

Derivaten (2)–(4) ($\Delta\delta_{hd}$ =70–90) zu einer vier- bis fünfmal so großen Verschiebung nach tieferem Feld wie bei den H-Verbindungen ($\Delta\delta_{ce}$ =14–24). Hieraus darf man schließen, daß in den Cyclopropylidencarbenoiden schon eine beträchtliche Lockerung (5a) der CBr-Bindung^[14] oder gar eine Umhybridisierung (5b) vorliegt, vgl. die (•)-Verschiebung in (6)^[12] und (7)^[15]. Weitere Untersuchungen^[12] (Variation des Halogens und des Metalls, Messung von ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen usw.) sind für genauere Aussagen notwendig^[16].

Eingegangen am 21. Juni 1979 [Z 297a]

- [1] a) G. Köbrich, H. Trapp, Z. Naturforsch. B 18, 1125 (1963); b) G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 43 (1972); P. J. Stang, Chem. Rev. 78, 383 (1978).
- [2] T. Hiyama, H. Saimoto, K. Nishio, M. Shinoda, H. Yamamoto, J. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1979, 2043; R. Dammann, D. Seebach, Chem. Ber. 112, 2167 (1979); D. Masure, C. Chiut, R. Sauvêtre, J. F. Normant, Synthesis 1978, 458; D. Seyerth, R. L. Lambert, M. Massol, J. Organomet. Chem. 88, 255 (1975) und dort zitierte frühere Arbeiten.
- [3] Bei (a) Retention der Olefinkonfiguration; bei (c) Retention am Carbenoid-C-Atom; bei (b) konfigurativ noch nicht geklärte Stereoselektivität [2].
- [4] Matrix-IR-Messungen an M^+CCl_3^- bei 15 K; D. A. Hatzenbühler, L. Andrews, F. A. Carey, J. Am. Chem. Soc. 97, 187 (1975).
- [5] (2a)–(4a) erhält man nach der Doering-Methode aus $^{13}\text{CHBr}_3$ und den Olefinen: H. Siegel, D. Seebach, J. Lab. Compd. 1979, im Druck.
- [6] Wir danken Prof. E. Vogel, Köln, für Bicyclo[4.4.0]deca-1(6),3,8-trien, den Vorläufer von (4a).
- [7] M. Braun, R. Dammann, D. Seebach, Chem. Ber. 108, 2368 (1975).
- [8] L. Skatobel, Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963).
- [9] C. Charrier, D. E. Dorman, J. D. Roberts, J. Org. Chem. 38, 2644 (1973).
- [10] J. P. C. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974).
- [11] Ethenyl- [10] (sp^2) und Ethinyl- [12] (sp)-C-Atome erfahren beim Ersatz von H durch Li eine Tieffeldverschiebung, die wohl auf eine Polarisierung des π -Systems zurückzuführen ist: J. E. Williams, Jr., A. Streitwieser, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 2634 (1975). Die $\Delta\delta_{de}$ -Werte sind also mit dem sp^3 -Modell des Cyclopropanes (Coulson-Moffit, „Bananenbindungen“) besser vereinbar als mit dem sp^2 -Modell von Walsh.
- [12] H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, unveröffentlichte Versuche.
- [13] G. Chassaing, A. Marquet, Tetrahedron 34, 1399 (1978); T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, J. Org. Chem. 43, 4346 (1978).
- [14] Formulierungen dieser Art finden sich schon in Köbrichs Publikationen [1b] und wurden aus rein chemischen Befunden abgeleitet.
- [15] G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977).
- [16] (5b) könnte man als LiBr-Komplex von Singulett-Cyclopropyliden auffassen, für dessen Carben-C Berechnungen eine Ladung von -0.21 ergeben [R. Gleiter, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5457 (1968)]. Die wohl dokumentierte Destabilisierung beim Übergang von pyramidalen zu planar-trigonalen Anordnungen an Atomen in Dreiringen spricht auf den ersten Blick gegen die Formulierung (5b), der die Geometrie [P. W. Dillon, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 99, 2435 (1977); D. J. Pasto, M. Haley, D. M. Chipman, ibid. 100, 5272 (1978)] von Cyclopropyliden zugrundegelegt wurde.

^{13}C -NMR-Spektren von Tribrommethyl- und 1,1-Dibromethylolithium

Von Herbert Siegel, Kurt Hiltbrunner und Dieter Seebach^[1]

Nach Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer Lösung von ^{13}C -markiertem Tetrabrommethan^[1] [(1a), $\delta = -29.8$] in Tetrahydrofuran, also nach Brom/Lithium-Austausch zu (1b), bei -100°C im Meßrohr^[2] beobachtet man das in Abbildung 1A gezeigte ^{13}C -NMR-Spektrum. Praktisch die gesamte Markierungsintensität erscheint in drei, wenigstens für einige Stunden stabilen Tieffeldsignalen: einem Quartett (q_1 , $J=43$ Hz) bei $\delta=101.5$, einem scharfen Singulett (s) bei $\delta=144.1$ und einem zweiten Quartett (q_2 , $J=40$ Hz) bei $\delta=152.2$. Zugabe von Methanol löscht alle drei Resonanzen

momentan. Beim Aufwärmten auf -80°C verschwindet q_1 , zugunsten von q_2 , welches dabei an Struktur verliert; bei -70°C ist nur noch s vorhanden, dessen Intensität bei weiterem Erwärmern abnimmt, aber erst bei -40°C Null wird^[3]. Gibt man zu einer nur das Singulett aufweisenden Lösung bei -70°C Methanol, so entsteht kein Tribrommethan [(1c), $\delta_{^{13}\text{C}}=9.7$]; das für Tribrommethylolithium (1b) charakteristische^[4] Hydrolyseprodukt bildet sich nur, solange die beiden anderen Signale noch sichtbar sind.

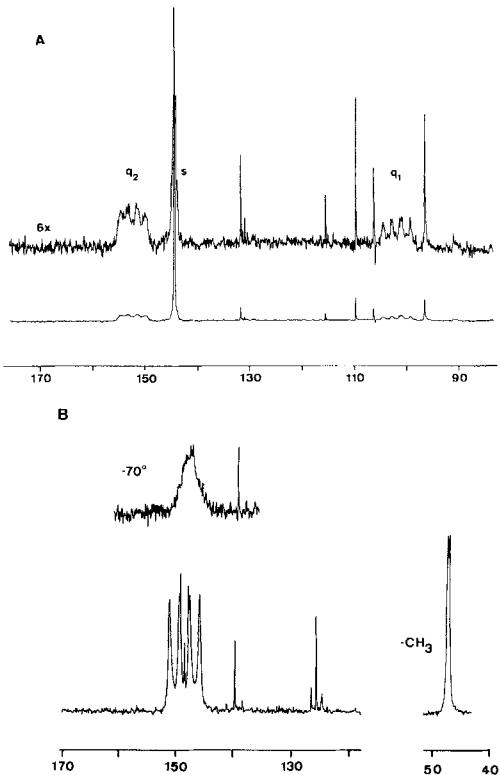


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren (H-entkoppelt) von Lösungen von (1b). A. und (2b). B. in Tetrahydrofuran/Perdeuterio-THF (9:1) bei -100°C . Die Verschiebungen sind wie im Text in δ -Werten relativ zu TMS angegeben. Varian XL-100-Spektrometer, FT-Messungen.

In Abbildung 1B ist das auf gleiche Weise aus 1,1,1-Tribrommethan [(2a), 90% $^{13}\text{CH}_3$, 20% $^{13}\text{CH}_3$; aus (1b) und markiertem Iodmethan] erhaltenen einzige Tieffeldsignal wiedergegeben, ein 45Hz-Quartett mit einer 8Hz-Feinaufspaltung ($J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}}$). Wie bei (1b) führt Erwärmung auf -80°C zum Verlust der Struktur, jedoch tritt selbst bei höheren Temperaturen kein Singulett auf, das Signal ist – mit verminderter Intensität – noch bei -40°C beobachtbar. Bei erneutem Abkühlen auf -100°C nimmt es wieder Quartett-Struktur an. Mit Methanol reagiert (2b) zum 1,1-Dibromethan (2c).

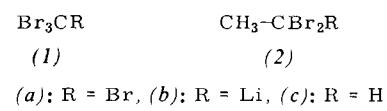


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von (2a)–(2c).

	δC^1	$J_{\text{C}-\text{C}}$ [Hz]	δC^2	$J_{\text{C}-\text{H}}$ [Hz]
(2a)	31.5	38	49.4	132
(2b)	147.0	8	45.4	127
(2c)	40.1	37	31.8	180 (C ¹) 131 (C ²)

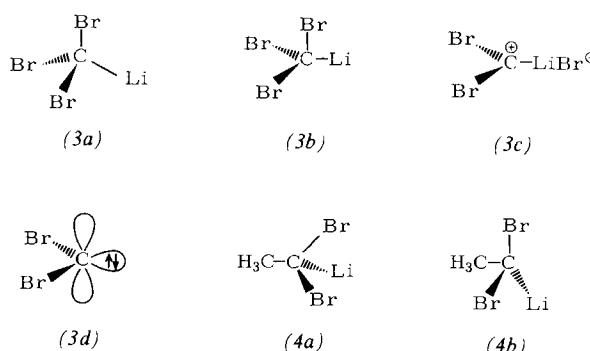
Wie bei den Cyclopropylidenderivaten^[2] erscheinen die ^{13}C -NMR-Signale der hier untersuchten Bromlithiumcarbe-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. Siegel, K. Hiltbrunner
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

noide (*1b*) und (*2b*) bei unerwartet tiefem Feld: Ersatz von H durch Li in Tribrom- bzw. von Br durch Li in Tetrabrommethan verursacht Tieffeldverschiebung (q_2) von $\Delta\delta = 142$ bzw. 182 (die in THF gemessenen Daten der Ethane (*2*) zeigt Tabelle 1).

In der Lösung von (*1b*) liegen drei Spezies vor. Zwei zeigen wie auch (*2b*) eine 1:1:1:1-Quartett-Kopplung mit einem ^7Li -Atom (Kernspin 3/2). Dieser Befund ist der erstmalige Nachweis von nicht ionisierten, auf der NMR-Zeitskala monomeren Organolithiumverbindungen. Die Kopplungskonstanten $J_{\text{Li}-^{13}\text{C}}$ von 40–50 Hz sind drei- bis viermal so groß wie bei RLi-Aggregaten^[5]; andererseits fällt die C-C-Kopplung beim Übergang vom Halogenalkan (*2a*) zum Carbenoid (*2b*) von einem im typischen sp^3-sp^3 -Bereich (30–40 Hz) liegenden Wert auf ca. ein Fünftel (kleinstes je an einem Ethan gemessenes $J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}}$)^[6].

Verschiebungen und Kopplungen deuten auf ungewöhnliche Bindungszustände hin. Aus dem Verlust der Quartettstrukturen beim Aufwärmen (vgl. auch^[2]) folgt, daß die C-Li-Bindung an einem auf der NMR-Zeitskala immer schneller werdenden, dynamischen Prozeß teilnimmt.



Das Quartettsignal q_1 von (*1b*) könnte man einer normalen Tetraederstruktur (*3a*) mit stark polarisierten Br-C-Bindungen zuordnen; die größere Tieffeldverschiebung der thermisch stabileren q_2 -Spezies ließe sich mit Strukturen wie (*3b*) oder (*3c*) erklären, in denen die schrittweise^[7] Ablösung von LiBr vom Carbenoid-C-Atom zu einer Verzerrung in Richtung auf sp^2 -Geometrie, (*3b*), oder zu einer linearen Anordnung^[8], (*3c*), geführt hat, in der ein Bromid-Ion vom Kohlenstoff zum Lithium gewandert ist. (*3b*) und (*3c*) mag man als LiBr-Komplexe des Dibromcarbens (*3d*) auffassen, denn wir das nicht mehr Li-gekoppelte s-Signal zuordnen^[9]. Für freies Tribrommethylanion oder ein O-Ylid ist eine viel geringere Verschiebung zu erwarten^[9a, 10]. Das Wegreagieren der s-Spezies zwischen –70 und –40 °C ist mit der Beobachtung^[4] einer exothermen Reaktion^[11] in diesem Temperaturbereich vereinbar. – Wenn die „normalen“ Regeln gelten, dann deutet die kleine C-C-Kopplungskonstante des Ethanderivats (*2b*) darauf hin, daß die Tetraedergeometrie (*4a*) am Carbenoidzentrum so verzerrt ist, siehe (*4b*), daß die C-C-Bindung einen stark erhöhten p-Charakter annimmt.

Eingegangen am 2. August 1979 [Z 297 b]

[1] H. Siegel, D. Seebach, J. Lab. Compd. 1979, im Druck.

[2] D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, Angew. Chem. 91, 844 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).

[3] Die relative Stabilität ist also $q_1 < q_2 < \text{s-Spezies}$; daß alle drei bei einer Temperatur (–100 °C) entstehen, bei der sie sich noch nicht ineinander umwandeln, ist auf lokale, kurzfristige Erwärmung während der Zugabe von Butyllithium zurückzuführen. Erzeugt man Tribrommethylolithium bei –110 °C, so sind nur q_1 und q_2 zu sehen.

[4] R. H. Fischer, G. Köbrich, Chem. Ber. 101, 3230 (1968).

[5] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3244 (1968); S. Bywater, P. Lachance, D. J. Warsford, J. Phys. Chem. 79, 2148 (1975); J. Blenkins, H. K. Hofstee, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, J. Organomet. Chem. 168, 251 (1979).

[6] Die Veränderungen von C-H-Kopplungen in Li-Verbindungen sind viel geringer: J. P. C. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974); G. Chassaing, A. Marquet, Tetrahedron 34, 1399 (1978). – In Cyclopropanen beträgt die C-C-Kopplung ca. 15 Hz; an einem Bicyclobutanderivat wurde eine Kopplung von 5 Hz gefunden: M. Pomerantz, R. Fink, G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. 98, 291 (1976). – i-Propyl- und t-Butyllithium haben $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von 22.9 bzw. 28.4 Hz: T. Spoormaker, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 380 (1979).

[7] Beim Zerfall von Trichlormethylolithium schlossen O. M. Nefedov und A. I. Dyachenko aus kalorimetrischen Messungen auf eine synchrone Ablösung von Lithiumchlorid: Angew. Chem. 84, 527 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 507 (1972).

[8] D. A. Hatzenbühler, L. Andrews, F. A. Carey, J. Am. Chem. Soc. 97, 187 (1975).

[9] a) (*3c*) kann man auch als Dibrom(lithio)carbeniumion auffassen. Da die beobachteten Spezies in THF vorliegen, müssen auch Strukturen wie $(\text{CH}_2)_4\ddot{\text{O}}\text{CBr}_2\text{Li}$ [entsprechend (*3c*)] oder $(\text{CH}_2)_4\ddot{\text{O}}\text{CBr}_2$ und $[(\text{CH}_2)_4\ddot{\text{O}}\text{Li}]_2\text{CBr}_2$ [entsprechend (*3d*)] erwogen werden. Die Tatsache, daß die q_2 -Spezies mit Methanol CHBr_3 ergibt, ist besser mit (*3b*) als mit (*3c*) vereinbar. – b) Für Carben-Liganden in Übergangsmetallkomplexen findet man δ -Werte von 260–360 [C. G. Kreiter, V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 142 (1972)]. Die geringe Verschiebungsdifferenz zwischen s und q_2 läßt auf große Carbenähnlichkeit der q_2 -Spezies schließen. – c) Für das Vorliegen von Dibromcarben spricht auch, daß Fischer und Köbrich beim Zerfall von Tribrommethylolithium in Gegenwart von Cyclohexen 7,7-Dibromnorcaran erhielten^[9].

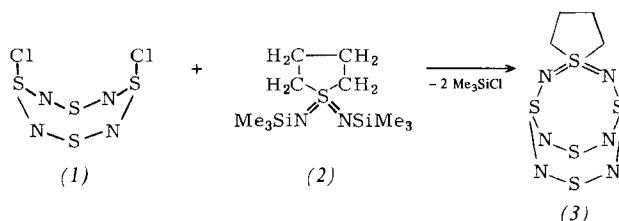
[10] T. Bottin-Strzałko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, J. Org. Chem. 43, 4346 (1978); T. A. Albright, E. E. Schweizer, ibid. 41, 1168 (1976).

[11] Neben kohleartigen unlöslichen Feststoffen fanden wir unter den Reaktionsprodukten das Dimer von (*3d*), Tetrabromethylen.

S₅N₆(CH₂)₄, das erste spirocyclische (1'λ⁶-Thiacyclopentan)-Derivat einer Schwefel-Stickstoff-Verbindung^[**]

Von Herbert W. Roesky, Cornelia Graf, M. N. S. Rao, Bernt Krebs und Gerald Henkel^[*]

Bei der korbtartig gebauten Verbindung S₅N₆^[11] sollten die Schwefelatome mit der Koordinationszahl 2 eine Derivatbildung ermöglichen. Formale Dialkyl-Substitution am S-Atom des „Henkels“ im S₅N₆-Molekülgerüst läßt sich durch Umsetzung von S₄N₄Cl₂ (*1*) mit dem Thiacyclopentan-S,S-bis(trimethylsilylimid) (*2*)^[2] erreichen. (*1*) ist durch Reaktion von S₄N₄ mit Chlor erhältlich^[3].



Das spirocyclische Produkt (*3*) wurde als gelbe, gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindliche Kristalle isoliert. Beim Erwärmen auf 150 °C beobachtet man Rotfärbung, bei 151 °C explosionsartige Zersetzung (im Massenspektrum fanden wir nur Fragmente der neuen Verbindung). (*3*) ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum unzersetzt löslich, weshalb eine ¹H-NMR-Untersuchung bisher nicht gelang.

Die Röntgen-Strukturanalyse von (*3*) (monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 7.056(2)$, $b = 13.272(4)$, $c = 11.660(3)$ Å,

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. C. Graf, Dr. M. N. S. Rao [**]
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

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

[***] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.