

Abb. 1. Molekülstruktur des 6-Fulvenylkomplexes **3a** im Kristall (ORTEP). Der Komplex kristallisiert aus *n*-Hexan in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Mn-Cp: 177.1 (Zentrum des C₅H₅-Rings), Mn-CO (Mittelwert) 179.4(2), C1-C2 132.5(3), C1-C5 147.4(3), C2-C3 145.8(3), C3-C4 133.3(3), C4-C5 145.8(3), C5-C6 135.2(3), C6-C7 146.6(3), C7-C8 142.8(3), C8-C9 140.3(3), C9-C10 140.5(3); C5-C6-C7 128.4(2), Diederwinkel Cp-Fulv 16.4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53895, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt die für C₅H₅Mn(CO)₃-Derivate typischen CO-Absorptionen bei 1944 (E, vs) und 2025 cm⁻¹ (A₁, s). Die CO-Schwingungen des Cobaltteils liegen bei 1970 und 2033 cm⁻¹ (s). Das ¹H-NMR-Spektrum erhärtet mit seinen drei Signalgruppen ebenfalls den Strukturvorschlag. In einer zweiten Reaktion wird **4** mit einer äquivalenten Menge Trichloro(η^5 -cyclopentadienyl)titan in Toluol-Lösung behandelt. Der Komplex **6** wird nach Extraktion mit CH₂Cl₂ als pfirsichfarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten. Das IR-Spektrum zeigt das für C₅H₅Mn(CO)₃-Derivate typische Bandenmuster. Der Strukturvorschlag wird weiterhin durch das ¹H-NMR-Spektrum gestützt. Schließlich kommt man ausgehend von Komplex **4** mit Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän und anschließender Oxidation mit Brom übersichtlich zu Verbindung **7**.

Der leichte Zugang zu **3a** eröffnet den Weg zu weiteren interessanten manganhaltigen Zweikernkomplexen. Ferner sollte die hier beschriebene Synthesestrategie auch auf andere Halbsandwich-Komplexe übertragbar sein, zumal mittlerweile zahlreiche Vorstufen vom Typ der Verbindung **1** bekannt sind^[9].

Arbeitsvorschriften

3a: 2.04 g (10 mmol) **1** werden bei -78°C in 30 mL THF mit 4 mL *n*BuLi (2.5 M in Hexan) und 1.5 mL TMEDA 1 h gerührt. Man gibt 1.21 g (10 mmol) **2a** zu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Die Reaktionsmischung wird noch 5 h gerührt und anschließend mit 50 mL Wasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Diethylether und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel 60 (Akt. 2–3) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert (orange Zone). Das Produkt wird mit Hexan/Ether (10:1) in 57% Ausbeute (1.50 g) erhalten. IR (CH₂Cl₂, v(CO)[cm⁻¹]): 1942 (E, vs), 2024 (A₁, s); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 4.83, 5.18 (C₅H₅Mn), 6.2 (1 H, m), 6.55 (1 H, m), 6.60 (1 H, m), 6.63 (2 H, m); ¹³C-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 83.15, 85.85, 95.73 (C₅H₅Mn), 119.07, 126.72, 130.01, 131.24, 135.52, 145.02 (Fulvenyl), 224 (CO).

3b wird analog zu **3a** in 42% Ausbeute (1.40 g) erhalten. IR (CH₂Cl₂, v(CO)[cm⁻¹]): 1941 (E, vs), 2024 (A₁, s); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.28 (1 H), 7.11 (2 H), 7.10 (1 H), 6.69 (1 H), 6.54 (2 H), 4.39 ("t", 2 H), 3.93 ("t", 2 H).

5: 280 mg (1 mmol) **3a** werden mit 1 mL "Superhydrid" Li[HB(C₂H₅)₃] (1 M in THF) versetzt. Die Lösung wird zunächst rot. Nachdem die Farbe wieder nach gelb umgeschlagen ist, fällt man mit 10 mL *n*-Hexan, filtriert und wäscht den Rückstand (4) zweimal mit *n*-Hexan. Anschließend wird mit 20 mL THF aufgenommen. Die Lösung wird sodann bei -78°C in 10 mL einer THF-Lösung von 330 mg (1.1 mmol) frisch bereitetem Co(CO)₄I transferiert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wurde, röhrt man noch 1 h, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit *n*-Hexan. Nach Filtration und Einengen der *n*-Hexan-Lösung bleibt **5** als rotbraunes Öl zurück; Ausbeute 250 mg (63%). IR (v(CO)[cm⁻¹]): 1944 (vs), 1970 (s), 2025 (s), 2033 (s); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 2.51 (s, CH₂), 3.92, 3.84 (A₂B₂, C₅H₅Mn), 4.35, 4.30 (A₂B₂, C₅H₅Co).

6: Zu der wie bei der Synthese von **5** bereiteten Lösung von **4** in 20 mL Toluol werden 220 mg (1 mmol) (C₅H₅)TiCl₃ gegeben. Die Reaktionslösung wird nach

zweistündigem Röhren bei Raumtemperatur bis zur Trockne eingeengt, anschließend dreimal mit je 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und zur Kristallisation des Produktes auf -34°C abgekühlt. Das mikrokristalline pfirsichfarbene Produkt sammelt man auf einer Fritte und trocknet es ca. 12 h unter Vakuum; Ausbeute 270 mg (69%). IR (CH₂Cl₂, v(CO)[cm⁻¹]): 1933 (E, vs), 2020 (A₁, s); ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): δ = 3.71 (s, CH₂), 6.65 (s, Cp), 4.85, 4.97 ("t", C₅H₅Mn), 6.44, 6.72 ("t", C₅H₅Ti); ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): δ = 30.6, 83.2, 84.6, 105.6, 116.6, 121.0, 124.4, 123.8, 226.

7: Zu der wie bei der Synthese von **5** bereiteten Lösung von **4** in 20 mL THF werden 300 mg (1 mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlst auf 0°C und tropft eine Lösung von 50 μL Brom in 10 mL THF zu. Nach 1 h Röhren der roten Lösung bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, auf Kieselgel aufgebracht und mit Ether eluiert. Nach Abziehen des Ethers erhält man **7** als mikrokristallines rotes Pulver (325 mg, 60%). IR (CH₂Cl₂, v(CO)[cm⁻¹]): 1936 (vs), 1966 (vs), 2022 (s), 2042 (s); ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.80 (s, CH₂), 4.61 ("t", C₅H₅Mo), 4.35 ("t", C₅H₅Mo), 3.95 ("t", C₅H₅Mn), 3.87 ("t", C₅H₅Mn); ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 28.02, 82.03, 83.44, 91.39, 95.05, 102.62, 115.95, 224.2, 227.0, 241.2.

Eingegangen am 27. Dezember 1988,
ergänzte Fassung am 3. Mai 1989 [Z 3106]

- [1] a) T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) 197; b) H. E. Bryndza, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4766; c) H. Werner, H. J. Scholz, R. Zolk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4531; d) K. P. C. Vollhardt, T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1676; e) *Organometallics* **3** (1984) 82; f) J. S. Drage, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **4** (1985) 191.
- [2] M. A. Huffman, D. A. Newman, M. Tilset, W. B. Tolman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **5** (1986) 1926.
- [3] J. F. Buzinkai, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1447.
- [4] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6367.
- [5] A. N. Nesmeyanov, N. N. Sedova, Y. V. Volgin, V. A. Sazonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **10** (1977) 2352.
- [6] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Org. Synth.* **47** (1967) 52.
- [7] a) R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffrakten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87). **3a** bildet aus Hexan orangefarbene Prismen. Die beobachteten Auslöschen (0 *k*:*k* = 2*n* + 1, *h*0*l*:*l* = 2*n* + 1, 0*k**l*:*l* = 2*n* + 1) sind konsistent mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61); *a* = 1465.0(1), *b* = 1604.1(1), *c* = 1036.7(1) pm; *V* = 2436 $\times 10^6$ pm³; C₁₄H₁₀MnO₃; *Z* = 8; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.528 g cm⁻³; Syntex P2₁, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 71.073 pm). Graphit-Monochromator; *T* = $-50 \pm 1^\circ\text{C}$; $1.0^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$; ω -Scan; variable Scan-Breite und Meßzeit *t* (max) = 70 s, 2983 gemessene Reflexe, 2039 (NO) unabhängige Reflexe mit *I* > 1.0 σ (*I*) und 192 (NV) Parameter "full matrix least squares"-verfeinert. $R = \sum (|F_0| - |F_c|)/\sum |F_0| = 0.037$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2} = 0.033$; GOF = $[\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.047$ mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur $\mu = 10.4 \text{ cm}^{-1}$. Die Wasserstoffatome sind Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit einem kollektiven isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungscyclus beträgt die Restelektronendichte $+0.32 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ bzw. $-0.38 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ bei einem shift/err < 0.00. b) M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi in R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.): *Organometallic Syntheses*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 262.
- [8] A. F. Berndt, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 118.
- [9] G. L. Croco, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 375, zit. Lit.

2-Isocyanato-2-alkensäureester – Synthese und Reaktionen **

Von Franz Effenberger*, Christian Baumgartner und Jürgen Kühlwein

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

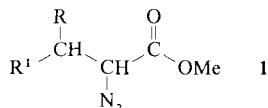
In der Literatur sind nur wenige Angaben über 2-Isocyanato-2-alkensäureester zu finden; sie konnten als Reaktionszwischenstufen spektroskopisch nachgewiesen^[1a, b] und in

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. C. Baumgartner, Dr. J. Kühlwein
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

zwei Fällen auch isoliert werden^[1c]. α -Isocyanatoacrylsäureester wurden einmal als Zwischenstufen bei der Thermolyse von 1-Isocyanatocyclobutan-2-carbonsäureethyl-ester vermutet^[2a], zum anderen wurde in einem Patent^[2b] über ihre Bildung und ihren spektroskopischen Nachweis – ebenfalls bei Thermolysereaktionen – berichtet.

Bei der Perrhenat-katalysierten Zersetzung von α -Azido-carbonsäure-Derivaten wie **1**^[3] konnten wir Acetanhydrid mit Erfolg durch andere Acylierungsmittel ersetzen, wodurch eine Reihe interessanter *N*-substituierter α , β -Didehydroaminoäureester einfach zugänglich wurden^[4a].



Zwar erwünscht, aber doch überraschend, waren die Ergebnisse, die wir jetzt mit Phosgen und Diphosgen als „Acylierungsmittel“ in dieser Zersetzungsreaktion fanden: Als Reaktionsprodukte wurden in sehr guten Ausbeuten die 2-Isocyanato-2-alkensäureester **2** erhalten (Tabelle 1)^[4].

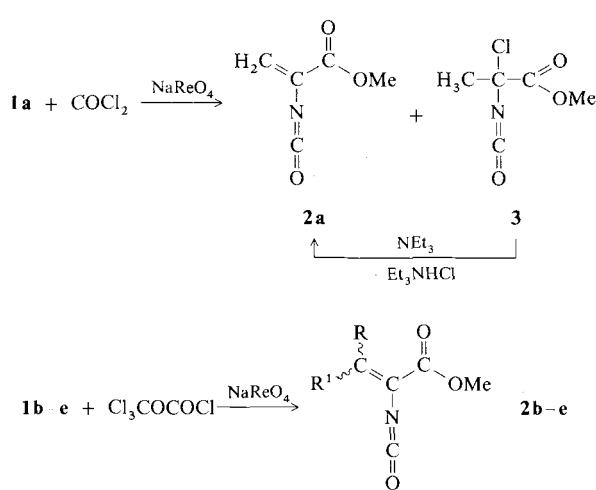


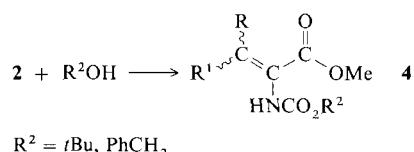
Tabelle 1. R und R' in 1 und 2 sowie Ausbeuten an 2.

	R	R ¹	Ausbeute an 2 [%]
a	H	H	69
b	H	Me	88
c	Me	Me	82
d	H	<i>n</i> Pr	80
e	H	Ph	53

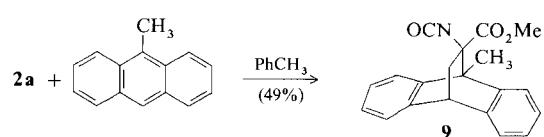
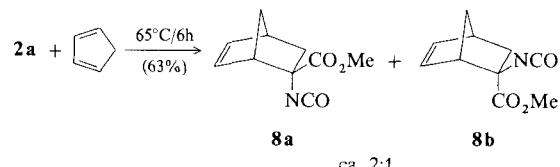
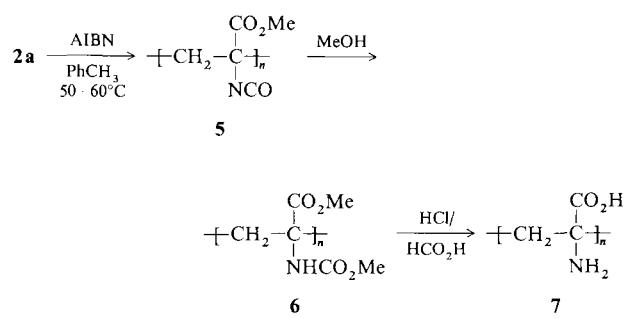
Während die substituierten Ester **2b–e** ohne Probleme isoliert und destillativ aufgearbeitet werden konnten, bereitete die Reindarstellung des α -Isocyanatoacrylsäureesters **2a** zunächst große Schwierigkeiten, weil er immer im Gemisch mit seinem – destillativ nicht abtrennabaren – HCl-Addukt **3** auftrat, außerordentlich reaktiv ist und leicht polymerisiert. Durch vorsichtige HCl-Abspaltung mit Triethylamin in Diethylether konnte das Additionsprodukt **3** jedoch vollständig in den Acrylsäureester **2a** übergeführt werden, so daß auf diese Weise **2a** in 69 % Ausbeute – bezogen auf **1a** – erhalten wurde.

Erwartungsgemäß lassen sich an der Isocyanato-Gruppe der Verbindungen **2** alle üblichen Additionsreaktionen durchführen, was z.B. bei Verwendung entsprechender Alkohole (*tert*-Butylalkohol, Benzylalkohol) direkt die in

der Peptidchemie interessanten Urethangruppen-geschützten Dehydroaminoäuren **4** ergibt.



Der Acrylsäureester **2a**, der neben der Isocyanato-Gruppe eine aktivierte und sterisch ungehinderte C-C-Doppelbindung aufweist, ist weiteren vielfältigen Reaktionen zugänglich. In Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) erfolgt radikalische Polymerisation zu den Polymeren **5**; diese ergeben mit Methanol die polymeren Urethane **6**, die sich zu Poly(α -aminoacrylsäure) **7** verseifen lassen. Für den erstaunlich niedrigen Polymerisationsgrad von **5** ($n = 14-15$)^{15]} haben wir keine Erklärung. Die Eigenschaften von **7** stimmen mit den Eigenschaften der durch Verseifen der *N*-Acetyldehydroalanin-Polymeren erhaltenen Poly(α -aminoacrylsäure)^{16]} weitgehend überein.



Daß der Acrylsäureester **2a** auch als Dienophil für Diels-Alder-Reaktionen geeignet ist, zeigen die Umsetzungen mit Cyclopentadien zu **8** und mit 9-Methylanthracen zu **9**, wobei sich **2a** als deutlich reaktiver erweist als *N*-Acetyldehydroalanin^[7]. Die Cycloaddukte **8a, b** lassen sich wiederum durch Alkoholaddition in Urethangruppen-geschützte cyclische α -Aminosäuren und durch saure Hydrolyse in die entsprechenden freien cyclischen α -Aminosäuren überführen^[8].

Bei den Umsetzungen von **2a** mit Anthracenen bestätigte sich die für Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracenen bekannte Reaktivitätsabstufung^[18]: Weder mit Anthracen noch mit 9-Methoxyanthracen erhielten wir bei Temperaturen bis zu 115 °C Cycloaddukte. Höhere Reaktionstemperaturen sind wegen der Thermolabilität von **2a** nicht möglich.

Experimentelles

2a: Man legt 1.0 g (3.66 mmol) Natriumperrhenat und 0.2 g Methansulfosäure in 500 mL Essigsäureethylester vor und leitet unter Kühlung Phosgen ein. Zu diesem Gemisch gibt man 64.5 g (0.5 mol) **1a** und 300 mg Hydrochinon sowie kondensiertes Phosgen so zu, daß es stets im Überschuß vorhanden ist, erwärmt danach auf 70–80°C bis zur Beendigung der Gasentwicklung, kühl ab und destilliert die gesamte Flüssigkeit im Hochvakuum schnell in eine gekühlte Vorlage. Nach Abtropfen des Essigsäureethylesters destilliert man bei 50°C/12 Torr 69 g Gemisch aus **2a** und **3** im Verhältnis 1:2 ab, zu dem man bei 0°C 125 mL Diethylether gibt und die zu **3** äquimolare Menge (31.0 g, ca. 310 mmol) Triethylamin in 125 mL Diethylether tropft. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Triethylamin-Hydrochlorids wird das Filtrat eingegangen und bei 44.5°C/12 Torr destilliert. Ausbeute: 43.6 g (69%) **2a** als farblose, bewegliche Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.93 (s, 3 H, CH₃), 5.82, 5.50 (je s, je 1 H, =CH). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N).

Eingegangen am 28. März 1989 [Z 3258]

- [1] a) B. W. Metcalf, P. Casara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 119; b) T. J. Nitz, E. M. Holt, B. Rubin, C. H. Stammer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2667; c) C. Herdeis, U. Nagel, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 317 (1984) 86.
 [2] a) R. D. Miller, W. Theis, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2447; b) J. F. Engel, T. J. Byerley, H. W. Christie, US-Pat. 4704466 (1987), Midwest Research Institute; *Chem. Abstr.* 108 (1988) 56770s.
 [3] a) F. Effenberger, T. Beißwenger, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1497; b) T. Beißwenger, F. Effenberger, *ibid.* 117 (1984) 1513.
 [4] a) J. Kühlein, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1986; b) F. Effenberger, J. Kühlein, K. Drauz, DOS 3 508 564 (1986), Degussa AG; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 154 750j.
 [5] In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. L. Dugog und Dr. R. Seidemann, 2. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, bestimmt.
 [6] G. Nelson, C. Chang, I. St. Pierre, *Makromol. Synth.* 9 (1985) 89.
 [7] H. Horikawa, T. Nishitani, T. Iwasaki, Y. Mushika, I. Inoue, M. Miyoshi, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4101.
 [8] A. Mielert, C. Braig, J. Sauer, J. Martelli, R. Sustmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 954.

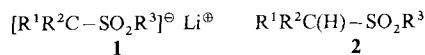
Sind Lithiosulfone konfigurativ stabil? **

Von Hans-Joachim Gais*, Gunther Hellmann,
 Harald Günther, Fernando Lopez, Hans J. Lindner
 und Sigmar Braun

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Laut Kristallstrukturanalysen haben Lithiosulfone **1**^[1] auch dann chirale Anionen, wenn ihr mit unterschiedlichen Resten bestücktes α-C-Atom nicht tetraedrisch, sondern planar koordiniert ist^[2]. Hierin unterscheiden sie sich prinzipiell von Lithiumenolaten^[3]. Der Grund dafür liegt in der Bevorzugung einer C₂-S-Konformation, in der die beiden Li-gebundenen O-Atome *gauche* zum freien Elektronenpaar am α-C-Atom angeordnet sind (vgl. Abb. 1 und Formelbild). Schon früher hatte man aus dem H/D-Austausch an optisch aktiven Sulfonen **2** für gegenionfreie α-Sulfonyl-Carbanionen Chiralität gefordert und für deren Beobachtbarkeit

gehinderte C₂-S-Rotation und *nicht* C₂-Inversion verantwortlich gemacht^[4]. Ab-initio-Rechnungen kamen zu einem ähnlichen Ergebnis^[5]. Danach sind negative Hyperkonjugation (n_c-σ^{*}_{SP³}) und Coulomb-Wechselwirkung dominierende Stabilisierungsmechanismen. Wie stabil ist jedoch die Konfiguration der Lithiosulfone **1**? Diese wichtige Frage war bisher unbeantwortet. Insbesondere fehlte der Nachweis einer Chiralität von **1** in Lösung^[6]. Uns interessierte dabei vor allem auch, ob man optisch stabile Lithiosulfone **1** enantioselektiv aus optisch aktiven Sulfonen **2** erzeugen kann.



1/2	R ¹	R ²	R ³
a	Me	Ph	Ph
b	PhCH ₂	Ph	Ph
c	PhCH ₂	Me	Ph
d	PhCH ₂	Me	CF ₃
e	PhCH ₂	Ph	CF ₃

Die polarimetrische Verfolgung der Metallierung des optisch aktiven *Phenylsulfons* **2a** mit *nBuLi* in THF zeigte selbst bei –80°C nur schnelle Racemisierung unter Bildung von *rac*-**1a** an. ¹H-DNMR-Messungen – beobachtet wurde der Austausch nichtäquivalenter Methylenprotonen – an den benzylsubstituierten Lithio(*phenyl*)sulfonen **rac**-**1b** und **rac**-**1c** in [D₈]THF ergaben folgendes: **rac**-**1b**, dessen α-C-Atom planar koordiniert sein sollte^[2], hat eine Enantiomerisierungsbarriere ΔG₂₁₅[‡] von 9.6 ± 0.2 kcal mol^{–1} (c = 1.8 × 10^{–1} mol L^{–1}); **rac**-**1c**, dessen α-C-Atom dagegen tetraedrisch koordiniert sein sollte^[2], hat einen ΔG₂₁₅[‡]-Wert von ebenfalls nur 9.7 ± 0.2 kcal mol^{–1} (c = 2.8 × 10^{–1} mol L^{–1})^[7]. Der ΔG[‡]-Wert für **rac**-**1b** ändert sich im Konzentrationsbereich von 7 × 10^{–2} bis 36 × 10^{–2} mol L^{–1} nicht und steigt in Gegenwart von 4 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriamid auf 10.1 ± 0.2 kcal mol^{–1}^[8].

Trifluormethylsulfone (*Triflone*) sind um ca. 10 pK_a-Einheiten acider als Phenylsulfone^[9]. Wir fanden, daß Lithiotriflone auch wesentlich konfigurationsstabilier als Lithio(*phenyl*)sulfone sind. Durch Metallierung des optisch aktiven Triflons (+)-**2d**^[10] mit *nBuLi* in THF bei –95°C entstand das optisch aktive Lithiotriflon (–)-**1d** mit einer extrapolierten Halbwertszeit von 30 d bei –78°C. Die Racemisierung von (–)-**1d** wurde polarimetrisch bei tiefen Temperaturen im Konzentrationsbereich von 5 × 10^{–3} bis 120 × 10^{–3} mol L^{–1} in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit einer Racemisierungsbarriere ΔG₂₃₉[‡] von 17.2 ± 0.1 kcal mol^{–1} (k_{Rac} = 9.40 × 10^{–4} s^{–1}, t_{1/2} = 12.3 min)^[11]. Aus der Temperaturabhängigkeit (–44 bis –24°C) von k_{Rac} wurde ΔH[‡] zu 16.7 ± 0.3 kcal mol^{–1} und ΔS[‡] zu –1.9 ± 1.1 cal K^{–1} mol^{–1} bestimmt. Eine lineare Beziehung zwischen ln α und t resultiert auch für die Racemisierung von (–)-**1d** in THF in Gegenwart von 4 Äquiv. 1,3-Dimethyltetrahydropyrimidin-2(1H)-on^[13]. Hier ist die Lebensdauer von (–)-**1d** mit t_{1/2} = 42 min (–34°C) größer. Durch ¹H-DNMR-Messungen an **rac**-**1d**, dessen α-C-Atom tetraedrisch koordiniert sein sollte^[2], erhielt man anhand des Austauschs der Methylenprotonen in [D₁₄]Diglyme eine Enantiomerisierungsbarriere ΔG₃₃₃[‡] von 17.8 ± 0.2 kcal mol^{–1} (c = 3.2 × 10^{–1} mol L^{–1})^[8]. Für die Enantiomerisierung von **rac**-**1e**, dessen α-C-Atom nachweislich planar koordiniert ist (vgl. Abb. 1), lieferten die NMR-Messungen in [D₈]THF einen ΔG₃₃₃[‡]-Wert von 16.0 ± 0.2 kcal mol^{–1} (c = 1.9 × 10^{–1} mol L^{–1})^[7]. Nach kryoskopischen Messungen^[12a] ist **1e** bei –103°C und Konzentrationen von 7.1 × 10^{–2} sowie 13.6 ×

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

Prof. Dr. H. Günther, Dr. F. Lopez
 Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität
 Postfach 10 12 40, D-5900 Siegen

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (F. L.) gefördert. Dr. W. Bauer danken wir für die kryoskopischen Messungen, Dr. A. Powell und Dr. H. Paulus für die kristallographischen Datensätze und Dr. E. Keller für eine Version von Schakal-88.