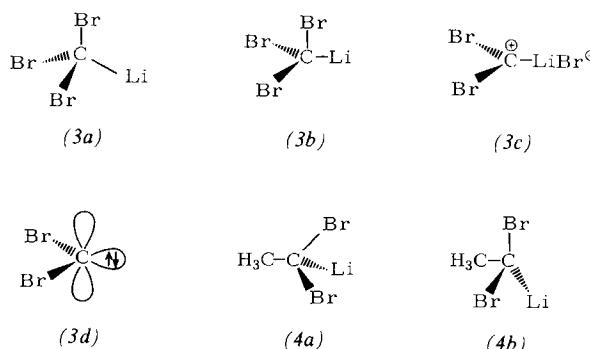


noide (*1b*) und (*2b*) bei unerwartet tiefem Feld: Ersatz von H durch Li in Tribrom- bzw. von Br durch Li in Tetrabrommethan verursacht Tieffeldverschiebung (q_2) von $\Delta\delta = 142$ bzw. 182 (die in THF gemessenen Daten der Ethane (*2*) zeigt Tabelle 1).

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 $q_1 < q_2 < s$ -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].

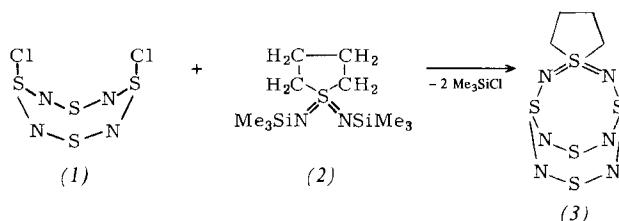
[10] T. Bottin-Strzałko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, J. Org. Chem. 43, 4346 (1978); T. A. Albright, E. E. Schweizer, ibid. 41, 1168 (1976).

[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.

$\beta = 101.57(3)^\circ$, $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometerdaten, $R = 3.4\%$) beweist die Spiroverknüpfung des Thiacyclopentanrings an S1 des bicyclischen SN-Skeletts (Abb. 1). Der Achtring ohne S1, N1 und N4 hat eine dem S_4N_4 -Molekül analogen Konformation, die beiden anderen ($S1-N1-S2-N2-S4-N5-S3-N4$ und $S1-N1-S2-N3-S5-N6-S3-N4$) weisen eine dem S_8 -Molekül vergleichbare Kronenform auf. Der Abstand zwischen S4 und S5 von $2.454(1)$ Å entspricht einer transanularen Wechselwirkung. Im Vergleich zu S_4N_4 (2.58 Å) ist dieser Kontakt stärker, jedoch schwächer als in S_5N_6 ($2.425(2)$ Å)^[1] sowie $S_5N_6(CH_3)_2$ ($2.433(3)$ Å)^[4]. Vom $S(CH_2)_4$ -Fünfring abgesehen, hat das Molekül (3) C_s -Symmetrie. In Abbildung 1 sind die über beide Molekühlhälften gemittelten Bindungslängen angegeben; Bindungswinkel S—N—S $121.1(2)-125.3(2)$, N—S(dreibindig)—N $104.0(2)-111.0(2)$, N—S(zweibindig)—N $118.4(2)-119.2(2)$, N—S(vierbindig)—N $124.1(2)^\circ$.

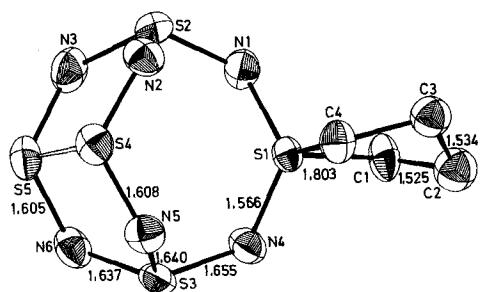


Abb. 1. Molekülstruktur von $S_5N_6(CH_2)_4$ im Kristall mit Bindungslängen (σ_{SN} und $\sigma_{SC}=0.003$, $\sigma_{CC}=0.010$ Å) und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 5 mmol (1) in 50 ml CH_3CN lässt man unter Kühlung (-5 bis -10 °C) und Röhren 5 mmol (2) in 25 ml CH_3CN zutropfen. Bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur (12 h) bildet sich ein graubrauner Niederschlag. Zur Reinigung werden Proben von ca. 50 mg in einer Mischung aus 30 ml CH_2Cl_2 und 10 ml CH_3CN gelöst. Nach Abziehen von 25 ml CH_2Cl_2 scheiden sich beim Aufbewahren im Kühlschrank gelbe Kristalle von (3) ab. Ausb. 40% (vor dem Umkristallisieren).

Eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 295b]

- [1] T. Chivers, J. Proctor, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 642; H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. W. Roesky, C. Graf, unveröffentlicht.
- [3] L. Zborilova, P. Gebauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 5 (1979).
- [4] W. S. Sheldrick, M. N. S. Rao, H. W. Roesky, Inorg. Chem., im Druck.

Die Chemie der $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe^[**]: Ungewöhnliche Eigenschaften einfacher Standardverbindungen

Von Hubert Schmidbaur und Erwin Weiß^[†]

Die Trimethylsilylgruppe Me_3Si- verleiht einer Vielzahl von Verbindungen synthetisch, anwendungstechnisch und analytisch wertvolle Eigenschaften. Ihre Vorteile als Schutz- und Abgangsgruppe sowie als inertes und hydrophobes Bauelement mit spezifischem Einfluss auf die Löslichkeit, Flüchtigkeit und Oberflächenbeschaffenheit von Stoffen haben sich in der Praxis bewährt.

[†] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

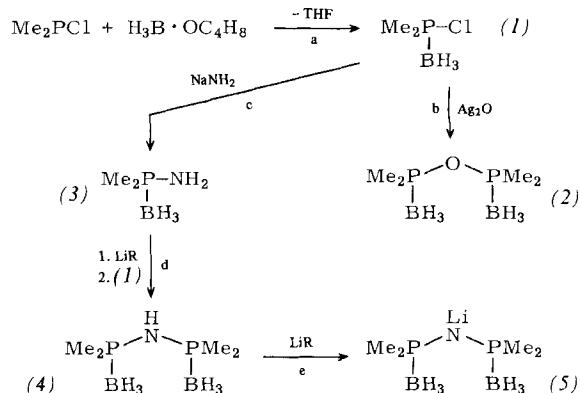
[**] 1. Mitteilung.



Es erscheint zunächst abwegig, von der isoelektronischen $Me_2(H_3B)P$ -Gruppe Ähnliches zu erwarten, da die sonst typische Labilität der BH-Funktion und die Formalladungen eine ganz andere Substanzcharakteristik nahelegen. Wir fanden jedoch, daß 1. alle zu den Me_3Si -Stammverbindungen analogen $Me_2(H_3B)P$ -Verbindungen existieren können, daß diese 2. thermisch und chemisch überraschend beständig sind, und 3. durch Substitutionsreaktionen den Zugang zu einer Vielfalt von Derivaten eröffnen.

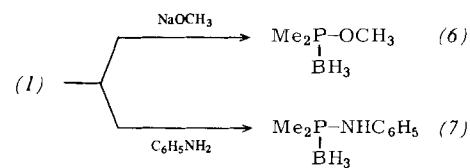
Das dem Chlor(trimethyl)silan entsprechende Chlorophosphan-boran (1) ist aus wohlfeilen Ausgangsstoffen einfach und quantitativ erhältlich (Weg a); die stabile, destillierbare Flüssigkeit ist nur wenig feuchtigkeitsempfindlich^[1].

Durch kontrollierte Hydrolyse oder – besser – mit Ag_2O (Weg b) kann aus (1) das dem Disiloxan analoge (2) hergestellt werden; seine luft- und wasserbeständigen Kristalle, $F_p = 74$ °C, sind ohne Zersetzung sublimierbar.



Die Ammonolyse von (1) mit NH_3 in Diethylether oder die Reaktion mit $NaNH_2$ (Weg c) führen quantitativ zum Analogon des (instabilen)^[2] Amino(trimethyl)silans; das Produkt (3) ist eine bei Raumtemperatur zerfließliche kristalline Substanz, die spontan weder NH_3 noch H_2 abspaltet und sich unzersetzt destillieren lässt. Nach Metallierung mit $n-C_4H_9Li$ in Pentan ergibt die Umsetzung (Weg d) mit weiterem (1) die dem Disilazan entsprechende Verbindung (4); sie ist wie (2) luft- und wasserbeständig, kann sublimiert und an der NH-Gruppe wiederum metalliert werden (Weg e), wodurch (5) als ein vielversprechendes Reagens^[3] zur Verfügung steht.

Einwirkung von $NaOCH_3$ auf (1) in Diethylether/Methanol liefert quantitativ das Methoxyphosphan-boran (6), dessen aromatischer Geruch an den des zugehörigen Silylathers erinnert. Der CH_3O -Rest in (6) ist gegen andere RO-Gruppen austauschbar. Mit Anilin reagiert (1) in Diethylether schon bei Raumtemperatur vollständig zu (7). Andere Amine geben analoge Produkte.



Die Konstitution aller genannten Verbindungen ist durch vollständige Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen [MS, IR, NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P)] gesichert.