigen“) Struktur von **48a** betrifft die höhere Asymmetrie der Umgebung des Li-Atoms in **47**·TMEDA: Im Festkörper beträgt der Unterschied zwischen C1-Li und C3-Li 20 pm, in der Rechnung macht er nur 10 pm aus. Auch die CC-Abstände unterscheiden sich deutlich: Während sie in **47**·TMEDA sehr verschieden sind (147 bzw. 134 pm), liegen sie bei **48a** nur 1.4 pm auseinander. Obwohl derzeit nicht klar ist, was diese Unterschiede verursacht, ist die „Reproduktion“ der Struktur im Kristall durch die Rechnungen insgesamt befriedigend und ermutigend.

Die Frage, wie eine RS-Gruppe eine benachbarte negative Ladung stabilisiert, wurde zunächst von *Wolfe* et al. studiert^[41, 108]. Rechnungen zeigen beim Übergang von Dimethylsulfid **49** zum Anion **50** eine Verkürzung der C1–S- und eine Verlängerung der S–C2-Bindung, was den experimentellen Daten in Lithiosulfiden (siehe oben) entspricht. Nach *Wolfe* spielt dabei die Beteiligung eines Schwefel-d-Orbitals eine wichtige Rolle. Einer erneuten



49

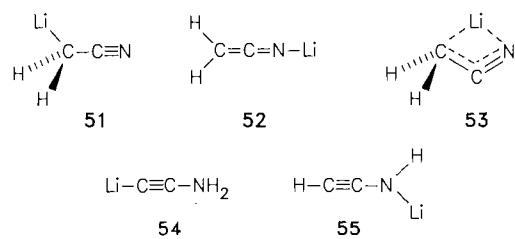
50

Untersuchung von *Schleyer, Houk* et al. zufolge^[109] sind d-Orbitale für die Ermittlung der Struktur, nicht jedoch der Energie von Bedeutung.

6. Lithiumverbindungen von Nitrilen

Zweifellos steht die Verwendung von cyanstabilisierten „Carbanionen“ in der Synthese^[110] in umgekehrtem Verhältnis zur Kenntnis ihrer Struktur. Erst seit kurzem weiß man über diese Verbindungen etwas besser Bescheid. So beschäftigt sich eine 1986 erschienene umfangreiche Arbeit von *Schleyer, Moffat* et al. mit Strukturberechnungen an monomeren, dimeren, tetrameren, solvatisierten und nichtsolvatisierten Lithium- (wie auch Natrium- und Magnesium-) Verbindungen dieses Typs; auch Anionen (ohne Gegenion) wurden berechnet^[111]. Auf einige der früheren experimentellen Ergebnisse, die in^[111] zusammengefaßt sind, wie auf einige berechnete Daten sei kurz eingegangen.

Metallierte monomere Nitrile können prinzipiell C-metalliert (**51**), *N*-metalliert (Ketenimin-Derivate **52**), überbrückt (**53**) und im Fall von Acetonitril auch als Acetylen-Derivate (**54** und **55**) vorkommen. Auf solche Alternativen schloß man zunächst aus IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen^[112], korrigierte diese Vorstellungen jedoch später zugunsten von Ionenpaar-Gleichgewichten^[113].



Neben diesen Strukturvarianten ist – wie immer bei Organometallverbindungen – die Aggregation zu berücksichtigen. So fanden *Das* und *Wilkie*^[114], daß LiCH₂CN in DMSO tetramer und LiCH(Ph)CN in DMSO sowie Dimethoxyethan dimer ist. In THF dagegen wurden von *Bauer* und *Seebach* zwischen –108 °C und Raumtemperatur dimeres LiCH₂CN und (bei –108 °C) monomeres LiCH(Ph)CN gefunden^[101b, 115].

Laut Rechnungen (MP2/6-31+G*//6-31+G*) hat das Anion CH₂CN[–] **56** kein planar koordiniertes α -C-Atom, doch ist die Inversionsbarriere mit 0.3 kcal mol⁻¹ minimal. Bemerkenswert ist, daß die CN-Bindung beim Übergang von CH₃CN zu CH₂CN[–] **56** nur unwesentlich länger wird. Von den lithiierten Monomeren ist das überbrückte **53** das stabilste, dann kommt das 9.7 kcal mol⁻¹ (MP2/6-31G*//6-31G*) oder 5.8 kcal mol⁻¹ (6-31G*//6-31G*) energiereichere Ketenimin-Derivat **52**. Auch hier sind die vergleichsweise kurzen CN-Bindungen auffallend. Tabelle 7

gibt signifikante Abstände für alle vier Verbindungen wieder.

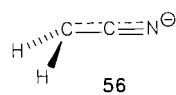
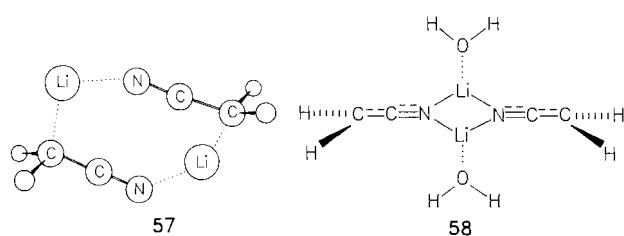


Tabelle 7. Berechnete Abstände [pm] in CH_3CN , **56**, **53** und **52** [11].

	CH_3CN [a]	56 [a]	53 [b]	52 [b]
CN	113.55	116.22	116.5	118.0
CC	146.87	139.27	139.8	133.0

[a] 6-31+G*//6-31+G*. [b] 3-21G//3-21G.

Schließlich regten die oben erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen zur Berechnung von Dimer-Strukturen an; dies mußte wegen der Molekülgröße mit MNDO geschehen. Mehrere Überlegungen^[111] führten zu dem Ergebnis, daß ohne Solvatation das Achtring-Dimer **57** am günstigsten sein müßte, während in etherischen Lösungsmitteln und im Kristall das di-solvatisierte Vierring-Dimer **58** (H_2O als bewährtes^[107b] Modell für etherische Lösungsmittel) vorliegen sollte.



Wie sieht die Realität aus? Die Struktur von α -Cyanbenzyllithium im Kristall (**59**)₂·2 TMEDA· C_6H_6 ^[116] lieferte eine erste Antwort (Abb. 14).

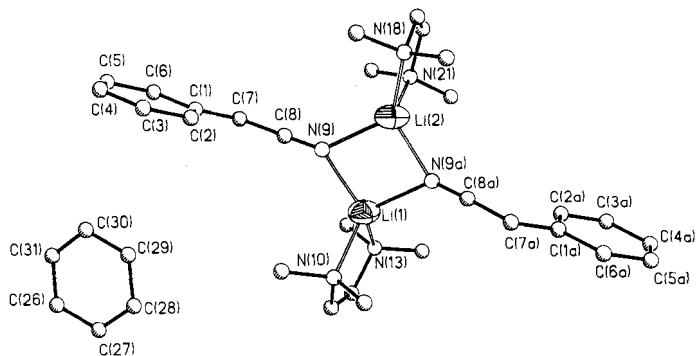
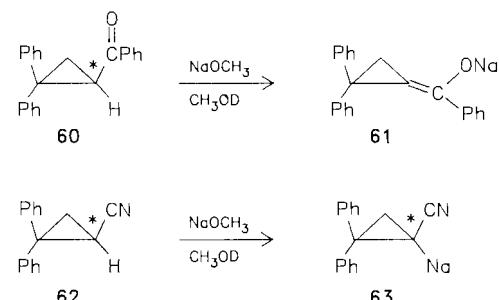


Abb. 14. Struktur von (**59**)₂·2 TMEDA· C_6H_6 im Kristall [116].

59 ist das erste Lithionitril, von dem es gelang, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Wesentlich war hierbei das mitkristallisierende Benzol (kürzester Abstand zur Li-Verbindung: 378 pm). Die im Kristall wie nach MNDO-Rechnungen^[117] vorliegende Struktur (dimeres **59**) dürfte nach Molekulargewichtsbestimmungen^[114, 115] auch die Struktur in Lösung bei Raumtemperatur sein. Daß **59** in THF bei -108°C aus *Entropie*-gründen als Monomer vorliegt^[101b, 115], deutet der geringe Unterschied der MNDO-Bildungsenthalpien zwischen dem Dimer (**59**)₂·4NH₃ und den beiden Monomeren 2[**59**·3NH₃] abzüglich 2NH₃ von $\Delta\Delta H_f \approx 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ an^[117]. Interessanterweise hat auch in **59** das Li-Atom kei-

nen Kontakt zum „anionischen“ α -C-Atom, so daß auch hier keine α -Lithiumverbindung vorliegt! Inwiefern hierfür die TMEDA-Liganden (mit)verantwortlich sind, läßt sich derzeit nicht abschließend sagen. Sie scheinen jedoch nicht wesentlich zu sein, wie die Struktur des Lithionitrils [**(83**)₂·2OEt₂]_∞ im Kristall zeigt, bei dem die Li-Atome nicht von TMEDA, sondern von Ether-O-Atomen komplexiert werden (siehe Abschnitt 10.1). Die Wasserstoffatome an C(7) und C(7a) von (**59**)₂·2 TMEDA·C₆H₆ konnten bei einer Meßtemperatur von -35°C lokalisiert werden. Dadurch ließ sich die Bindungswinkelsumme an C(7) (360°) und C(7a) (359.5°) ermitteln. Diese Atome sind somit planar koordiniert, was in Anbetracht ihres „Benzylanion“-Charakters und der nur 0.3 kcal mol⁻¹ betragenden Inversionsbarriere im Anion **56** plausibel ist.

Besonderes Interesse kommt den Bindungsverhältnissen in der nahezu linearen CCN-Einheit von **59** ($\alpha = 178.4(1.0)^\circ$) zu: Die Abstände C(7)-C(8) und C(8)-N(9) betragen 137.8(8) bzw. 117.9(8) pm (Mittelwerte). Die für **56** (116.22), **53** (116.5) und **52** (118.0 pm) berechneten CN-Abstände stimmen mit dem bei **59** gemessenen somit befriedigend überein. In nichtlithiierten Nitrilen wie Acetonitril (115.7 pm)^[118] ist der CN-Abstand nur unwesentlich kürzer; in vergleichbaren Keteniminen wie (Ph)₂C=C=N-C₆H₄-p-Br findet man dagegen kürzere CC- und vor allem deutlich längere CN-Abstände (133.0 bzw. 124.0 pm)^[119], was mit IR-spektroskopischen Befunden in Einklang ist^[116]. Damit ist die strukturelle Verwandtschaft des Lithium-„Keteniminats“ **59** mit normalen Keteniminen erheblich geringer als die eines Lithiumenolats mit einem Enolether, bei denen die Längen der C=C- und der C=O-Bindungen nahezu übereinstimmen^[120]. Die Ursache hierfür dürfte in der unterschiedlichen Stabilisierung der negativen Ladung liegen. Während eine Carbonylgruppe überwiegend mesomer wirksam ist, spielt bei der Nitrilgruppe auch der (induktive) Feldeffekt eine wesentliche Rolle. Der „Cyclopropyleffekt“ illustriert den Unterschied vortrefflich. So zeigt das vergleichsweise wenig acide (−)-(R)-(2,2-Diphenylcyclopropyl)phenylketon **60** beim H/D-Austausch (0.1 M NaOCH₃ in CH₃OD) einen k_R/k_A -Wert von 1^[121]. Geringere Acidität und vollständige Racemisierung erklären sich aus der zusätzlichen Spannung, die die planare Enolateinheit in **61** am Dreiring hervorruft.



Beim optisch aktiven Nitril **62** liefert das vergleichbare Experiment (1.0 M NaOCH₃ in CH₃OD) einen k_R/k_A -Wert von $1.2 \cdot 10^{-4}$, der einer 99.9proz. Retention des somit noch stark pyramidalen Cyclopropyl-„Anions“ **63** entspricht^[122, 123]. Einer Röntgenstrukturuntersuchung war es vorbehalten zu zeigen, daß eine Cyangruppe eine negative Ladung auch dann stabilisiert, wenn das anionische α -C-

Atom eine völlig tetraedrische Koordination aufweist: Abbildung 15 zeigt die Struktur von 1-Cyan-2,2-dimethylcyclopropyllithium **64**, das als $[64 \cdot \text{THF}]_\infty$ kristallisiert^[124].

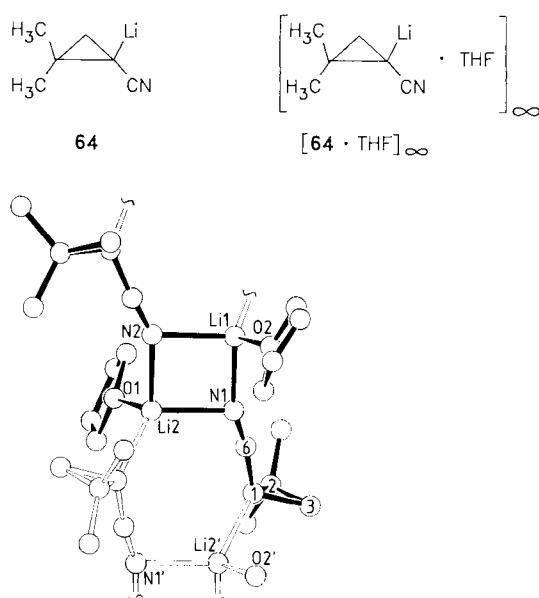


Abb. 15. Struktur von $[64 \cdot \text{THF}]_\infty$ im Kristall [124].

Zunächst fällt auf, daß jedes Li-Atom an die N-Atome von zwei Cyangruppen gebunden ist, so daß die auch bei **59** gefundene (und für **58** berechnete) (Li-N-Li-N)-Vierringverknüpfung entsteht. Die CN-Gruppe ist nun aber an ein tetraedrisch koordiniertes α -C-Atom gebunden: Sie ragt 57.6° aus der Dreiringebene heraus. Gleichzeitig besteht zwischen dem anionischen α -C-Atom und dem Li-Atom eine kurze (214.3 pm) Bindung. Diese Koordination, die zu einem echten α -Lithionitrit führt, sollte wie bei dem Cyclopropylsulfonyl-„Anion“ von $(27 \cdot \text{DME})_2 \cdot \text{DME}$ auf der hohen Elektronendichte im exocyclischen, „anionischen“ Dreiringorbital beruhen. Sie hat zur Folge, daß neben der (Li-N-Li-N)-Vierringverknüpfung die ebenfalls vorhergesagte (C-C-N-Li-C-C-N-Li)-Achtring-Aggregation (vgl. **57**) auftritt. Auch die C-Li-Achse ist stark (51.8°) aus der Dreiringebene herausgebogen. Die Bindungslängen C1-C6 (140.0 pm) und C6-N1 (117.8 pm) unterscheiden sich nicht sehr von denen in Cyclopropancarbonitrilen (z. B. Cyclopropan-1,1,2,2-tetracarbonitril: C-C 144.2 pm, C-N 115.0 pm)^[125]; dies und die Tatsache, daß sich die Cyangruppe deutlich außerhalb der Dreiringebene befindet, ist in Einklang mit der Wichtigkeit des (induktiven) Feldeffektes bei der Stabilisierung einer negativen Ladung durch diesen Acceptor-substituenten^[34].

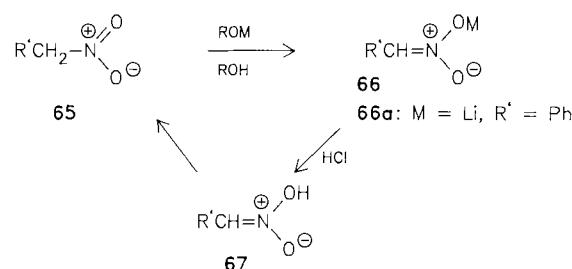
Bemerkenswert ist auch, daß die der Cyangruppe gegenüberliegende C2-C3-Bindung kürzer ist (147.3 pm) als die beiden angrenzenden Bindungen (C1-C2 150.0, C1-C3 152.2 pm). Eine solche Situation erwartet man bei acceptor-substituierten Cyclopropanen, wenn das Walsh-Orbital $3e'$ mit einem Acceptor- π^* -Orbital wechselwirken kann^[126, 127]. Demnach scheint dies selbst beim Cyancyclopropyl-„Anion“ **64** noch der Fall zu sein^[128].

Fazit: Obwohl erst zwei Festkörperstrukturuntersuchungen von lithiierten Nitrilen bekannt sind, ergeben diese zusammen mit den Untersuchungen in Lösung ein einheitliches Bild über die Art, wie Lithionitrile vorliegen und wie

eine Cyangruppe eine negative Ladung stabilisiert. Dabei kommt dem (induktiven) Feldeffekt große Bedeutung zu. Auf die Übereinstimmung von berechneten und röntgenographisch ermittelten Strukturen sei noch einmal besonders hingewiesen, da neben der richtigen CN-Bindungslänge auch die tetraedrische Koordination des Cyancyclopropyl-„Anions“^[129] und die Vier- und Achtring-Koordinationen sowohl theoretisch als auch experimentell gefunden wurden^[159, 165].

7. Lithiierte Nitroverbindungen

Zwar bestehen eigentlich keine Zweifel an der „Nitronat“-Struktur **66** von Nitro-„Carbanionen“^[34], doch fehlte bis vor kurzem eine Röntgenstrukturanalyse einer einfachen derartigen Verbindung. Dabei sind Nitronate^[130–132] wie auch ihre Protonierung über Nitronsäuren **67**^[133] zu den stabileren isomeren Nitroverbindungen **65** seit dem



letzten Jahrhundert bekannt. Auch über ihre Verwendung in der Synthese liegt umfangreiches Material vor^[134]. Besondere Bedeutung haben Nitroverbindungen und Nitronate bei Substitutionsreaktionen erlangt, die unter Elektronentransfer verlaufen^[135].

Die kinetische und die thermodynamische Acitität von Nitroverbindungen wurden intensiv untersucht, da Nitroverbindungen relativ zu ihrer hohen Acidität außergewöhnlich langsam deprotoniert werden^[136, 137]. Bemerkenswert ist auch, daß Nitroverbindungen in Lösungsmitteln mit Hydroxylgruppen wie Alkoholen und Wasser viel sicker sind als in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO. Ferner fällt die außerordentlich geringe Acidität von Nitrocyclopropan **68**^[138] im Vergleich zu **69** und **70** auf (Tabelle 8). Die generell höhere Acidität von Nitrover-

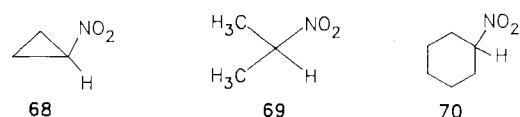


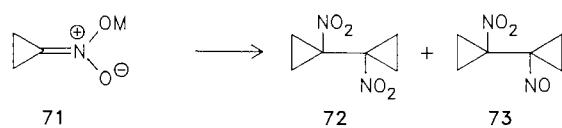
Tabelle 8. Gleichgewichtsaciditäten pK_a der Nitroverbindungen **68**, **69** und **70** in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1) und DMSO [137b].

	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1)	DMSO
68	>18	26.9 ± 0.2
69	8.85 ± 0.02	16.89 ± 0.05
70	10.07 ± 0.01	17.90 ± 0.05

bindungen in OH-haltigen Lösungsmitteln wird auf die Stabilisierung der Nitronate durch Wasserstoffbrücken zurückgeführt^[137a-c,e].

Die geringe Acidität des Cyclopropanerivates **68** spricht für die angenommene „Nitronat“-Struktur **71** des

„Anions“ mit einer exocyclischen CN-Doppelbindung am Dreiring, die zusätzliche Spannung verursacht^[137b]. Das mit den verschiedensten Basen hergestellte Nitronat 71 ließ sich aber mit keinem der vielen Elektrophile abfangen, die eingesetzt wurden^[67]. Vielmehr „dimerisiert“ es unter den Reaktionsbedingungen rasch zu 72 und 73^[67]. Für die Reaktivität von 71 sowie für seine Struktur werden deshalb mehrere Erklärungsmöglichkeiten diskutiert^[67, 139]. Bei Berechnungen der Acidität CH-acider Verbindungen fällt Nitrocyclopropan aus der Reihe^[140].



Kürzlich ermittelten Boche et al. die Struktur von α -Nitrobenzylolithium 66a im Kristall, das aus Phenylnitromethan 65a mit Lithiummethanolat in Ethanol hergestellt wird und mit Ethanol als polymeres Aggregat $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ kristallisiert (Abb. 16)^[141]. Jedes Li-Atom ist an drei O-Atome von drei Nitronat-Ionen sowie ein Ethanol-O-Atom ge-

chenden Bindungen in ungeladenen Nitroverbindungen. In 3-Nitro-1,2-diphenylcyclopropan findet man z. B. CN 151.8, NO 121.4 und 121.7 pm^[143]. Die C7-N8-Bindungslänge in $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ entspricht in etwa derjenigen im Silylnitronat 74 (130.2 pm)^[142]. Ob und wie sich dieser Befund auf das Cyclopropylnitronat 71 übertragen lässt, ist derzeit nicht klar^[67, 139], doch sollten die geringe Acidität des Nitrocyclopropan 68 und die hohe Reaktivität des Nitronats 71 damit zusammenhängen.

Das in den Kristall eingebaute Ethanol und seine Wasserstoffbrücken zu den Nitronat-O-Atomen (Abb. 16b) bestätigen die Erklärung, die für die höhere Acidität von Nitroverbindungen in OH-haltigen Lösungsmitteln gegeben wurde^[137]: Wie im Festkörper sollte das Nitronat auch in Lösung durch Wasserstoffbrücken stabilisiert werden.

Auch hinsichtlich der Protonierung von Nitronaten, die, wie eingangs erläutert, zu Nitronsäuren führt, könnte die Struktur von $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ als Modell für die Situation in Lösung dienen. Man mag versucht sein, die H-Brücken im Sinne des Korrelationsprinzips^[144] als Anfangsphase der Protonierung aufzufassen und die Struktur des Fragments aus (Phenylmethyl)nitronat und Ethanol als einen Punkt

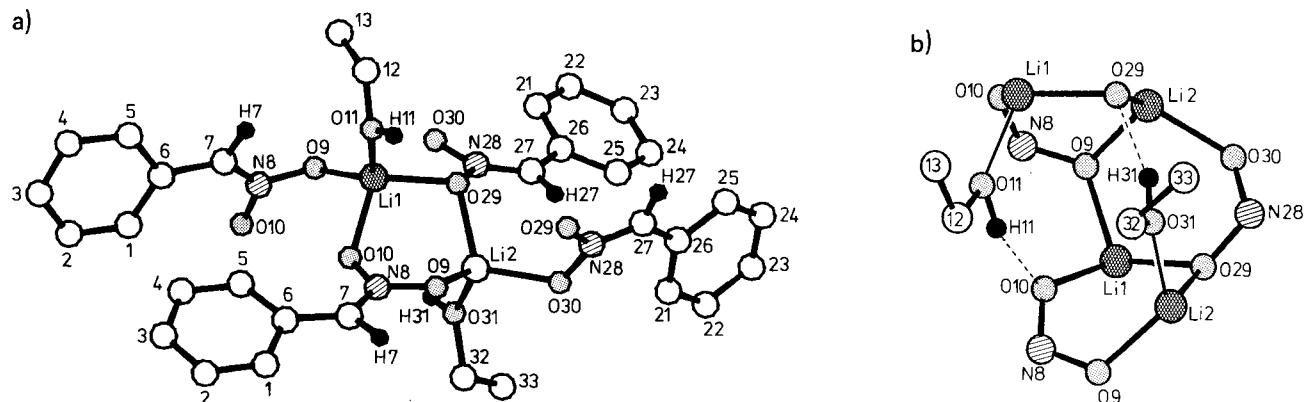
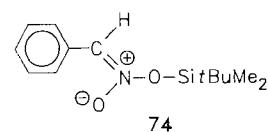


Abb. 16. a) Ausschnitt aus der Struktur von $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ im Kristall. b) Ausschnitt aus der Struktur von $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$, der die H-Brücken zeigt [141].

bunden. Dabei entstehen (Li-O-N-O-Li-O)-Sechsringe, die über gemeinsame Li- und O-Atome anelliert sind und eine unendliche, bandartige Struktur bilden, die zusätzlich durch H-Brücken stabilisiert wird. Eine α -Lithioverbindung liegt also wiederum nicht vor! Im Nitronat-Teil ist die beste Ebene durch C7,N8,O9,O10 um 15.2° gegen die durch C1-C6 verdreht. Diese Verdrillung und die deutliche Aufweitung der Bindungswinkel C1-C6-C7 (126.8(5)°), C6-C7-N8 (126.5(5)°) und C7-N8-O10 (124.7(5)°) über 120° hinaus sorgen für eine geringere van-der-Waals-Abstoßung zwischen H1 des Benzolringes (ganz links in Abbildung 16a) und O10 (Abstand 236 pm). Ähnliche Bindungswinkel wurden in 74 gefunden^[142].

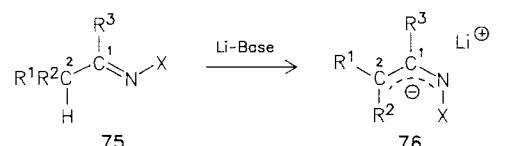


Die C7-N8-Bindung im Nitronat $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ ist deutlich kürzer (129 pm) und die N8-O9- und N8-O10-Bindungen (133 bzw. 130 pm) sind deutlich länger als die entspre-

auf dem Reaktionsweg zu betrachten^[145]. Strukturkorrelationen dieser Art gewinnen jedoch ihre Zuverlässigkeit erst aus der statistischen Auswertung einer größeren Anzahl von Strukturen mit vergleichbarem Fragment, so daß der Einzelbefund bei $[66a \cdot EtOH]_{\infty}$ durch weitere Beispiele erhärtet werden muß.

8. Lithiumverbindungen von Hydrazonen

Lithiohydrazone 76a gehören zur großen Gruppe der 1-Azaallyl-„Anionen“ 76 (Metalloenamine, Alkyldenamin-„Anionen“, Azaenolate).



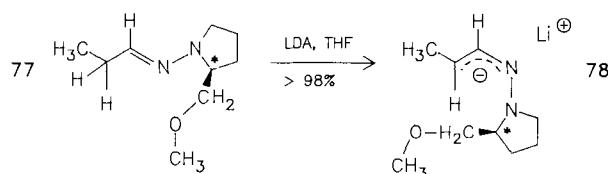
a: X = NR⁴R⁵; b: X = R; c: X = OH; d: X = OR

Sie lassen sich aus Hydrazonen 75a (wobei X auch ein N-Heterocyclus sein kann) durch Deprotonierung mit Li-

thiumbasen herstellen. Metallierte Alkylenamine **76b**, Oxime **76c** und Oximether **76d** werden auf analoge Weise aus **75b**, **75c** bzw. **75d** erhalten. Den 1-Azaallyl-„Anionen“ gemeinsam ist ihre große Bedeutung in der modernen organischen Synthese^[146]. Zahlreiche experimentelle^[146–148] und theoretische^[149] Untersuchungen zur Struktur der 1-Azaallyl-„Anionen“ **76** und zu ihren selektiven Umsetzungen mit Elektrophilen E-X wurden durch die praktisch vollständigen asymmetrischen Induktionen angeregt, die mit chiralen 1-Azaallylmetallreagentien in den vergangenen fünfzehn Jahren erzielt werden konnten^[146–148]. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über den Stand der Untersuchungen bei 1-Azaallyl-„Anionen“ bis 1987 wurde von *Collum* und *Kallman* publiziert^[150]. Aus Platzgründen beschränken wir uns hier, von gelegentlichen Hinweisen auf die allgemeine Situation bei 1-Azaallyl-„Anionen“ abgesehen, auf die Untersuchungen zur Struktur der Lithiumverbindungen von Hydrazonen **76a**, für die neueste Ergebnisse vorliegen.

Für Lithiohydrazone **76a** gibt es die verschiedensten Strukturmöglichkeiten. So kann eine Li- η^1 -N-Bindung bestehen, wobei das Li-Atom in der Ebene der Azaallylatome mit dem sp^2 -Orbital des N-Atoms oder senkrecht dazu mit seinem p-Orbital wechselwirken kann. Des weiteren sind η^1 -C²-, η^3 -C²C¹N- sowie η^4 -Bindungen mit dem Li-Atom denkbar; im letzten Fall ist das zweite N-Atom ebenfalls an das Li-Atom gebunden.

Was die 1-Azaallylatome C², C¹ und N anbelangt, so sind *E*- und *Z*-Konfiguration an C²C¹ und C¹N möglich. In einer systematischen Studie zur Stereochemie von Lithiohydrazonen **76a** mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie und Abfangreaktionen mit Elektrophilen E-X fanden *Enders*, *Newcomb*, *Bergbreiter* et al.^[151], daß die *E*_{CC}- und *Z*_{CN}-Konfigurationen deutlich bevorzugt sind. Allerdings hängt die Stereochemie vom Lösungsmittel ab: So führt die Deprotonierung des chiralen Propionaldehyd-SAMP(= *(S)*-1-Amino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin)-Hydrazons **77** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA)/THF in >98% Ausbeute zum *E*_{CC}-*Z*_{CN}-Lithiohydrazone **78**. In Ge-



genwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) werden beide Konfigurationen verändert. Während die CC-Konfigurationen ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbar waren, gab es für die CN-Konfigurationen nur den Hinweis aus Abfangreaktionen mit Elektrophilen E-X. Über die Konformation(en) um die NN-Bindung sowie über die Lage des Li-Atoms und die Art seiner Bindung an den 1-Azaallylanion-Teil ließen sich keine Angaben machen. Das Modell **79** sollte den Beobachtungen am ehesten gerecht werden (Abb. 17)^[146f, 151]. Hier ist das Lithiumatom η^3 -artig an die Atome des 1-Azaallylanions gebunden und außerdem durch das Ether-Sauerstoffatom intramolekular chelatisiert.

Die erste Kristallstrukturuntersuchung^[152] eines Lithiohydrazons wurde von *Collum*, *Clardy* et al. 1984 veröffent-

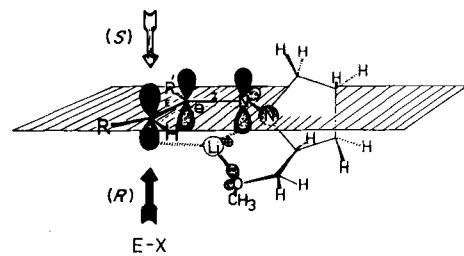


Abb. 17. Strukturmodell **79** eines Lithio-SAMP-Hydrazons [146f, 151].

licht^[153]. Das lithiierte Cyclohexanondimethylhydrazon **80** kristallisiert als Polymer **[80]_∞**; das Lösungsmittel THF ist im Kristall nicht enthalten. Abbildung 18 zeigt einen Ausschnitt aus dem Kristallgitter.

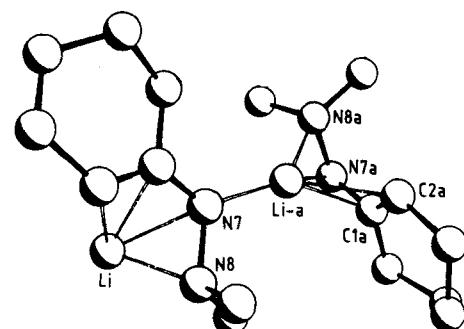
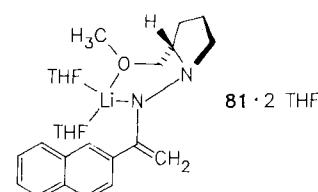


Abb. 18. Struktur der asymmetrischen Einheit des lithiierten Cyclohexanondimethylhydrazons **[80]_∞** [153].

Bemerkenswerterweise ist Li-a auf zwei verschiedene Arten an die benachbarten Anionen gebunden: zum einen η^1 -N-artig (N7), zum anderen η^4 -artig (N8a, N7a, C1a, C2a). Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in THF ergab eine Aggregation zu Tri- bis Tetrameren. In einer nachfolgenden Arbeit^[154] wurde die zunächst geäußerte Annahme, daß Aggregate von **80** mit Elektrophilen E-X reagierten, zugunsten der Reaktion eines bis-solvatisierten Monomers revidiert. Durch kinetische Untersuchungen in 2-Methyltetrahydrofuran war ein Gleichgewicht Tetramer \rightleftharpoons 4[Monomer · 2 Lösungsmittel] nachgewiesen worden.

Die Kristalle des lithiierten, chiralen 2-Acetylnaphthalin-SAMP-Hydrazons **81** enthalten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge zwei Moleküle THF pro Molekül **81**^[155]; eine Molekulargewichtsbestimmung in THF ergab das Vorliegen eines Monomers^[101b].



Vor kurzem gelang die Aufklärung der Struktur von **81 · 2 THF** im Kristall^[156]. Wie Abbildung 19 zeigt, liegt **81 · 2 THF** auch im Festkörper als Monomer vor, so daß man davon ausgehen kann, daß die Struktur im Festkörper ein brauchbares Modell für die in THF-Lösung ist.

In **81**·2THF liegt eine nahezu planare N1-N6-C7-C18-Anordnung vor (Torsionswinkel -0.52 (0.41°)), wobei die N-N-Bindung synperiplanar zur CC-„Doppelbindung“ (C7-C18 137.2(2) pm) angeordnet ist. Die *syn*-Konfiguration ist auch theoretischen Untersuchungen^[149] und solchen in Lösung^[151] zufolge begünstigt. Die N6-C7-Bindung (136.9(2) pm) ist gegenüber der entsprechenden Bindung in Enaminen (138–142 pm)^[157] etwas verkürzt. Die Winkelsumme an N6 beträgt 356.4° , was auf eine wenig pyramidale Koordination und damit auf einen hohen sp^2 -Charakter hinweist. Wie besonders Abbildung 19 unten

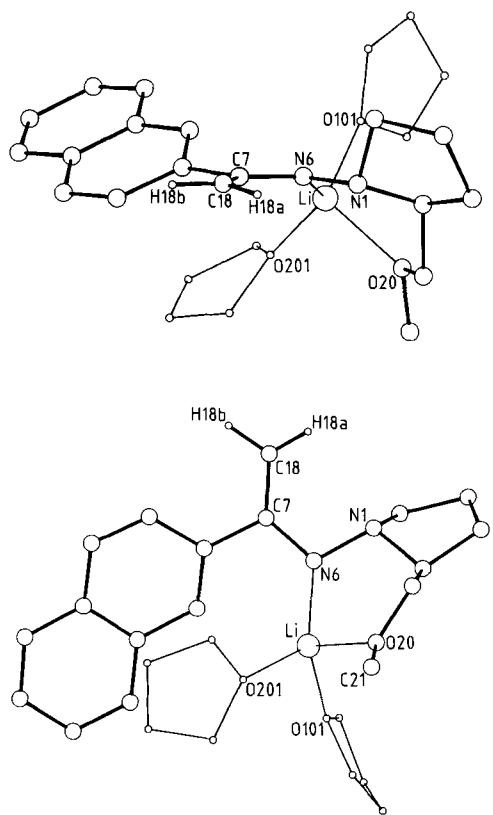


Abb. 19. Zwei Ansichten von **81**·2THF im Kristall [156].

zeigt, ist das Li-Atom η^1 -artig an dieses Stickstoffatom gebunden und aufgrund der intramolekularen Chelatisierung durch die Methoxygruppe $17.5(4)^\circ$ aus der 1-Azaallylebene gebogen, so daß es $59(4)$ pm unterhalb dieser Ebene liegt (Abb. 19 oben). Die Struktur von **81**·2THF entspricht damit Modellen, wie sie für verwandte Verbindungen von Whitesell et al.^[158] und Meyers et al.^[147] vorgestellt wurden. Wie vorgeschlagen^[146], kann man sich einen lithio-retentiven $S_{E'2}$ -Mechanismus für die asymmetrische elektrophile Substitution durch E-X an diesem und anderen chiralen 1-Azaenolaten vorstellen, doch ist der eigentliche Reaktionsverlauf derzeit unklar.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Aufsatz vorgestellten Strukturen von Organolithiumverbindungen basieren weitgehend auf Röntgenstrukturuntersuchungen, die in den letzten fünf Jahren durchgeführt wurden. Es kann sich hier also nur um eine

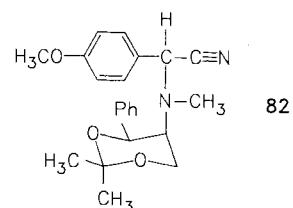
Momentaufnahme eines Gebietes handeln, das intensiv bearbeitet wird. Die Fülle der jetzt schon vorliegenden neuen Ergebnisse rechtfertigte jedoch eine erste Zusammenfassung.

Man muß sich über die Einschränkungen im klaren sein: Die neuen Daten entstammen überwiegend Festkörperstrukturuntersuchungen und häufig ist TMEDA als Komplexligand beteiligt. Es ist weiterhin wichtig festzustellen, daß es die Struktur einer Organolithiumverbindung ohnehin nicht gibt, da in Lösung – je nach Lösungsmittel – zumindest mit gewissen Abweichungen von einer bestimmten Struktur im Kristall zu rechnen ist. Dennoch darf man ermutigt feststellen, daß die Strukturdaten einer kristallinen mit denen einer gelösten Organolithiumverbindung und mit denen aus Berechnungen häufig recht gut übereinstimmen. So existiert inzwischen ein einheitliches Bild von lithiierten Sulfonen, wozu etwa zehn Röntgenstrukturuntersuchungen einen wichtigen Beitrag geleistet haben. Auch bei den lithiierten Nitrilen sind die Bildungsverhältnisse inzwischen besser verständlich, obwohl zur Zeit erst zwei Festkörperstrukturuntersuchungen bekannt sind^[159, 165]. Bei den lithiierten chiralen Sulfoximiden und Sulfoxiden^[164] wird man noch mehrere Festkörperstrukturuntersuchungen durchführen müssen. Wegen der Bedeutung von lithiierten Sulfoximiden und Sulfoxiden bei Reaktionen mit chiraler Induktion ist es naheliegend, diese Induktion aus der Struktur der Lithiumverbindungen verstehen zu wollen. Hier gibt es, wie bei den lithiierten Hydrazonen, vorläufig jedoch nur Ansätze zum Verständnis der Struktur; vom Verständnis der unter chiraler Induktion verlaufenden, häufig sehr selektiven Umsetzungen sind wir noch sehr weit entfernt (was für die Umsetzungen von Organometallreagentien mit Elektrophilen schlechthin gilt). Hier liegt ein Gebiet vor, das die Chemiker noch einige Zeit beschäftigen wird. Offene Fragen gibt es auch bei den lithiierten 1,3-Dithianen und Thioethern. Wie sehr aus nur einer Struktur vieles verständlich werden kann, wofür es vorher lediglich starke Hinweise gegeben hat, zeigt die Situation bei den lithiierten Nitroverbindungen.

10. Ergänzungen

10.1. Struktur der Lithiumverbindung des Aminonitrils **82**

Abbildung 20 zeigt die Struktur der Lithiumverbindung **83** des Aminonitrils **82**; **83** kristallisiert als



$[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ ^[160]. Ohne an dieser Stelle auf die Details der Struktur von $[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ eingehen zu können^[161], sei besonders hervorgehoben, daß auch hier der von den Lithionitrilen (**59**)₂·2TMEDA·C₆H₆ (siehe Abb. 14) und [**64**·THF]_∞ (siehe Abb. 15) bekannte (Li-N-Li-N)-Vierring vorliegt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß der

jeweilige „Komplexligand“ (Diethylether, THF bzw. TMEDA) keinen entscheidenden Einfluß auf die Bildung dieses charakteristischen Strukturmerkmals von Lithionitrilen hat. Auch die bei $[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ vorhandenen

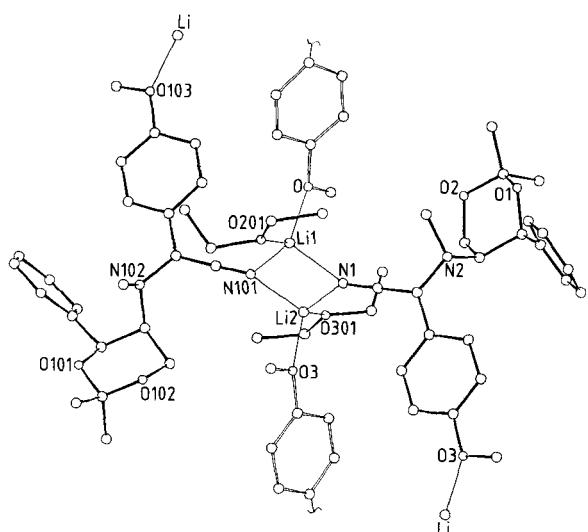


Abb. 20. Struktur von $[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ im Kristall [160].

Strukturelemente Ether, Ketal und Amin stören die (Li-N-Li-N)-Vierringbildung im Festkörper offensichtlich nicht^[165]. Da bei $[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ Li1 und Li2 auch mit den *p*-Methoxyphenyl-Sauerstoffatomen von zwei weiteren „Anionen“ koordinieren, wird aus dem Dimer ein Polymer.

10.2. Struktur der Dilithiumverbindung von Trimethylsilylacetonitril 84

Abbildung 21 zeigt die Struktur der Dilithiumverbindung 84 von Trimethylsilylacetonitril, die aus Ether und Hexan als $(84)_{12} \cdot 6\text{OEt}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ kristallisiert^[162].

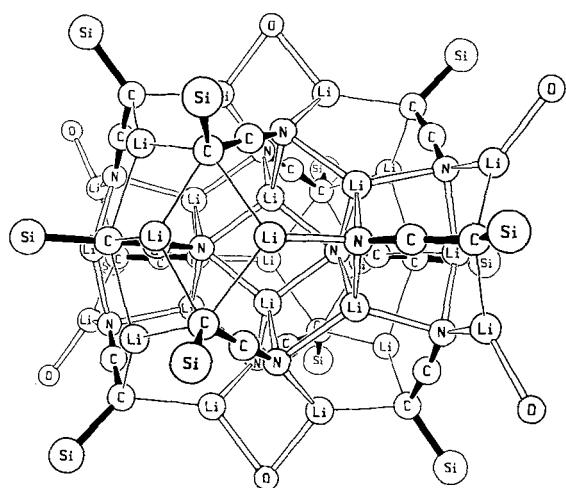


Abb. 21. Struktur von $(84)_{12} \cdot 6\text{OEt}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ im Kristall (ohne Hexan, Methyl- und Ethylgruppen) [162].

Die Dilithiumverbindung 84 hat als $(84)_{12} \cdot 6\text{OEt}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ eine von den Monolithiumverbindungen $(59)_2 \cdot 2\text{TMEDA} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, $[64 \cdot \text{THF}]_\infty$ und $[(83)_2 \cdot 2\text{OEt}_2]_\infty$ völlig abweichende Struktur: Bei $(84)_{12} \cdot 6\text{OEt}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ bilden zwölf

„Dianionen“ mit vierundzwanzig Li-Atomen und sechs Diethylethermolekülen ein Aggregat außergewöhnlicher Größe (Hexan befindet sich außerhalb dieser Gruppierung). Im Innern sind vorwiegend N- und Li-Atome anzutreffen, die von einer hydrophoben Hülle aus den C_2H_5 -Gruppen der Ethermoleküle und den CH_3 -Gruppen der Me_3Si -Gruppen umgeben sind (aus Gründen der Übersichtlichkeit mußten diese 12 C_2H_5 - und 36 CH_3 -Gruppen in Abbildung 21 weggelassen werden). Anders als bei Monolithiumverbindungen (mit Ausnahme von $[64 \cdot \text{THF}]_\infty$, bei dem mit dem Cyancyclopropyl-„Anion“ ein Spezialfall vorliegt, siehe Abschnitt 6), gibt es bei $(84)_{12} \cdot 6\text{OEt}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ intensive Wechselwirkungen zwischen den α -C- und den Li-Atomen. So findet man drei Gruppen von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}-\text{CN}$ -Dianionen: In der ersten hat das α -C-Atom zwei und in der zweiten und dritten Gruppe jeweils drei Li-Kontakte; die dritte Gruppe unterscheidet sich von der zweiten dadurch, daß auch noch das Cyan-C-Atom an ein Li-Atom gebunden ist. Damit ist die strukturelle Verwandtschaft des Dilithionitrils 84 mit dem Dilithiosulfon (28c)₆ · $\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{THF}$ (siehe Abschnitt 2.2)^[74], zumindest was die hohe Aggregation und die C-Li-Bindungen anbelangt, unverkennbar.

Der Autor dankt seinen in den Literaturzitaten genannten Mitarbeitern für ihre geduldige und geschickte Handhabung der empfindlichen Kristalle, die in Marburg hergestellt und untersucht wurden, sehr herzlich. Stellvertretend für alle seien Michael Marsch, der beim Kristallisieren und Einfüllen der Kristalle in die Röntgenröhren eine äußerst glückliche und sichere Hand hat, sowie Dr. Klaus Harms, der die Messungen und Berechnungen durchführte, genannt. Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Untersuchungen im Schwerpunktprogramm „Reaktionsteuerung durch nichtkovalente Wechselwirkungen: Quantifizierung des Einflusses auf Struktur, Reaktivität und Selektivität“ und im Sonderforschungsbereich 260 „Metallorganische Verbindungen als selektive Reagenzien in der organischen Chemie“ so förderte, daß sie überhaupt erst durchführbar wurden.

Eingegangen am 28. Juni 1988 [A 709]

- [1] Eine Zusammenfassung der Kristallstrukturen von Organolithiumverbindungen findet man bei W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [2] a) L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4954; b) L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* 33 (1977) 2737; c) *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4494; d) L. M. Jackman, C. W. De Brosse, *ibid.* 105 (1983) 4177.
- [3] a) Eine Zusammenfassung der Zürcher und anderer Arbeiten bis 1984 findet man bei D. Seebach, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 27 (1984) 93; neuere Arbeiten: b) D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853; c) W. Bauer, T. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* 118 (1985) 764; d) D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5403; e) T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373; f) R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 119 (1986) 434; g) P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 462.
- [4] W. von E. Doering, L. K. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 509.
- [5] F. G. Bordwell, P. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 717.
- [6] H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3060.
- [7] J. E. Taylor, F. H. Verhock, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4537.

- [8] H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2505.
- [9] D. J. Cram, W. D. Nielsen, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6415.
- [10] E. J. Corey, E. T. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 490.
- [11] D. J. Cram, D. A. Scott, W. D. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3696.
- [12] R. Breslow, E. Mohacs, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4100.
- [13] R. Breslow, E. Mohacs, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 684.
- [14] H. L. Goering, D. L. Towns, B. Dittmar, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 736.
- [15] E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1962, 515.
- [16] D. J. Cram, A. S. Wingrove, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1496.
- [17] C. Y. Meyers, *Tetrahedron Lett.* 1962, 1125.
- [18] D. J. Cram, A. S. Wingrove, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1100.
- [19] E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1965, 793.
- [20] E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1965, 803.
- [21] A. Ratajczak, F. A. L. Anet, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2072.
- [22] T. Durst, R. Viau, R. Van Den Elzen, C. H. Nguyen, *Chem. Commun.* 1971, 1334.
- [23] L. A. Paquette, J. P. Freeman, M. J. Wyvatt, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3216.
- [24] J. N. Roitman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2225.
- [25] W. T. van Wijnen, H. Steinberg, T. J. De Boer, *Tetrahedron* 28 (1972) 5423, zit. Lit.
- [26] J. W. Henderson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 2 (1973) 392.
- [27] G. Barbarella, A. Garbesi, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5883.
- [28] F. G. Bordwell, N. R. Vanier, M. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7160.
- [29] R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) C 17.
- [30] a) G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; b) W. Zarges, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1987.
- [31] F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884.
- [32] G. Chassaing, A. Marquet, J. Corset, F. Froment, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 293.
- [33] B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 396.
- [34] a) A. Berlin, S. Bradamante, R. Ferraccioli, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1191; b) S. Bradamante, S. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1035.
- [35] W. Kirmse, U. Mrotzke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 710.
- [36] Zusammenfassungen: a) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, Kap. 2 und 3. Es ist immer wieder ein Vergnügen, diese frühe Zusammenfassung über die Struktur acceptorsubstituierter „Carbanionen“ mit ihren vielen Einblicken, die hauptsächlich aus H/D-Austauschexperimenten stammen, zu lesen. b) P. D. Magnus, *Tetrahedron* 33 (1977) 2019; c) E. Block: *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York 1978, Kap. 2.5; d) J. C. Stowell: *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1979; e) G. Boche, H. M. Walborsky in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, Chichester 1987, Kap. 12, S. 701.
- [37] Ramberg-Bäcklund-Reaktion: L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 209.
- [38] T. Jordan, H. W. Smith, L. L. Lohr, Jr., W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 846.
- [39] S. Wolfe, A. Rauk, I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1567.
- [40] S. Wolfe, A. Rauk, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, *Chem. Commun.* 1970, 96.
- [41] S. Wolfe, A. Stolow, L. A. La John, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4071. Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über „Sulfur-Containing Carbanions and Related Species“ gibt S. Wolfe in F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Mangini (Hrsg.): *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133.
- [42] S. Wolfe, L. A. La John, D. F. Weaver, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2863.
- [43] D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397.
- [44] a) H. Hargittai, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* 20 (1974) 283; b) W. J. Pietro, M. M. France, W. J. Hehre, D. J. De Frees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5039, zit. Lit.
- [45] a) Von $[(\text{CH}(\text{SO}_2)_2\text{C})^{\oplus}\text{NH}_3^{\oplus}]$ wurde schon früh eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt: K. Hoogsteen, *Dissertation*, Universität Groningen 1957; b) $[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^{\oplus}\text{Rb}^{\oplus}$: K. T. Davoy, T. Granstad, S. Husebye, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 33 (1979) 359; c) siehe auch P. H. Laur, *Sulfur Org. Inorg. Chem.* 3 (1972) 235.
- [46] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 573.
- [47] H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 859.
- [48] In anderen „Benzyllithium“-Verbindungen existieren sehr wohl Li-C-Bindungen: So überbrückt im polymeren Benzyllithium-Triethylendiamin-Komplex das Li-Atom drei C-Atome (C(1), C(2) und C(3) in Abbildung 1 entsprechen) [49], und im monomeren Dithian
- [49b] THF-TMEDA (siehe Abb. 11) liegt eine C-Li-Bindung zum benzylierten C-Atom vor [50]. Wie bei anderen, mit starken Aczeptoren A substituierten Benzyllithiumverbindungen auch [(38b)₂·2TMEDA·C₆H₆], A = -(O)SPh, Abb. 8; (59)₂·2TMEDA·C₆H₆, A = -CN, Abb. 14; 66a·C₂H₅OH, A = -NO₂, Abb. 16] ist das Fehlen einer C-Li-Bindung in 16 somit wohl die Folge der koordinativen Absättigung des Li-Atoms durch Heteroatome des Acceptorstituenten und der geringen Elektronendichte am benzylierten, anionischen C-Atom.
- [49] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1150.
- [50] a) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93 (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 465; b) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224.
- [51] *Cambridge Crystallographic Data Base* (updating 7/84), Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Cambridge, England.
- [52] R. E. Penn, R. J. Olson, *J. Mol. Spectrosc.* 61 (1976) 21.
- [53] a) D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971) 136; b) J. W. C. Johns, W. B. Olson, *ibid.* 39 (1971) 479; c) M. E. Jacox, D. E. Milligan, *ibid.* 58 (1975) 142.
- [54] L. G. Norontsova, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* 10 (1965) 139.
- [55] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 939.
- [56] W. Hollstein, *Dissertation*, Universität Marburg 1988.
- [57] H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259.
- [58] C. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1988.
- [59] a) Um über den γ -Wert eine Angabe machen zu können, wurde angenommen, daß das freie Elektronenpaar am α -C-Atom auf der Winkelhalbierenden des Winkels $|\alpha| + |\beta|$ liege. Der Winkel γ ist dann der Torsionswinkel zwischen dieser Winkelhalbierenden und dem Substituenten R am S-Atom; b) die Konformation der Trimethylsilylverbindung 19 sollte durch eine anziehende Wechselwirkung zwischen Si- und O-Atomen zustande kommen.
- [60] A. Streitwieser, Jr., W. R. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5604.
- [61] K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3395.
- [62] W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 846.
- [63] In Triphenylphosphoniocyclopropan ist die Triphenylphosphangruppe ebenfalls stark (58°) aus der Ebene der Dreiring-C-Atome herausgebogen: H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahlra, U. Schubert, *Chem. Ber.* 115 (1982) 722.
- [64] I. Reichelt, H.-U. Reissig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 531, zit. Lit.
- [65] R. Häner, T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1655, zit. Lit.
- [66] Eine Zusammenfassung aller wichtigen Publikationen zu diesem Aspekt findet man in [36e].
- [67] J. Kai, P. Knochel, S. Kwiatkowski, J. D. Dunitz, J. F. M. Oth, D. Seebach, H.-O. Kalinowski, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 137.
- [68] Zusammenfassung über Dilithiumverbindungen: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* 138 (1987) 1.
- [69] Eine Zusammenfassung der Publikationen über Dilithiosulfone in der Synthese findet man in [70].
- [70] a) J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 608; b) *ibid.* 97 (1985) 695 bzw. 24 (1985) 696; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1529.
- [71] W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1287.
- [72] Strukturuntersuchung von *ortho*-lithiierten Arenen, in denen das Li-Atom intramolekular durch eine Me₂N- oder MeO-Gruppe kompliziert ist, findet man bei 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) C 79; 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; f) in 1,2,3,4-Tetrahydro-1-magnesio-2-pivaloylisochinolin bildet das an das „benzylische“ C-Atom gebundene Mg-Atom mit dem Carbonyl-O-Atom der Amidgruppe ebenfalls einen Fünfring-Komplex: D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *ibid.* 285 (1985) 1; g) chelat-kontrollierte Reaktionen: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556.
- [73] 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. (NY)* 26 (1979) 1; c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 306; d) P. Beak, A. I. Meyers, *ibid.* 19 (1986) 356; e) G. W. Klumpp, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 105 (1986) 1.
- [74] H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 978.

- [75] a) C. R. Johnson, J. R. Zeller, *Tetrahedron* **40** (1984) 1225; b) C. R. Johnson, *Aldrichimica Acta* **18** (1985) 3, zit. Lit.
- [76] H.-J. Gais, I. Erdelmeier, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 938.
- [77] I. Erdelmeier, H.-J. Gais, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 935.
- [78] H.-J. Gais, U. Dingerdissen, C. Krüger, K. Angermund, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3775.
- [79] Zusammenfassungen: a) G. Solladié, *Synthesis 1981*, 185; b) *Asymmetric Synth.* **2** (1983) 157; c) G. H. Posner, *ibid.* **2** (1983) 225; d) M. R. Barbachyn, C. R. Johnson, *ibid.* **4** (1985) 227; e) M. Venet, *Janssen Chimica Acta* **3** (1985) Nr. 2, S. 18; f) K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 22; g) E. Block: *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York 1978, Kap. 2.6.
- [80] Einige neuere Arbeiten: a) V. Cere, C. Paolucci, S. Pollicino, E. Sandri, A. Fava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 223; b) R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, L. Raimondi, *ibid.* 1986, 367; c) S. G. Pyne, S. L. Chapman, *ibid.* 1986, 1688; d) M. Braun, W. Hild, *Chem. Ber.* **117** (1984) 413; e) K. Nakamura, M. Higaki, S. Adachi, S. Oka, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1414.
- [81] a) A. Rank, E. Buncel, R. Y. Moir, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5498; b) S. Wolfe, A. Stolow, L. A. La John, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 1470; diese Arbeit enthält eine Zusammenfassung sämtlicher relevanten Publikationen zu stereoelektronischen Effekten und kinetischen Aciditäten von diastereotopen Wasserstoffatomen bei Sulfoxiden; c) siehe hierzu auch [41, 42], zit. Lit.; d) S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 102.
- [82] K. Nishihata, M. Nishio, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1695, zit. Lit.
- [83] a) J. F. Biellmann, J. J. Vicenç, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2915; b) *ibid.* **1978**, 467.
- [84] T. Durst, M. Molin, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 63, zit. Lit.
- [85] G. Chassaing, R. Lett, A. Marquet, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 471.
- [86] B. J. Hutchinson, K. K. Andersen, A. R. Katritzky, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3839.
- [87] Dies ist einer Arbeit von Ohno et al. ([80e], zit. Lit.) über Benzylmethyl- und Benzyl-*tert*-butylsulfoxid zu entnehmen: Dort werden die Stereochemie einerseits des H/D-Austausches und andererseits der Deprotonierung mit *n*BuLi in THF sowie die Umsetzung der jeweiligen Lithiumderivate mit D₂O, R₂CO und CH₃I kritisch überprüft und ausführlich diskutiert. Es stellt sich heraus, daß die Lithiumderivate von Benzylmethyl- und von Benzyl-*tert*-butylsulfoxid in THF bei der Methylierung (CH₃I) verschiedene Diastereoseitendifferenzierung zeigen. Bei Lithio-*tert*-butylsulfoxid tritt CH₃I von derselben Seite ein wie D₂O und R₂CO! Außerdem wird die Rolle des Mediums, die auch schon früher erkannt worden war [88, 89], unterstrichen. Während in THF D₂O von derselben Seite eintritt wie z. B. R₂CO, sind es beim H/D-Austausch (OD[⊖], D₂O, CH₃OD) verschiedene Seiten. Dies wird damit erklärt, daß sich OH[⊖] in D₂O/CH₃OD von der dem Sulfoxid-O-Atom abgewandten Seite annähert; dort findet dann auch die rasche Deuterierung (Protonierung) statt. Die Komplexierung der Base OD[⊖] via Gegenion M[⊕] mit dem Sulfoxid-O-Atom ist in D₂O weniger wichtig als diejenige von *n*BuLi in THF.
- [88] J. E. Baldwin, R. E. Hackler, R. M. Scott, *Chem. Commun.* 1969, 1415.
- [89] T. Durst, R. R. Fraser, M. R. McClory, R. B. Swingle, R. Viau, Y. Y. Wigfield, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 2148.
- [90] R. Lett, G. Chassaing, *Tetrahedron* **34** (1978) 2705.
- [91] C. Najera, M. Yus, R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1100.
- [92] M. Marsch, W. Massa, K. Harms, G. Baum, G. Boche, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1004; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1011.
- [93] a) M. A. Viswamitra, K. K. Kannan, *Nature (London)* **209** (1966) 2016; b) R. Thomas, C. B. Shoemaker, K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **21** (1966) 12.
- [94] L. Colombo, C. Gennari, C. Scolastico, G. Guanti, E. Narisano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 591; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 1278.
- [95] G. I. Tsuchihashi, S. Iriuchijima, M. Ishibashi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4009.
- [96] M. Braun, W. Wild, *Chem. Ber.* **117** (1984) 413.
- [97] C. A. Kingsbury, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 102.
- [98] a) D. Seebach, K.-H. Geiss, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1** (1976) 1; b) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17; c) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 231; d) B.-T. Gröbel, *Synthesis* **1977**, 357.
- [99] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem.* **92** (1980) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 53.
- [100] a) A. G. Abatjoglou, E. L. Eiel, L. F. Kuyper, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8262; b) J.-M. Lehn, G. Wipff, *ibid.* **98** (1976) 7498; c) J.-M. Lehn, G. Wipff, K. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 1239; d) N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5435.
- [101] a) R. Amstutz, *Dissertation Nr. 7210*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1983, zitiert in b) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972.
- [102] D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1083.
- [103] A. Streitwieser, D. L. Grier, B. A. B. Kohler, E. R. Vorpagel, G. W. Schriner in P. Coppers, M. B. Hall (Hrsg.): *Electron Distribution and Chemical Bond*, Plenum, New York, London 1982, S. 445.
- [104] D. Seebach, T. Maetze, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 299.
- [105] a) Zusammenfassung: J. F. Biellmann, J.-B. Ducep, *Org. React. (N.Y.)* **27** (1982) 1; RS-Verbindungen: b) E. J. Corey, B. W. Erickson, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1724, zit. Lit.; c) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17.
- [106] M. Pohmakot, K.-H. Geiss, D. Seebach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1420.
- [107] a) T. Clark, C. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **2** (1983) 1344; b) G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 31.
- [108] a) S. Wolfe, L. A. LaJohn, F. Bernardi, A. Mangini, G. Tonachini, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3789; b) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum, New York 1977.
- [109] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rhode, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6467.
- [110] a) S. Arseniyadis, K. S. Kyler, D. S. Watt, *Org. React. (N.Y.)* **31** (1984) 1; b) *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/1, XIII/2a*, Thieme, Stuttgart 1970; c) E. Ciganek, W. J. Linn, O. W. Webster in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyano Group*, Wiley, New York 1970, S. 589; d) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **89** (1977) 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 339; e) *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 1347; f) H. M. Walborsky, M. P. Periasamy in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups, Suppl. C*, Wiley, New York 1983, S. 835; g) M. Charton, *ibid.*, S. 288; h) J. C. Stowell: *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1979, S. 164.
- [111] 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.
- [112] a) C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 125; b) G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1714.
- [113] J. Kaneti, A. I. Nazir, I. G. Binev, V. B. Radomirska, I. N. Juchnowski, *J. Mol. Struct.* **68** (1980) 11, zit. Lit.
- [114] R. Das, C. A. Wilkie, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4555.
- [115] a) D. Seebach (Zürich), persönliche Mitteilung; b) siehe auch Fußnote 11 in [111].
- [116] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **98** (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 373.
- [117] [PhCH(CN)Li·2NH₃]₂ hat MNDO-Rechnungen zufolge eine **59** entsprechende Struktur; es ist ca. 5 kcal mol⁻¹ stabiler als 2 PhCH(CN)Li·3NH₃ – 2 NH₃: S. Schröder, Universität Marburg 1986.
- [118] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 864. Interessanterweise ist in Nitril-Komplexen wie CH₃CN-BF₃ der CN-Abstand auf 113.5 pm verkürzt (B. Swanson, D. F. Skriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2182), so daß in **59**, in dem der Nitril-Stickstoff an zwei Li-Atome koordiniert ist, ein ähnlicher Effekt für die kurze CN-Bindung miterwartlich sein könnte.
- [119] a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2801; b) R. R. Naqvi, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2053; c) J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, S. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3751; d) anomal kurze CN-Bindungen findet man in Ketenimininen wie (CH₃SO)₂C≡N[⊖]–CH₃ [119a, b]; siehe auch e) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner, J. C. Jochims, *ibid.* **114** (1981) 3655.
- [120] Eines von vielen Beispielen der Zürcher Arbeitsgruppen: H₂C=C(tBu)OLi: δ = 134 (C=C), 135 pm (C–O); Enolether: δ = 132 (C=C), 136 pm (C–O) (R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2617).
- [121] a) J. M. Motes, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3697; b) J.-O. Levin, C. Rappe, *Chem. Scr.* **1** (1971) 233.
- [122] H. M. Walborsky, J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2445.
- [123] Eine Zusammenfassung über Eigenschaften und Reaktionen von cyan- und RC(O)-substituierten Cyclopropyl-„Anionen“ bietet [36e].
- [124] G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6925.
- [125] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36** (1980) 81.
- [126] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.
- [127] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- [128] Dementsprechend wird bei der Umlagerung des 9-Cyan-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-yl-„Anions“ eine angrenzende Bindung gebrochen: G. Boche, D. Martens, *Chem. Ber.* **112** (1979) 175.
- [129] a) H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch.* **B37** (1982) 1339; b) M. H. Lien, A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, *J. Mol. Struct.* **105** (1983) 37; c) A. C. Hopkinson, M. A. McKinney, M. H. Lien, *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 513.
- [130] Kristallstrukturanalysen von Nitronaten, die mehrere Acceptorsubstituenten enthalten, sind bekannt, siehe z. B. a) 2 K[⊕][O₂CCHNO₂]^{2⊖}; D. J. Sutor, F. J. Llewellyn, H. S. Maslen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37** (1981) 1454; b) (NH₄[⊕], K[⊕]) [(H₂NCO)₂CNO₂]^{2⊖}; O. Simonsen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **37** (1981) 344; c) 2 Rb[⊕][(O₂N)₂C–C(NO₂)₂]^{2⊖}; B. Klewe, *Acta Chem.*

- Scand. 26 (1972) 1049; d) $K^{\oplus}(Rb^{\oplus}, Cs^{\oplus}) [(O_2N)_2CH]^{\ominus}$: N. V. Grigor'eva, N. V. Margolis, I. N. Shokor, I. V. Tselinski, V. V. Mel'nikov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 9 (1968) 475; e) $K^{\oplus}(Rb^{\oplus}, Cs^{\oplus}) [(O_2N)_2Cl]^{\ominus}$: N. V. Grigor'eva, N. V. Margolis, I. N. Shokor, V. V. Mel'nikov, I. V. Tselinski, *ibid.* 7 (1966) 272.
- [131] Zusammenfassung: A. T. Nielsen, *Chem. Nitro Nitroso Groups* 1 (1969) 349.
- [132] Erste Herstellung: A. F. Holleman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 13 (1894) 403.
- [133] A. Hantzsch, O. W. Schultz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29 (1896) 699.
- [134] a) D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* 33 (1979) 1; b) M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3601; c) M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 598.
- [135] a) N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5660, 5662; b) G. A. Russell, W. C. Danen, *ibid.* 88 (1966) 5663; c) N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734.
- [136] D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, Kap. I.
- [137] a) F. G. Bordwell, J. E. Bartmess, J. A. Hautala, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3107; b) *ibid.* 43 (1978) 3113; c) F. G. Bordwell, J. A. Hautala, *ibid.* 43 (1978) 3116; d) F. G. Bordwell, J. C. Branca, D. L. Hughes, W. N. Olmstead, *ibid.* 45 (1980) 3305; e) F. G. Bordwell, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 963.
- [138] Zur Nitrocyclopropan-Acidität siehe auch P. W. K. Flanagan, H. W. Amburn, H. W. Stone, J. G. Traynham, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2797, und [36e].
- [139] H.-U. Wagner, G. Boche, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 842.
- [140] A. J. Gushurst, W. C. Jorgensen, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3513; Berechnungen zur Potentialhyperfläche von CH_3NO_2 : M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5784.
- [141] G. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 78.
- [142] E. W. Colvin, A. K. Beck, B. Bastiani, D. Seebach, Y. Kai, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 697.
- [143] a) M. Marsch, W. Massa, G. Boche, unveröffentlicht; b) C. J. Cheer, D. Bernstein, A. Greenberg, P.-C. Lyu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 226.
- [144] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153.
- [145] T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373, berichteten über die Wechselwirkung zwischen Lithiumenolaten und sekundären Aminen im Kristall (und in Lösung).
- [146] Übersichten: a) P. W. Hickmott, *Tetrahedron* 38 (1982) 1975; b) D. Enders in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1983, S. 151; c) J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* 1983, 517; d) D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *Asymmetric Synth.* 2 (1983) 243; e) R. R. Fraser, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam) B* (1984) 65; f) D. Enders, *Asymmetric Synth.* 3 (1984) 275.
- [147] K. A. Kutomski, A. I. Meyers, *Asymmetric Synth.* 3 (1984) 213, zit. Lit.
- [148] K. Tomioka, K. Koga, *Asymmetric Synth.* 2 (1983) 201, zit. Lit.
- [149] a) K. N. Houk, R. W. Strozier, N. G. Roudan, R. R. Fraser, N. Chuaqui-Offermanns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1426, zit. Lit.; b) R. Glaser, A. Streitwieser, Jr., *ibid.* 109 (1987) 1258.
- [150] N. Kallman, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7466; siehe auch A. S. Galiano-Roth, E. M. Michaelides, D. B. Collum, *ibid.* 110 (1988) 2658, sowie die hervorragenden NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Jackman et al., z. B. L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *ibid.* 109 (1987) 5348.
- [151] K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.
- [152] Kristallstrukturanalysen von monomeren und dimeren η^1 -N- und η^3 -gebundenen 1-Azaallyllithiumverbindungen, die keine Lithiohydrazone sind, wurden mehrfach publiziert: a) D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853; b) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Dyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3415; c) H. Dietrich, W. Mahdi, R. Knorr, *ibid.* 108 (1986) 2462; d) D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708; e) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *ibid.* 1983, 1419; f) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *ibid.* 1984, 822; g) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Misra, A. J. Thorne, *ibid.* 1984, 148; h) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6921; i) P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. J. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622; j) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *ibid.* 1984, 469, 700.
- [153] D. B. Collum, D. Kahne, S. A. Gut, R. T. DePue, F. Mohamadi, R. A. Wanat, J. Clardy, G. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4865.
- [154] R. A. Wanat, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2078.
- [155] D. Enders, K. A. M. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [156] D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1522.
- [157] K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3108.
- [158] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 377.
- [159] Die in den Ergänzungen wiedergegebene Struktur eines dritten Lithio-nitrils, von $[(83)_2 \cdot 2OEt]_{\infty}$, fügt sich in dieses Bild.
- [160] M. Marsch, K. Harms, G. Boche, P. Gerdies, D. Enders, unveröffentlicht.
- [161] Im Zusammenhang mit der Struktur von $[(83)_2 \cdot 2OEt]_{\infty}$ ist von Interesse, daß bei Umsetzungen von **83** mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Michael-Addition) ein Isomer bevorzugt entsteht (de zwischen 82 und >98%), so daß hohe Diastereoseitendifferenzierung und Diastereoselektivität vorliegen.
- [162] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* 122 (1989), im Druck.
- [163] Neue Zusammenfassung: D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [164] An der röntgenographisch bestimmten Struktur von α -(*tert*-Butylsulfonyl)- α -methylbenzyllithium-Pentamethyl-diethylenetriamin als Modell für die reagierende Spezies in Lösung ist der für ein Elektrophil (z. B. CH_3I) erschwerte Zugang von der der O-Li-Bindung gegenüberliegenden Seite leicht erkennbar (M. Marsch, K. Harms, G. Boche, Universität Marburg 1989).
- [165] Anders als bei $(59)_2 \cdot 2TMEDA \cdot C_6H_6$, $[(83)_2 \cdot 2OEt]_{\infty}$ und auch $[64 \cdot THF]_{\infty}$ liegt bei $[LiCH(CN)_2HMPA]_{\infty}$ statt eines (Li-N-Li-N)-Vierlings ein (Li-O-Li-O)-Vierring vor. An jedes Li-Atom sind außerdem zwei Malondinitril-Anionen jeweils über ein N-Atom gebunden (K. Jens, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1201). Ursache hierfür ist HMPA mit seinem starken O-Donoratom.
- [166] Ein monomeres Kaliosulfon wurde jüngst beschrieben (H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1108, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1092). Momomere sollten z. B. in sehr verdünnten THF-Lösungen vorliegen (M. J. Kaufman, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 602).