

- [6] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 304.
 [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, **1990**.
 [8] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
 [9] Auch die mesoporösen Aluminosilicate lassen sich im wesentlichen nur durch Röntgenpulverdiffraktometrie, chemische Analyse und Adsorptionsstudien analysieren; teils wird zur Unterstützung Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie ^{29}Si - und ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie hinzugezogen. Der Grund dafür liegt in der Natur der Materialien selbst. Die Wände sind ungeordnet und Beugungsmethoden geben deshalb, abgesehen von den Informationen über die Periodizität des Porensystems selbst, nur wenig Aufschluß. TEM-Analysen geben nur punktuelle Informationen über das analysierte Partikel, nicht aber einen repräsentativen Aufschluß über die gesamte Probe. Mittels TEM können wir hexagonale Strukturen in unseren Proben beobachten, zur Materialcharakterisierung erscheint uns allerdings das Röntgenbeugungsexperiment in Hinblick auf die Struktur und die Adsorption zur Analyse des Porensystems wichtiger.
 [10] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2083.
 [11] P. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, K. K. Unger, *Micropor. Mater.* **1994**, *3*, 345.

Bis(lithiomethyl)sulfid, ein unerwartet stabiler 1,3-dilithiierter Synthesebaustein**

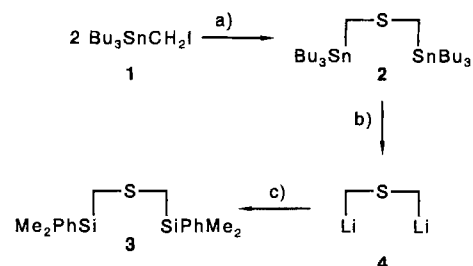
Carsten Strohmann*

Dilithioverbindungen lassen sich anhand des Abstandes der metallierten Kohlenstoffatome in 1,1-, 1,2-, 1,3- usw. Dilithioverbindungen einteilen^[1]. Betrachtet man die bisher beschriebenen Dilithioalkane, so fällt auf, daß besonders wenige 1,3-Dilithioverbindungen bekannt sind, obwohl gerade diese ein enormes Synthesepotential haben^[1]. Der Mangel rührt einerseits von der leichten Lithiumhydrid-Abspaltung (β -Eliminierung)^[2,3], andererseits vom Fehlen geeigneter Synthesemethoden her^[1,3]. Bei systematischen Untersuchungen zur Synthese 1,3-dimetallierter Verbindungen der Form $\text{M}-\text{CH}_2\text{E}-\text{CH}_2-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{MgBr}$ etc.; $\text{E} = \text{Element der 14.-16. Gruppe}$, eventuell mit Substituenten) gelang uns die Darstellung von Bis(lithiomethyl)sulfid **4**. Diese 1,3-Dilithioverbindung kann als difunktioneller Synthesebaustein sowohl in der Anorganischen als auch der Organischen Chemie zur Darstellung von Verbindungen mit der Struktureinheit $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ genutzt werden.

Zur Darstellung lithiumorganischer Verbindungen der Form $\text{R}_n\text{E}-\text{CH}_2-\text{Li}$ ($\text{E} = \text{Element der 14.-16. Gruppe}$) werden hauptsächlich folgende Strategien angewandt: 1. Wasserstoff-Lithium-Austausch, 2. Halogen-Lithium-Austausch, 3. Metall-Lithium-Austausch (jeweils mit Lithium-Basen oder Lithium-Metall)^[1]. Überträgt man diese Strategien auf die Synthese von Dilithioverbindungen der Form $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{E}-\text{CH}_2-\text{Li}$, so zeigt sich, daß die direkte Metallierung (1. Strategie) für präparative Zwecke meist zu langsam, z.B. bei $\text{RP}(\text{CH}_3)_2$ ^[4], oder gar nicht, z.B. bei $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ^[5], erfolgt. Der Halogen-Lithium-Austausch führt für 1,3-Dihalogenverbindungen in der Regel zur intramolekularen Lithiumhalogenid-Abspaltung nach Monometallierung^[6]. Der doppelte Metall-Lithium-Austausch erschien deshalb am geeignetsten, da diese Reaktion auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell und meist quantitativ erfolgt^[1,7]. In der Literatur ist ein Hinweis über die Darstellung von

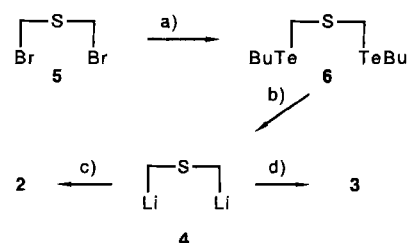
$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{Li})_2$ durch einen doppelten Zinn-Lithium-Austausch an $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{SnBu}_3)_2$ zu finden^[8]. Für das homologe System $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SnPh}_3)_2$ wurde berichtet, daß nur eine zinnorganische Gruppe ausgetauscht wird, da sich ein stabiler cyclischer „Stannatkomplex“ bildet^[1b]. Durch Quecksilber-Lithium-Austausch konnte $\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Li})_2$ synthetisiert werden^[2]. Der in neuerer Zeit angewandte Tellur-Lithium-Austausch^[7,9] wurde bisher noch nicht für die Darstellung von 1,3-Dilithioverbindungen genutzt. Es sollte daher versucht werden, **4** durch doppelten Tellur-Lithium- oder Zinn-Lithium-Austausch darzustellen und für präparative Zwecke zu erschließen.

Aus $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ ^[10] wurde durch Umsetzung mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in THF das Bis(tributylstannylmethyl)sulfid **2** in 92 % Ausbeute nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation erhalten (Schema 1). Das analoge Bis(butyltelluromethyl)sulfid **6**



Schema 1. Synthese von Bis(lithiomethyl)sulfid **4** durch Zinn-Lithium-Austausch: a) $+\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/-2\text{NaI}$; b) $+2n\text{BuLi}/-2\text{SnBu}_4$; c) $+2\text{Me}_2\text{PhSiCl}/-2\text{LiCl}$.

konnte aus $\text{S}(\text{CH}_2\text{Br})_2$ **5**^[11] durch Umsetzung mit BuTeLi und Reinigung durch Kugelrohrdestillation in 83 % Ausbeute analytisch rein dargestellt werden (Schema 2).



Schema 2. Synthese von Bis(lithiomethyl)sulfid **4** durch Tellur-Lithium-Austausch: a) $+2\text{BuTeLi}/-2\text{LiBr}$; b) $+2n\text{BuLi}/-2\text{TeBu}_2$; c) $+2\text{Me}_2\text{PhSiCl}/-2\text{LiCl}$; d) $+2\text{Me}_2\text{PhSiCl}/-2\text{LiCl}$.

Umsetzung der Tellurverbindung **6** mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ in Diethylether bei -30°C führte zur Bildung eines farblosen Feststoffes, der aufgrund seines Reaktionsverhaltens als **4** identifiziert wurde^[12]. **4** läßt sich nach Abtrennen des Nebenproduktes Di-*n*-butyltellurid durch Filtration, Waschen mit Diethylether und Entfernen von Lösungsmittelsuren im Vakuum als farbloses, sich bei Kontakt mit Spuren von Luft explosionsartig entzündendes Pulver erhalten. In fester Form isoliertes **4** zersetzte sich unter Argon ab ca. 60°C oder unter mechanischem Druck explosionsartig, ließ sich jedoch bei -20°C sechs Monate ohne Zersetzung aufbewahren. Für präparative Zwecke wurde **4** als Suspension in Diethylether verwendet, nachdem das Di-*n*-butyltellurid nach Zentrifugieren mit dem Überstand abgetrennt werden konnte. Eine analoge Umsetzung kann in Hexan als Lösungsmittel durchgeführt werden. Interessanterweise wird **4** als farbloser Feststoff auch durch doppelten Zinn-Lithium-Austausch mit $n\text{BuLi}$ aus **2** in THF gebildet. Es wurde

[*] Dr. C. Strohmann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Im Stadtwald 6, D-66041 Saarbrücken
 Telefax: Int. + 681/302-3995

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. M. Veith wird für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

bisher kein Lösungsmittel gefunden, in dem **4** ohne Zersetzung gelöst werden konnte; Aussagen über die Struktur von **4** können deshalb noch nicht gemacht werden^[13].

Um die Bildung von **4** zu belegen, wurden Umsetzungen von aus **6** durch Tellur-Lithium-Austausch gebildetem **4** mit Bu_3SnCl und Me_2PhSiCl sowie von aus **2** durch Zinn-Lithium-Austausch gebildetem **4** mit Me_2PhSiCl durchgeführt (vgl. Schema 1 und 2^[14]). Dadurch sollten zwei Fragen beantwortet werden: 1. Handelt es sich bei dem Reagens um $\text{LiCH}_2\text{SCH}_2\text{Li}$ **4**, das durch vollständigen Metall-Lithium-Austausch entsteht? 2. Ist **4** das alleinige Produkt des Metall-Lithium-Austausches, oder kommt es auch zu Umlagerungen, wie sie für (Lithiomethyl)ether bekannt sind^[15]? Durch Abtrennen des durch Metall-Lithium-Austausch gebildeten TeBu_2 bzw. SnBu_4 konnte gezeigt werden, daß dieser Austausch quantitativ erfolgt (Antwort auf Frage 1). Die Reaktion von **4** mit Bu_3SnCl führte in >95% Ausbeute (NMR-spektroskopisch bestimmt, nicht abgetrenntes TeBu_2 als Standard) zum erwarteten **2**, was die Bildung eines einheitlichen Produktes (**4**) des Metall-Lithium-Austausches belegt (Antwort auf Frage 2).

Bis(lithiomethyl)sulfid **4** zeigt somit in Hexan, Diethylether und THF die für eine 1,3-Dilithioverbindung erwartete Reaktivität. Der doppelte Tellur-Lithium-Austausch sowohl in Hexan als auch in Ethern ist recht ungewöhnlich, da für 1,4-Ditellurverbindungen in Hexan und THF unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber $n\text{BuLi}$ beschrieben wurden^[16]. Die überraschende Stabilität von **4** könnte unter anderem darauf zurückzuführen sein, daß diese Verbindung als Feststoff anfällt.

Weitere Umsetzungen von **4** mit anorganischen und organischen mono- und difunktionellen Reagentien werden zur Zeit durchgeführt. Erste Ergebnisse mit analogen 1,3-dimetallierten Verbindungen, jedoch anderen Hauptgruppenelementen an Stelle des Schwefelatoms, zeigen, daß das Konzept des doppelten Tellur-Lithium- und Zinn-Lithium-Austausches zur Darstellung weiterer 1,3-dilithierter Verbindungen der Form $\text{Li-CH}_2\text{E-CH}_2\text{-Li}$ (E = Element der 14.–16. Gruppe, gegebenenfalls mit Substituenten) genutzt werden kann.

Experimentelles

2 (aus **1**): 20 mmol $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{I}$ wurden zu einer Suspension von 11 mmol $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in 30 mL THF gegeben, und es wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit jeweils 25 mL Hexan extrahiert. **2** wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 165 °C Ofentemperatur/0.001 Torr als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 92% erhalten. – ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.75–1.1 (m, 12H; SnCH_2C), 1.2–1.4, 1.4–1.7 (m, 42H; CCH_2C , CCH_3), 2.00 (s, 4H, $^2J(\text{H},\text{Sn})$ = 40.4 Hz; SnCH_2S); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CDCl_3): δ = 9.6 (6C, $^1J(\text{C},^{119/117}\text{Sn})$ = 329.6/315.0 Hz; SnCH_2C), 13.7 (6C, CCH_3), 17.3 (2C, $^1J(\text{C},^{119/117}\text{Sn})$ = 233.7/223.2 Hz, $^3J(\text{C},\text{Sn})$ = 30.3 Hz; SnCH_2S), 27.3 (6C, $^3J(\text{C},^{119/117}\text{Sn})$ = 55.9/53.7 Hz; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 29.1 (6C, $^2J(\text{C},\text{Sn})$ = 20.8 Hz; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{C}$); ¹¹⁹Sn-NMR (74.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, SnMe_4): δ = –18.3; MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 640 (4) [M^+], 583 (40) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 527 (37) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$], 291 (70) [HSnBu_3^+], 235 (78) [$\text{H}_2\text{SnBu}_2^+$], 179 (100) [H_3SnBu^+]; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{SSn}_2$.

2 und **3** aus **6**: Unter Schutzgas wurden 10 mmol **6** gelöst in 50 mL Et_2O , bei –30 °C mit 20 mmol $n\text{BuLi}$ in Hexan versetzt; es wurde 5 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt, wobei **4** als farbloser Feststoff ausfiel. Das Nebenprodukt TeBu_2 wurde durch viermaliges Zentrifugieren und Waschen mit Diethylether mit dem Überstand abgetrennt. Zu der so erhaltenen Suspension von **4** in ca. 30 mL Et_2O wurden bei –20 °C 20 mmol Bu_3SnCl (bzw. Me_2PhSiCl), gelöst in 5 mL Et_2O , gegeben und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde wie oben beschrieben aufgear-

beitet. Ausbeute: 89% **2**/74% **3** (Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 155 °C Ofentemperatur/0.001 Torr). – Die Darstellung von **3** aus **2** gelang analog in THF als Lösungsmittel. Ausbeute: 84% [**14**].

6: Zu einer unter Schutzgas aus 12.8 g (0.1 mol) Tellurpulver in 150 mL THF und 0.1 mol $n\text{BuLi}$ in 42 mL Hexan hergestellten BuTeLi -Lösung wurden bei –78 °C 9.8 g **5** (0.05 mol), gelöst in 5 mL THF, gegeben. Man ließ innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmen, entfernte die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum, extrahierte den Rückstand viermal mit je 100 mL Hexan und entfernte erneut die leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum. Nach Kugelrohrdestillation bei 135 °C Ofentemperatur/0.001 Torr erhielt man **6** als farbloses Öl (Spuren von Ditelluriden können die Verbindung rot färben) mit einer Ausbeute von 83%. – ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.87 (t, 6H, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.2 Hz; CCH_3), 1.34 (sextett, 4H, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz; CCH_2CH_3), 1.73 (qin, 4H, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.4 Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.72 (t, 4H, $^3J(\text{H},\text{H})$ = 7.5 Hz; TeCH_2C), 3.69 (s, 4H, $^1J(\text{H},\text{Te})$ = 32.3 Hz; TeCH_2S); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CDCl_3): δ = 5.0 (2C, $^1J(\text{C},\text{Te})$ = 201.2 Hz; TeCH_2S), 5.4 (2C, $^1J(\text{C},\text{Te})$ = 151.4 Hz; TeCH_2C), 13.3 (2C, CCH_3), 24.9 (2C, $^3J(\text{C},\text{Te})$ = 10.7 Hz; CCH_2CH_3), 33.9 (2C, $^2J(\text{C},\text{Te})$ = 9.8 Hz; $\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{C}$); ¹²⁷Te-NMR (63.2 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TeMe_2): δ = 303.4; MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (2) [M^+], 373 (22) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 58 (100) [$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$]; korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Te}_2$.

Eingegangen am 31. Oktober 1995 [Z 8517]

Stichworte: Bis(lithiomethyl)sulfid · 1,3-Dilithioverbindungen · Lithiumverbindungen · Transmetallierungen

- [1] a) A. Krief, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2531–2640; b) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *21*, 410–429; c) A. Maercker, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. **1952**–, Bd. E19d, **1993**, S. 448–566.
- [2] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6848–6849.
- [3] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–61.
- [4] D. J. Peterson, J. H. Collins, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2373–2376.
- [5] Bis(lithiomethyl)sulfoxid und Bis(lithiomethyl)sulfon lassen sich hingegen durch Wasserstoff-Lithium-Austausch darstellen: E. M. Kaiser, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 53–64.
- [6] Die einzigen 1,3-Dihalogenverbindungen, die zur Darstellung von 1,3-Dilithioverbindungen genutzt werden konnten, sind Bis(chlormethyl)dimethylsilan [**1c**] und Bis(iodmethyl)dimethylstannan: H. Schumann, R. Mohtachemi, M. Schwichtenberg, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1510–1513.
- [7] N. Petragiani, J. V. Comasseto, *Synthesis* **1991**, 897–919.
- [8] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1717–1720.
- [9] K. J. Irgolic, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. **1952**–, Bd. E12b, **1990**, S. 440–443.
- [10] W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481–1487.
- [11] E. Weissflog, M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 146–148.
- [12] Die Strukturformel von **4** gibt nur die Reaktivität dieser Dilithioverbindung wieder und sagt nichts über die wahre Struktur dieser Verbindung aus.
- [13] Strukturdiskussion von 1,3-Dilithiopropanen: P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7617–7623.
- [14] Darstellung von **3**: A. Hasomi, K. Ogata, M. Ohkuma, M. Hojo, *Synlett* **1991**, 557–558.
- [15] E. J. Verner, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 375–377.
- [16] A. Maercker, H. Bodenstedt, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1387–1388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1339–1340.

Berichtigung

In der Zeitschrift „Selektive Katalyse durch reaktionskomplementäre Hohlräume in Siliciumdioxid“ von W. F. Maier und J. Heilmann (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 491–493) ist die Reaktionsgeschwindigkeit von 7 mmol $\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$ auf 0.07 mmol $\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$ zu korrigieren (S. 492, rechte Spalte Mitte). Außerdem fehlt die Angabe, daß bei diesem Experiment 1.0 g Katalysator A eingesetzt wurden.