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 [°]: Mn-Cp: 177.1 (Zentrum des C_5H_5 -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 $C_5H_5Mn(CO)_3$ -Derivate typischen CO-Absorptionen bei 1944 (E, vs) und 2025 cm^{-1} (A_1 , 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 CH_2Cl_2 als pfirsichfarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten. Das IR-Spektrum zeigt das für $C_5H_5Mn(CO)_3$ -Derivate typische Bandenmuster. Der Strukturvorschlag wird weiterhin durch das ^1H -NMR-Spektrum gestützt. Schließlich kommt man ausgehend von Komplex **4** mit Tris(acetonitril)tricarboxymolybdän 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 $-78^\circ C$ 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 (CH_2Cl_2 , $\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1942 (E, vs), 2024 (A_1 , s); ^1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.83, 5.18 (C_5H_4Mn), 6.2 (1 H, m), 6.55 (1 H, m), 6.60 (1 H, m), 6.63 (2 H, m); ^{13}C -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 83.15, 85.85, 95.73 (C_5H_4Mn), 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 (CH_2Cl_2 , $\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1941 (E, vs), 2024 (A_1 , s); ^1H -NMR (400 Mhz, C_6D_6): 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" $Li[HB(C_2H_5)_3]$ (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 $-78^\circ C$ in 10 mL einer THF-Lösung von 330 mg (1.1 mmol) frisch vorbereitetem $Co(CO)_4I$ transferiert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt wurde, rührt 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 ($\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1944(vs), 1970(s), 2025(s), 2033(s); ^1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.51 (s, CH_2), 3.92, 3.84 (A_2B_2 , C_5H_4Mn), 4.35, 4.30 (A_2B_2 , C_5H_4Co).

6: Zu der wie bei der Synthese von **5** bereiteten Lösung von **4** in 20 mL Toluol werden 220 mg (1 mmol) $(C_5H_5)_3TiCl$ gegeben. Die Reaktionslösung wird nach

zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur bis zur Trockne eingengt, anschließend dreimal mit je 10 mL CH_2Cl_2 extrahiert und filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und zur Kristallisation des Produktes auf $-34^\circ C$ abgekühlt. Das mikrokristalline pfirsichfarbene Produkt sammelt man auf einer Fritte und trocknet es ca. 12 h unter Vakuum; Ausbeute 270 mg (69%). IR (CH_2Cl_2 , $\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1933 (E, vs), 2020 (A_1 , s); ^1H -NMR (400 MHz, $[D_6]$ Aceton): δ = 3.71 (s, CH_2), 6.65 (s, Cp), 4.85, 4.97 ("t", C_5H_4Mn), 6.44, 6.72 ("t", C_5H_4Ti); ^{13}C -NMR (400 MHz, $[D_6]$ 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) $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man kühlt auf $0^\circ C$ und tropft eine Lösung von 50 μL Brom in 10 mL THF zu. Nach 1 h Rühren 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 (CH_2Cl_2 , $\nu(CO)$ [cm^{-1}]): 1936(vs), 1966(vs), 2022(s), 2042(s); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 2.80 (s, CH_2), 4.61 ("t", C_5H_4Mo), 4.35 ("t", C_5H_4Mo), 3.95 ("t", C_5H_4Mn), 3.87 ("t", C_5H_4Mn); ^{13}C -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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. Bryndzay, 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. Nazzari, 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 Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87). **3a** bildet aus Hexan orangefarbene Prismen. Die beobachteten Auslöschungen ($0kl:k=2n+1$, $h0l:l=2n+1$, $okl:l=2n+1$) 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; $C_{14}H_9MnO_3$; $Z=8$; $\rho_{\text{ver.}}=1.528$ g cm⁻³; Syntex P2₁, MoK_{α} -Strahlung ($\lambda=71.073$ pm), Graphit-Monochromator; $T=-50 \pm 1^\circ C$; $1.0^\circ \leq \theta \leq 26.0^\circ$; ω -Scan; variable Scan-Breite und Meßzeit $t(\text{max})=70$ s. 2983 gemessene Reflexe, 2039 (NO) unabhängige Reflexe mit $I>1.0\sigma(I)$ und 192 (NV) Parameter "full matrix least squares"-verfeinert. $R=\sum(|F_o|-|F_c|)/\sum F_o=0.037$; $R_w=[\sum w(|F_o|-|F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2}=0.033$; $GOF=[\sum w(|F_o|-|F_c|)^2/(\sum (NO-NV))]^{1/2}=2.047$ mit $w=1/\sigma^2(F_o)$. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur $\mu=10.4$ cm⁻¹. Die Wasserstofflagen sind Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit einem kollektiven isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus beträgt die Restelektronendichte $+0.32$ e⁻/Å³ bzw. -0.38 e⁻/Å³ bei einem shift/err < 0.00. b) M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi in R. B. King, J. I. 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
Paffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

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

zwei Fällen auch isoliert werden^[1e]. α -Isocyanatoacrylsäureester wurden einmal als Zwischenstufen bei der Thermolyse von 1-Isocyanatocyclobutan-2-carbonsäureethylester 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 -Didehydroamino-säureester 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 R¹ 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 abtrennbaren – 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 Dehydroaminosäuren **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** ($n = 14-15$)^[5] haben wir keine Erklärung. Die Eigenschaften von **7** stimmen mit den Eigenschaften der durch Verseifen der *N*-Acetyldehydroalanin-Polymere erhaltenen Poly(α -aminoacrylsäure)^[6] 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-Methylantracen 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^[8]: Weder mit Anthracen noch mit 9-Methoxyanthracenen 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 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. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.93 (s, 3H, CH₃), 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. Beißwenger, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1497; b) T. Beißwenger, 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. Dulong 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 C_s-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_s-S-Rotation und *nicht* C_s-Inversion verantwortlich gemacht^[4]. Ab-initio-Rechnungen kamen zu einem ähnlichen Ergebnis^[5]. Danach sind negative Hyperkonjugation (n_c-σ*_{SR}³) 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.

	$[R^1R^2C-SO_2R^3]^{\ominus} Li^{\oplus}$ 1	$R^1R^2C(H)-SO_2R^3$ 2	
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 *n*BuLi 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 Δ*G*₂₁₅[‡] 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 Δ*G*₂₁₅[‡]-Wert von ebenfalls nur 9.7 ± 0.2 kcal mol^{–1} (*c* = 2.8 × 10^{–1} mol L^{–1})^[7]. Der Δ*G*[‡]-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. Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid auf 10.1 ± 0.2 kcal mol^{–1}^[8].

Trifluormethylsulfone (*Triflone*) sind um ca. 10 p*K*_a-Einheiten acider als Phenylsulfone^[9]. Wir fanden, daß Lithiotriflone auch wesentlich konfigurationsstabiler als Lithio(*phenyl*)sulfone sind. Durch Metallierung des optisch aktiven Triflons (+)-**2d**^[10] 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^{–3} bis 120 × 10^{–3} mol L^{–1} in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Sie verläuft nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit einer Racemisierungsbarriere Δ*G*₂₃₉[‡] 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 Δ*H*[‡] zu 16.7 ± 0.3 kcal mol^{–1} und Δ*S*[‡] 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(1*H*)-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 [D₄]Diglyme eine Enantiomerisierungsbarriere Δ*G*₃₃₃[‡] 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 Δ*G*₃₃₃[‡]-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.