

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

Um die Bildung von **4** zu belegen, wurden Umsetzungen von aus **6** durch Tellur-Lithium-Austausch gebildetem **4** mit  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Me}_2\text{PhSiCl}$  sowie von aus **2** durch Zinn-Lithium-Austausch gebildetem **4** mit  $\text{Me}_2\text{PhSiCl}$  durchgeführt (vgl. Schema 1 und 2<sup>[14]</sup>). 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<sup>[15]</sup>? Durch Abtrennen des durch Metall-Lithium-Austausch gebildeten  $\text{TeBu}_2$  bzw.  $\text{SnBu}_4$  konnte gezeigt werden, daß dieser Austausch quantitativ erfolgt (Antwort auf Frage 1). Die Reaktion von **4** mit  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  führte in >95% Ausbeute (NMR-spektroskopisch bestimmt, nicht abgetrenntes  $\text{TeBu}_2$  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-Diteluraverbindungen in Hexan und THF unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber  $n\text{BuLi}$  beschrieben wurden<sup>[16]</sup>. 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  $\text{LiCH}_2\text{E}-\text{CH}_2\text{Li}$  (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.  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 0.75\text{--}1.1$  (m, 12H;  $\text{SnCH}_2\text{C}$ ), 1.2–1.4, 1.4–1.7 (m, 42H;  $\text{CCH}_2\text{C}$ ,  $\text{CCH}_3$ ), 2.00 (s, 4H,  $^2\text{J}(\text{H},\text{Sn}) = 40.4$  Hz;  $\text{SnCH}_2\text{S}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.6$  (6C,  $^1\text{J}(\text{C}, {}^{119/117}\text{Sn}) = 329.6/315.0$  Hz;  $\text{SnCH}_2\text{C}$ ), 13.7 (6C,  $\text{CCH}_3$ ), 17.3 (2C,  $^1\text{J}(\text{C}, {}^{119/117}\text{Sn}) = 233.7/223.2$  Hz,  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 30.3$  Hz;  $\text{SnCH}_2\text{S}$ ), 27.3 (6C,  $^3\text{J}(\text{C}, {}^{119/117}\text{Sn}) = 55.9/53.7$  Hz;  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ), 29.1 (6C,  $^2\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 20.8$  Hz;  $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ );  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (74.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{SnMe}_4$ ):  $\delta = -18.3$ ; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 640 (4) [ $\text{M}^+$ ], 583 (40) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 527 (37) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$ ], 291 (70) [ $\text{HSnBu}_4^+$ ], 235 (78) [ $\text{H}_2\text{SnBu}_4^+$ ], 179 (100) [ $\text{H}_3\text{SnBu}_4^+$ ]; korrekte Elementaranalyse für  $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{SSn}_2$ .

**2** und **3** ausgend von **6**: Unter Schutzgas wurden 10 mmol **6** gelöst in 50 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , 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  $\text{TeBu}_2$  wurde durch viermaliges Zentrifugieren und Waschen mit Diethylether mit dem Überstand abgetrennt. Zu der so erhaltenen Suspension von **4** in ca. 30 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden bei –20 °C 20 mmol  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  (bzw.  $\text{Me}_2\text{PhSiCl}$ ), gelöst in 5 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , 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  $\text{BuTeLi}$ -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 Ditteluriden können die Verbindung rot färben) mit einer Ausbeute von 83%. –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta = 0.87$  (t, 6H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz;  $\text{CCH}_3$ ), 1.34 (sextett, 4H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.3$  Hz;  $\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.73 (quin, 4H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.4$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.72 (t, 4H,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz;  $\text{TeCH}_2\text{C}$ ), 3.69 (s, 4H,  $^1\text{J}(\text{H},\text{Te}) = 32.3$  Hz;  $\text{TeCH}_2\text{S}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.0$  (2C,  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Te}) = 201.2$  Hz;  $\text{TeCH}_2\text{S}$ ), 5.4 (2C,  $^1\text{J}(\text{C}, \text{Te}) = 151.4$  Hz;  $\text{TeCH}_2\text{C}$ ), 13.3 (2C,  $\text{CCH}_3$ ), 24.9 (2C,  $^3\text{J}(\text{C}, \text{Te}) = 10.7$  Hz;  $\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ), 33.9 (2C,  $^2\text{J}(\text{C}, \text{Te}) = 9.8$  Hz;  $\text{TeCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ );  $^{127}\text{Te-NMR}$  (63.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{TeMe}_3$ ):  $\delta = 303.4$ ; MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 430 (2) [ $\text{M}^+$ ], 373 (22) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 58 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$ ]; korrekte Elementaranalyse für  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{STe}_2$ .

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. Akerman, 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. Petragnani, 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 Zuschrift „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.