

## Experimentelles

**2a:** Man legt 1.0 g (3.66 mmol) Natriumperrhenat und 0.2 g Methansulfonsäure 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, kühlt ab und destilliert die gesamte Flüssigkeit im Hochvakuum schnell in eine gekühlte Vorlage. Nach Abrotieren 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 eingengt und bei 44.5 °C/12 Torr destilliert. Ausbeute: 43.6 g (69%) **2a** als farblose, bewegliche Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.82, 5.50 (je s, je 1H, =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. Reißwenger, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1497; b) T. Reißwenger, F. Effenberger, *ibid.* 117 (1984) 1513.  
[4] a) J. Kühlwein, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1986; b) F. Effenberger, J. Kühlwein, K. Drauz, DOS 3 508 564 (1986), Degussa AG; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 154750j.  
[5] In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. L. Dulog 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**<sup>[1]</sup> auch dann chirale Anionen, wenn ihr mit unterschiedlichen Resten bestücktes α-C-Atom nicht tetraedrisch, sondern planar koordiniert ist<sup>[2]</sup>. Hierin unterscheiden sie sich prinzipiell von Lithiumenolaten<sup>[3]</sup>. Der Grund dafür liegt in der Bevorzugung einer C<sub>s</sub>-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 C<sub>s</sub>-S-Rotation und *nicht* C<sub>s</sub>-Inversion verantwortlich gemacht<sup>[4]</sup>. Ab-initio-Rechnungen kamen zu einem ähnlichen Ergebnis<sup>[5]</sup>. Danach sind negative Hyperkonjugation (n<sub>c</sub>-σ\*<sub>SR</sub><sup>3</sup>) 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<sup>[6]</sup>. Uns interessierte dabei vor allem auch, ob man optisch stabile Lithiosulfone **1** enantioselektiv aus optisch aktiven Sulfonen **2** erzeugen kann.

	$[R^1R^2C-SO_2R^3]^{\ominus} Li^{\oplus}$ <b>1</b>	$R^1R^2C(H)-SO_2R^3$ <b>2</b>	
1/2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	Me	Ph	Ph
<b>b</b>	PhCH <sub>2</sub>	Ph	Ph
<b>c</b>	PhCH <sub>2</sub>	Me	Ph
<b>d</b>	PhCH <sub>2</sub>	Me	CF <sub>3</sub>
<b>e</b>	PhCH <sub>2</sub>	Ph	CF <sub>3</sub>

Die polarimetrische Verfolgung der Metallierung des optisch aktiven *Phenylsulfons* **2a** mit *n*BuLi in THF zeigte selbst bei –80 °C nur schnelle Racemisierung unter Bildung von *rac*-**1a** an. <sup>1</sup>H-DNMR-Messungen – beobachtet wurde der Austausch nichtäquivalenter Methylenprotonen – an den benzylsubstituierten Lithio (*phenyl*)sulfonen *rac*-**1b** und *rac*-**1c** in [D<sub>8</sub>]THF ergaben folgendes: *rac*-**1b**, dessen α-C-Atom planar koordiniert sein sollte<sup>[2]</sup>, hat eine Enantiomerisierungsbarriere Δ*G*<sub>215</sub><sup>‡</sup> von 9.6 ± 0.2 kcal mol<sup>–1</sup> (*c* = 1.8 × 10<sup>–1</sup> mol L<sup>–1</sup>); *rac*-**1c**, dessen α-C-Atom dagegen tetraedrisch koordiniert sein sollte<sup>[2]</sup>, hat einen Δ*G*<sub>215</sub><sup>‡</sup>-Wert von ebenfalls nur 9.7 ± 0.2 kcal mol<sup>–1</sup> (*c* = 2.8 × 10<sup>–1</sup> mol L<sup>–1</sup>)<sup>[7]</sup>. Der Δ*G*<sup>‡</sup>-Wert für *rac*-**1b** ändert sich im Konzentrationsbereich von 7 × 10<sup>–2</sup> bis 36 × 10<sup>–2</sup> mol L<sup>–1</sup> nicht und steigt in Gegenwart von 4 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriämid auf 10.1 ± 0.2 kcal mol<sup>–1</sup><sup>[8]</sup>.

Trifluormethylsulfone (*Triflone*) sind um ca. 10 p*K*<sub>a</sub>-Einheiten acider als Phenylsulfone<sup>[9]</sup>. Wir fanden, daß Lithiotriflone auch wesentlich konfigurationsstabiler als Lithio(*phenyl*)sulfone sind. Durch Metallierung des optisch aktiven Triflons (+)-**2d**<sup>[10]</sup> mit *n*BuLi 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<sup>–3</sup> bis 120 × 10<sup>–3</sup> mol L<sup>–1</sup> in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit einer Racemisierungsbarriere Δ*G*<sub>239</sub><sup>‡</sup> von 17.2 ± 0.1 kcal mol<sup>–1</sup> (*k*<sub>Rac</sub> = 9.40 × 10<sup>–4</sup> s<sup>–1</sup>, *t*<sub>1/2</sub> = 12.3 min)<sup>[11]</sup>. Aus der Temperaturabhängigkeit (–44 bis –24 °C) von *k*<sub>Rac</sub> wurde Δ*H*<sup>‡</sup> zu 16.7 ± 0.3 kcal mol<sup>–1</sup> und Δ*S*<sup>‡</sup> zu –1.9 ± 1.1 cal K<sup>–1</sup> mol<sup>–1</sup> 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(1*H*)-on<sup>[13]</sup>. Hier ist die Lebensdauer von (–)-**1d** mit *t*<sub>1/2</sub> = 42 min (–34 °C) größer. Durch <sup>1</sup>H-DNMR-Messungen an *rac*-**1d**, dessen α-C-Atom tetraedrisch koordiniert sein sollte<sup>[2]</sup>, erhielt man anhand des Austauschs der Methylenprotonen in [D<sub>4</sub>]Diglyme eine Enantiomerisierungsbarriere Δ*G*<sub>333</sub><sup>‡</sup> von 17.8 ± 0.2 kcal mol<sup>–1</sup> (*c* = 3.2 × 10<sup>–1</sup> mol L<sup>–1</sup>)<sup>[8]</sup>. Für die Enantiomerisierung von *rac*-**1e**, dessen α-C-Atom nachweislich planar koordiniert ist (vgl. Abb. 1), lieferten die NMR-Messungen in [D<sub>8</sub>]THF einen Δ*G*<sub>333</sub><sup>‡</sup>-Wert von 16.0 ± 0.2 kcal mol<sup>–1</sup> (*c* = 1.9 × 10<sup>–1</sup> mol L<sup>–1</sup>)<sup>[7]</sup>. Nach kryoskopischen Messungen<sup>[12a]</sup> ist **1e** bei –103 °C und Konzentrationen von 7.1 × 10<sup>–2</sup> 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 1240, 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.

$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  in THF monomer<sup>[12b, c]</sup> und – laut NMR-Analyse – mit zwei THF-Molekülen assoziiert. In Einklang damit sind die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen an (–)-**1d** und *rac*-**1d** ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ,  $c = 3.1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ). Unter diesen Bedingungen müßten neben chiralen Monomeren chirale bzw. achirale Dimere vorliegen. Weder in den  $^1\text{H}$ - noch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen sind Unterschiede vorhanden, und es wird nur eine Spezies beobachtet. Die wesentlich höhere Acidität von **2d**, **e** und die größere konfigurative Stabilität von **1d**, **e** passen ins Bild der Stabilisierung von  $\alpha$ -Sulfonyl-Carbanionen durch negative Hyperkonjugation und Coulomb-Wechselwirkung<sup>[5, 13]</sup>. Gehinderte  $\text{C}_\alpha$ -S-Rotation ist die Ursache für die Beobachtbarkeit der Chiralität von **1e**. Dies dürfte auch für **1a–d** gelten, wobei die  $\alpha$ -C-Atome in **1c**, **d** möglicherweise nicht planar, sondern tetraedrisch koordiniert sind<sup>[12]</sup>.

Die Metallierung von (*R*)-**2d** und die Protonierung von (–)-**1d** verlaufen enantioselektiv und unter Konfigurationserhalt. Durch Umsetzung von (–)-**1d** ( $c = 7.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), das aus (*R*)-**2d**<sup>[10]</sup> und 1 Äquiv. *n*BuLi bei  $-90^\circ\text{C}$  in THF erzeugt worden war, mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in THF bei  $-105^\circ\text{C}$  erhielten wir (*R*)-**2d** (93%) mit  $[\alpha]_{365}^{21} = +10.9$  ( $c = 2.8$ , THF).

Außer sich die Stabilitätsunterschiede zwischen deprotonierten und lithiierten Triflonen und Phenylsulfonen in verschieden langen  $\text{C}_\alpha$ -S-Bindungen? Zur Klärung dieser Frage wurden die Kristallstrukturen von  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$ <sup>[14a]</sup> und von **2e**<sup>[14b]</sup> bestimmt<sup>[15]</sup>. Einkristalle von  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$  wurden auf die übliche Weise durch Metallierung von **2e** mit *n*BuLi in *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) gewonnen.  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$  kristallisiert als typisches achirales Dimer<sup>[1]</sup> mit der (*M*)- oder der (*P*)-Konfiguration<sup>[16]</sup> der beiden Anionen, deren  $\alpha$ -C-Atome planar koordiniert sind (Abb. 1). Die Li-Atome sind außer an die N-Atome der

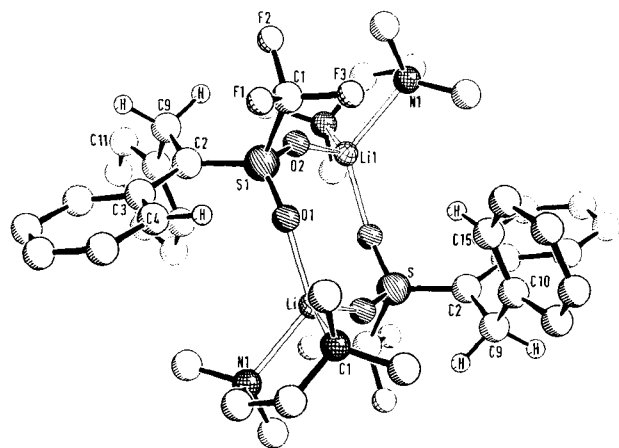


Abb. 1. Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Dimere  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$  im Kristall [17]. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für beide Dimere: S1–O1 1.455(4), S1–O2 1.446(5), C1–S1 1.856(6), C2–S1 1.608(6), C2–C3 1.455(9), Li1–O1 1.920(9), Li1–O2 1.877(9), Li1–N1 2.131(9), Li1–N2 2.099(11); C3–C2–S1 124.1(4), C9–C2–S1 116.6(5), C9–C2–C3 119.2(5), C2–S1–C1 114.9(3); C1–S1–C2–C3  $-80.1$ , C1–S1–C2–C9  $96.7$ . S1–O1 1.445(4), S1–O2 1.459(4), C1–S1 1.823(8), C2–S1 1.611(6), C2–C3 1.480(9), Li2–O1 1.910(12), Li2–O2 1.907(9), Li2–N1 2.132(14), Li2–N2 2.130(11); C3–C2–S1 123.0(4), C9–C2–S1 116.5(5), C9–C2–C3 120.4(5), C2–S1–C1 112.3(3); C1–S1–C2–C3  $83.8$ , C1–S1–C2–C9  $-92.6$ .

TMEDA-Moleküle nur an die O-Atome der Sulfonylgruppen gebunden<sup>[18]</sup>. Bindungen zwischen den Li- und den  $\alpha$ -C-Atomen existieren nicht. Die Anionen weisen die charakteristische  $\text{C}_\alpha$ -S-Konformation auf<sup>[11]</sup>; ihre  $\text{C}_\alpha$ -S-Bindung allerdings ist gegenüber der in **2e** um 11% auf 1.609 Å (Mittelwert) verkürzt. Sie ist damit kürzer als die in

$(\mathbf{1a} \cdot \text{Diglyme})_2$  (1.652 Å)<sup>[12b]</sup>, dessen  $\alpha$ -C-Atome ebenfalls planar koordiniert sind, und gleichlang wie die in  $[(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$ <sup>[19]</sup>. Bisher fand man Verkürzungen der  $\text{C}_\alpha$ -S-Bindung in metallierten Sulfonen nur um ca. 8%<sup>[11]</sup>. Die O–Li-Abstände sind etwa so lang wie bei allen anderen Lithiosulfonen, während die S–O-Abstände ein wenig verlängert sind. Bemerkenswert ist, daß die S1–C1-Bindungen in  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$  mit 1.839 Å (Mittelwert) nicht länger sind – die Länge der entsprechenden Bindung in **2e** beträgt 1.853 Å (Mittelwert).

Es war nun noch wichtig festzustellen, ob in monomerem **1e** in Lösung das Li-Atom die gleiche Position (O-assoziiert) hat wie die Li-Atome in  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$  im Kristall. Dazu wurden an **1e** bei  $25^\circ\text{C}$   $^6\text{Li}$ ,  $^1\text{H}$ -heteronucleare NOE-Experimente<sup>[20]</sup> durchgeführt<sup>[21]</sup>. Für diese Untersuchungen benutzte man eine Lösung von kristallinem  $(\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA})_2$ , hergestellt mit 95%  $^6\text{Li}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $c = 3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ). Beim 2D-Verfahren mit der Pulsfolge HOESY<sup>[20a, 22]</sup> ließen sich zum einen intensive Korrelationspeaks für die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Protonen von TMEDA beobachten, die anzeigen, daß auch in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung das Li-Atom von TMEDA chelatisiert ist. Zum anderen traten Korrelationspeaks für 11-H/15-H ( $\delta = 7.38$ ) sowie für 4-H/8-H und/oder 12-H/14-H auf, deren Signale mit  $\delta$ -Werten von 7.21 bzw. 7.14 sehr dicht beieinander liegen<sup>[23]</sup>. Dagegen konnten bei diesem Experiment entgegen den Erwartungen keine Wechselwirkungen mit den diastereotopen  $\text{CH}_2$ -Protonen erhalten werden,

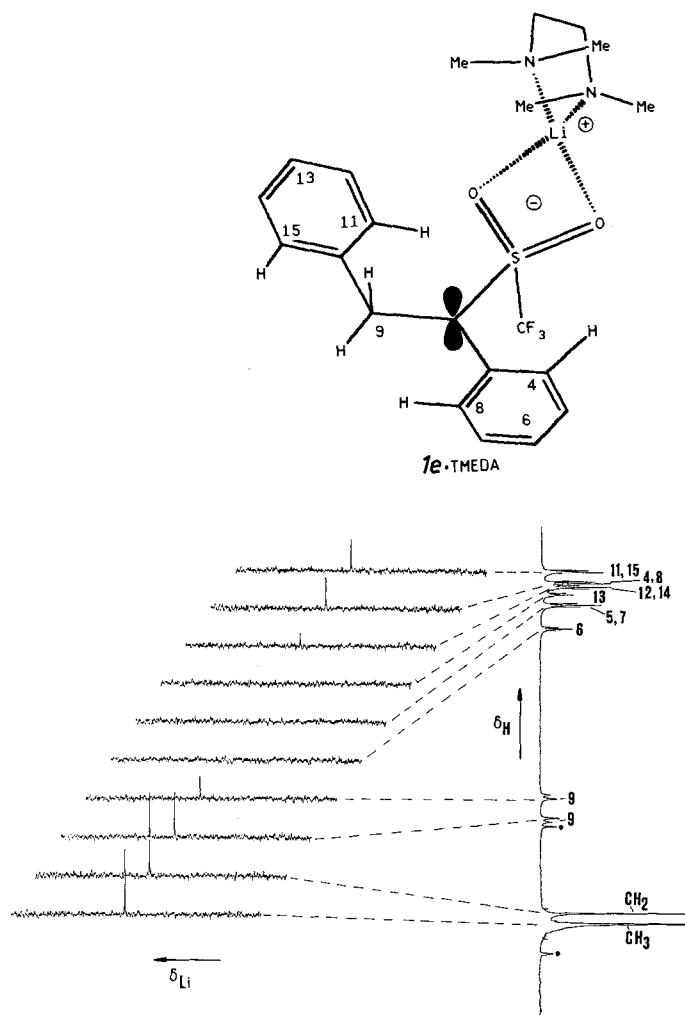


Abb. 2.  $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenzspektren von  $\mathbf{1e} \cdot \text{TMEDA}$  (Numerierung siehe Formel) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 298 K. Die Einstrahlstellen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die jeweils resultierenden  $^6\text{Li}$ -NMR-Differenzspektren sind durch gestrichelte Linien miteinander verknüpft. • = Signale des Lösungsmittels.

trotz Variation der Mischzeit im Bereich von 2 bis 5 s. Daher wurden außerdem eindimensionale NOE-Differenz-Experimente durchgeführt und bei Einstrahlung der Resonanzfrequenzen der  $\text{CH}_2$ -Protonen jeweils die erwarteten Intensitätserhöhungen beobachtet; auch die bereits im HOESY-Spektrum aufgetretenen Li-H-Wechselwirkungen ließen sich bei den entsprechenden 1D-NOE-Differenz-Messungen erkennen (Abb. 2). Ferner ist durch Messungen mit abnehmender Einstrahlungsenergie trotz der geringen Verschiebungsdifferenz nachzuweisen, daß nur 4-H/8-H/11-H/15-H und nicht auch 12-H/14-H einen NOE auf das  $^6\text{Li}$ -Atom ausüben. Aufgrund der gefundenen kurzen Li-H-Abstände<sup>[24]</sup> und der anderen Befunde scheint eine chirale Struktur des im Formelbild gezeigten Typs für  $1\text{e} \cdot \text{TMEDA}$  in THF-Lösung sehr wahrscheinlich. Auf eine derartige (achirale) Struktur stieß man schon bei der Röntgenstrukturanalyse von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SO}_2\text{Ph}]\text{K} \cdot [18]\text{Krone-6}$ <sup>[25]</sup> und bei theoretischen Untersuchungen von  $(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Me})\text{Li}$ <sup>[5b]</sup>.

Eingegangen am 8. März,  
ergänzte Fassung am 27. April 1989 [Z 3220]

- [1] Übersicht über Kristallstrukturen von Lithiosulfonen: G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277.
- [2] a)  $[(\text{Me}_2\text{CSO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$  [2b] und  $[(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$  [2c] haben tetraedrisch koordinierte,  $[(\text{PhC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Me})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$  [1],  $[(\text{PhC}(\text{Me})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{Diglyme}]_2$  [2b] und  $[(\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$  [1] haben planar koordinierte  $\alpha$ -C-Atome; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, G. Hellmann, H. Paulus, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1259; c) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 939.
- [3] Übersicht über Kristallstrukturen von Lithiumenolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [4] E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1965, 803; J. N. Roitman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2225.
- [5] a) S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133; b) D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1397.
- [6] Cram et al. (A. Ratajczak, F. A. L. Anet, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2072) wiesen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nach, daß Lithio(2,2-dimethylcyclopropyl)phenylsulfon chiral ist, und bestimmten für die Enantiomerisierungsbarriere einen  $\Delta G_{328}^\ddagger$ -Wert von 18.0 kcal mol $^{-1}$ .
- [7] Am Koaleszenzpunkt abgeschätzt nach R. J. Kurland, M. B. Rubin, M. B. Wise, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2426.
- [8] Ergebnis einer Linienformberechnung nach S. Alexander, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 974.
- [9] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 456.
- [10] a)  $(R)-2\text{d}$  ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 14.5$  ( $c = 2.8$ , THF) wurde aus  $(R)-\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SH}$  ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 13.5$  (unverdünn)) [10b] durch Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{Br}$  ( $\text{NH}_3/\text{THF}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ , hv) nach Ignat'ev et al. [10c] zu  $(R)-\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{SCF}_3$  ( $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -3.2$  ( $c = 5.0$ , THF), 72%) und anschließende Oxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , Eisessig, 92%) nach Hazeldine et al. [10d] hergestellt; b) C. L. Arcus, P. A. Hallgarten, *J. Chem. Soc.* 1956, 1987; c) N. V. Ignat'ev, V. N. Boiko, L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. (USSR)* 21 (1985) 592; d) R. Hazeldine, R. B. Rigby, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* 1973, 676.
- [11] Graphisch wurde nachgeprüft, daß eine Reaktion 1. Ordnung über mindestens vier Halbwertszeiten verifiziert war. Die Berechnung von  $k_{\text{rac}}$  ( $k_{\text{rac}} = 2k_{\text{E}_{\text{nan}}}$ ) sowie der Aktivierungsparameter (Eyring-Auswertung) erfolgten mit einem Kinetikprogramm.
- [12] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1972; b) W. Bauer (Erlangen), persönliche Mitteilung; c)  $[(\text{PhC}(\text{H})\text{SO}_2\text{Ph})\text{Li}]$  ist in THF bei  $25^\circ\text{C}$  im Konzentrationsbereich von  $1.35 \times 10^{-4}$  bis  $14.0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  ebenfalls monomer: M. J. Kaufmann, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 602.
- [13] a) M. J. Janssen in C. J. M. Stirling (Hrsg.): *Organic Sulphur Chemistry*, Butterworths, London 1975, S. 19; b) interessanterweise ist die N-S-Rotationsbarriere in  $\text{R}^1\text{R}^2\text{NSO}_2\text{R}^3$  für  $\text{R}^3 = \text{Cl}$  wesentlich höher als für  $\text{R}^3 = \text{Me}$  oder  $\text{Ph}$ : W. B. Jennings, R. Spratt, *J. Chem. Soc.* 1970, 1418.
- [14] a)  $(1\text{e} \cdot \text{TMEDA})_2$ : Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.987(6)$ ,  $b = 11.256(5)$ ,  $c = 19.556(8)$  Å,  $\alpha = 81.49(4)^\circ$ ,  $\beta = 84.12(4)^\circ$ ,  $\gamma = 76.99(4)^\circ$ ,  $V = 2324.5$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.247$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.42$  cm $^{-1}$ . Intensitätsmessung bei Raumtemperatur, CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, 6592 vermessene Reflexe ( $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ), 3747 symmetrie-unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ . SHELX 86; direkte Methode lieferte zwei kristallographisch unabhängige zentrosymmetrische Dimere, die sich nicht signifikant unterscheiden. Anisotrope Verfeinerung mit positionierten H-Atomen, 562 Variable,  $R = 0.084$ ,  $R_w = 0.087$ . Maximale Restelektronendichte 0.63 e/Å $^3$  nahe den S-Atomen. b)  $2\text{e}$ :  $\text{Pn}_{21}$  ( $\text{Pna}_21$ ),  $a = 18.693(5)$ ,  $b = 10.527(3)$ ,  $c = 15.234(4)$  Å,  $V = 2997.8$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,

$\rho_{\text{ber}} = 1.393$  g cm $^{-3}$ ,  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.056$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ] (zur Numerierung siehe Abb. 1): S1-O1 1.427(3), S1-O2 1.426(3), C1-S1 1.850(6), C2-S1 1.807(3), C2-C3 1.518(4); C2-S1-C1 102.6(2), S1A-O1A 1.425(3), S1A-O2A 1.421(3), C1A-S1A 1.857(5), C2A-S1A 1.803(3), C2A-C3A 1.506(5); C2A-S1A-C1A 102.9(2). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53850, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] Kristallstruktur von  $\text{Rb}[\text{CH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ : K. T. Davoy, T. Gramstad, S. Huseby, *Acta Chem. Scand.* A33 (1979) 359.
- [16] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 567.
- [17] E. Keller, *Schakal-88, A FORTRAN Programm for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- [18] Die Kristallstruktur von  $(1\text{e} \cdot 2\text{THF})_2$  entspricht in wesentlichen Punkten der von  $(1\text{e} \cdot \text{TMEDA})_2$ : H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, unveröffentlicht.
- [19] H.-J. Gais, H. J. Lindner, J. Vollhardt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 859.
- [20] a) W. Bauer, M. Feigl, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6033; W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 827, zit. Lit.; b) H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1987) 1212.
- [21]  $^6\text{Li}$ -H-HOESY-Experimente: Bruker AC 300, Programm HOESY der Bruker-Software: 128 Inkremente in  $t_1$  mit je 48 Pulsen, Mischzeit 4 s, Wartezeit 4 s, Datenmatrix  $256(t_1) \times 512(t_2)$ , Gauß-Filter,  $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenz-Spektren: Programm NOEDIFF: Einstrahldauer 3 s, Leistung, 35 L, Wartezeit 7 s, 160 Pulse je Experiment.
- [22] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6533.
- [23] Die Zuordnung der Phenylgruppensignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gelang durch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY und  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation beginnend mit den wegen der Benzylresonanz zu hohem Feld verschobenen (S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 1035)  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von 6-H bzw. C-6.
- [24]  $(1\text{e} \cdot \text{TMEDA})_2$  hat im Kristall ebenfalls derartige kurze Li-H-Abstände (Li-H4 3.838, Li-H9 3.361, Li-H11 3.437, Li-CH $_3$  2.852, Li-CH $_2$  3.240).
- [25] H.-J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1092.

## Das 7-Norbornadienyl-Kation: die NMR/IGLO-Bestätigung seiner mit ab-initio-Methoden berechneten Struktur\*\*

Von Matthias Bremer, Karl Schötz,  
Paul von Ragué Schleyer\*, Ulrich Fleischer,  
Michael Schindler, Werner Kutzelnigg, Wolfram Koch  
und Peter Pulay

Im Jahre 1960 konnten Winstein et al.<sup>[1]</sup> über einen „Weltrekord für anchimere Beschleunigung“<sup>[2]</sup> berichten: 7-Norbornadienylchlorid **1** solvolysiert  $10^{14}$ mal schneller als 7-Norbornylchlorid **2** und immer noch  $10^3$ mal schneller als 7-Norbornenylchlorid **3**. Die außergewöhnliche Stabilität des 7-Norbornadienyl-Kations **4** ermöglichte seine Darstel-

[\*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bremer, Dr. K. Schötz  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dipl.-Chem. U. Fleischer, Dr. M. Schindler, Prof. Dr. W. Kutzelnigg  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. W. Koch  
IBM Deutschland GmbH, Wissenschaftliches Zentrum Heidelberg  
Tiertgartenstraße 15, D-6900 Heidelberg

Prof. Dr. P. Pulay  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arkansas  
Fayetteville, AR 72701 (USA)

[\*\*] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Regionalen Rechenzentrum Erlangen. Die meisten IGLO-Berechnungen wurden auf der Cyber 205 des Rechenzentrums der Universität Bochum durchgeführt. Wir danken für einen großzügig bemessenen Anteil an Rechenzeit auf der IBM 3090-200E/VF des IBM-Düsseldorf-Rechenzentrums. Die vektorisierte IBM-Version von Gaussian 86 wurde benutzt. Wir danken T. Laube (Zürich) für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Veröffentlichung.