

- [10] Pyrolyseofen direkt mit Tieftemperaturzelle (Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products) gekoppelt; 780 °C/10⁻⁵ Torr; Pyrolyserohr aus Quarz (8 × 50 mm); Distanz Ofenausgang – Fenster 50 mm.
- [11] Phospha- und Arsabenzol: *A. J. Ashe, III*, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971); Stibabenzol: *ibid.* 93, 6690 (1971); Zusammenfassung: *Acc. Chem. Res.* 11, 153 (1978).
- [12] Licht der Wellenlänge 254 oder 320 nm. Vermutlich wandelt sich Silabenzol hierbei in Dewar-Silabenzol um (neue Banden bei $\tilde{\nu}$ = 559, 591, 689, 728, 761, 818, 1084, 1263, 1890, 2142 cm⁻¹). Silicium begünstigt aufgrund der bevorzugten sp³-artigen Hybridisierung die Dewar-Form mit Si in Brückenkopfposition. Nach STO-3G-Rechnungen ([1b]; *R. O. W. Baumgärtner, G. Maier, M. T. Reetz*, unveröffentlicht) ist der Energieunterschied zwischen monocyclischer und Dewar-Form von 75.7 kcal/mol bei Benzol/Dewar-Benzol auf 29.5 kcal/mol bei Silabenzol/Dewar-Silabenzol erniedrigt.
- [13] Bei 37 K, wenn die Argon-Matrix weich genug ist, um intermolekulare Reaktionen zuzulassen, ist Silabenzol noch existenzfähig. Nach Aufwärmen auf ≈ 80 K – Argon dampft dabei völlig ab – ist zwar noch Propen, aber kein (4) mehr zu beobachten.
- [14] *B. Schlegel, S. Wolfe, K. Mislow*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 246.

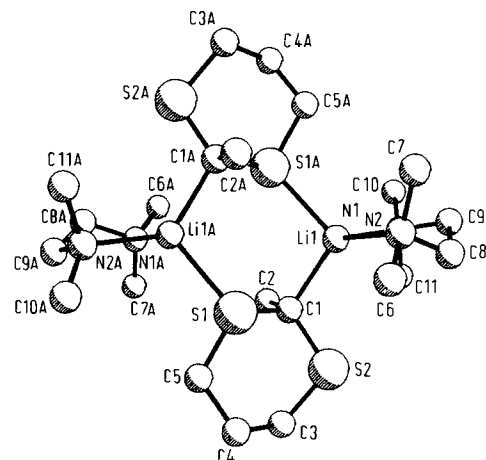
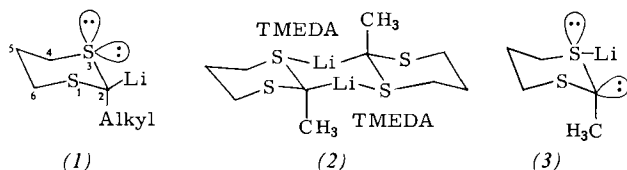


Abb. 1. Struktur des Dimers (2) ohne Wasserstoffatome. Die Zeichnung wurde mit dem Programm PLUTO (Cambridge Crystallographic Data Centre) angefertigt (siehe Tabelle 1).

Kristallstruktur von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian-Tetramethylethylendiamin (1/1)

Von René Amstutz, Dieter Seebach, Paul Seiler, Bernd Schweizer und Jack D. Dunitz^[*]

Das Fehlen zuverlässiger Strukturinformationen über α -heterosubstituierte Organolithium-Verbindungen steht im Gegensatz zur Fülle der Erfahrungen mit ihrer Reaktivität^[1]. Für Lithiodithiane^[2] wurde aus Abfangversuchen mit 2,4-disubstituierten Derivaten auf die Struktur (1) mit äquatorialem Lithium geschlossen^[3a], was mit einer n(C)- $\sigma^*(S-C)$ -hyperkonjugativen Wechselwirkung (anomerer Effekt)^[3b]



vereinbar ist. Die im folgenden beschriebene Kristallstrukturanalyse des *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin-(TMEDA)-Komplexes von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian^[4] ergibt die *dimere*^[5a] Struktur (2), in der zwei Lithiumatome jeweils benachbarte äquatoriale Positionen an den beiden Dithianmolekülen einnehmen.

Kristallines (2) wurde erhalten, indem man zu einer Lösung von 2-Methyl-1,3-dithian und TMEDA (je 3.7 · 10⁻² M) in Hexan/Cyclohexan (1:1) bei -30 °C die äquivalente Menge Butyllithium (1.6 M in Hexan) gab und mehrere Tage bei -20 °C stehen ließ. Ein Einkristall wurde mit Tetradekan als Kleber in einem Kapillarröhrchen mit 0.3 mm Durchmesser fixiert und bei -150 °C vermessen. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Auswertung von 3406 Reflexen ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur (*R* = 0.028, H-Atome isotrop, übrige Atome anisotrop verfeinert); in Tabelle 1 sind die Bindungslängen und -winkel angegeben.

Das zentrosymmetrische Dimer besteht aus drei linear *trans*-verknüpften Sechsringsesseln, vergleichbar einem Perhydroanthracen, mit zwei spiranartig gebundenen TMEDA-Li-Fünfringen. Die Anordnung der Dithian- und der Chelat-

Tabelle 1. Strukturdaten des Komplexes (2). Bindungslängen [pm, $\sigma \leq 0.5$ pm], Bindungswinkel [°, $\sigma \leq 0.1^\circ$]. Raumgruppe P2₁/n; *Z* = 2, *a* = 976.0, *b* = 1379.6, *c* = 1109.7 pm; β = 88.64°. Die Messungen wurden mit einem automatischen Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (MoK α -Strahlung) und Kühlvorrichtung durchgeführt.

Bindungslängen:

C1—C2 153.0, C1—S2 178.2, C1—S1 180.3, C1—Li1 218.6, C3—C4 152.6, C3—S2 183.0, C4—C5 152.6, C5—S1 182.5, C6—N1 146.9, C7—N1 146.8, C8—C9 151.4, C8—N1 147.8, C9—N2 147.7, C10—N2 146.8, C11—N2 147.1, N1—Li1 213.8, N2—Li1 217.0, S1—Li1 251.6

Bindungswinkel:

C2—C1—S2 111.9, C2—C1—S1 112.1, C2—C1—Li1 108.9, S2—C1—S1 109.4, S2—C1—Li1 111.4, S1—C1—Li1 102.9, C4—C3—S2 113.0, C3—C4—C5 112.7, C4—C5—S1 112.7, C9—C8—N1 111.9, C8—C9—N2 110.8, C6—N1—C7 109.1, C6—N1—C8 109.6, C6—N1—Li1 111.1, C7—N1—C8 110.4, C7—N1—Li1 117.1, C8—N1—Li1 99.1, C9—N2—C10 110.7, C9—N2—C11 110.3, C9—N2—Li1 103.7, C10—N2—C11 108.4, C10—N2—Li1 118.1, C11—N2—Li1 105.4, C1—S2—C3 105.4, C1—S1—C5 104.8, C1—S1—Li1 110.3, C5—S1—Li1 107.3, C1—Li1—N1 120.1, C1—Li1—N2 116.2, C1—Li1—S1 103.0, N1—Li1—N2 86.1, N1—Li1—S1 120.5, N2—Li1—S1 110.7

ringe weicht nur wenig von der in nicht metallierten Dithianen^[4] bzw. in anderen TMEDA-Li-Derivaten^[5b] ab. Neuartig ist der zentrale Sechsring des Dimers. Der Unterschied der Abstände Li—C und Li—S ist mit 33 pm praktisch gleich groß wie die Differenz der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Schwefel (27 pm); zudem befindet sich Lithium an diesen beiden Atomen in Tetraederposition^[6]. Die Wechselwirkung des Lithiums mit dem carbanionoiden Kohlenstoff des einen und mit dem Schwefel des anderen Dithianrings ist also vergleichbar, so daß man nicht festlegen kann, ob es sich um ein Dimer des C—Li- (1) oder eines S—Li-Monomers (3) handelt. Die Struktur des Komplexes zeigt, daß vielleicht sterische Faktoren die äquatoriale Position des Lithiums bewirken und nicht, wie früher angenommen^[3], elektronische: Die Methylgruppe ist der kleinste der drei Substituenten am Dithianring und sollte daher axial stehen^[7]. Man darf wohl annehmen, daß die gefundene Kristallstruktur auch für Lithiodithiane im üblichen Solvens Tetrahydrofuran relevant ist: Die Sauerstoffatome dürften dort die Rolle der Stickstoffatome übernehmen.

Eingegangen am 21. September 1979 [Z 366]

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Amstutz, P. Seiler, Dr. B. Schweizer, Prof. Dr. J. D. Dunitz
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[1] Vgl. *D. Seebach, K.-H. Geiss*, J. Organomet. Chem. Library 1, 1 (1976).

[2] *D. Seebach*, Synthesis 1969, 17; *D. Seebach, E. J. Corey*, J. Org. Chem. 40, 231 (1975); *B.-Th. Gröbel, D. Seebach*, Synthesis 1977, 357.

[3] a) *A. G. Abatjoglou, E. L. Eliel, L. F. Kuypers*, J. Am. Chem. Soc. 99, 8262 (1977), zit. Lit.; b) *J.-M. Lehn, G. Wipff*, *ibid.* 98, 7498 (1976); *J.-M. Lehn, G.*

- Wipff, K. Demuyck, *Helv. Chim. Acta* 60, 1239 (1977); N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5435 (1976).
- [4] In der neuesten Ausgabe des Cambridge Crystallographic Data File sind 13 Dithian-Strukturen enthalten.
- [5] a) Vgl. die Struktur von Li-Bicyclo[1.1.0]butan · TMEDA: R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 44; b) siehe Li-TMEDA-Komplexe im Cambridge Crystallographic Data File.
- [6] Eine Untersuchung der Abstände zwischen zweibändigem Schwefel und nicht daran gebundenen Atomen zeigt, daß starke Wechselwirkungen mit Elektrophilen bevorzugt in Richtung eines sp^3 -Elektronenpaares bestehen: R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4860 (1977).
- [7] Experimentelle Informationen (X X-Elektronendichteverteilungskonturen [8]) über die Natur der Bindung in Komplexen vom Typ (2) und weitere Einzelheiten über die Struktur: D. Seebach, J. D. Dunitz et al., noch unveröffentlicht.
- [8] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89, 33 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 32 (1977).

μ -Alkylthio- und μ -Arylthio- μ -chloro-dicarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium, zweikernige Rhodiumkomplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden^[**]

Von Herbert Schumann, Guy Cielusek und Joachim Pickardt^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonylrhodiumkomplexe mit Schwefelbrücken lassen sich durch Umsetzung von Tetracarbonyl-di- μ -chlorodirhodium mit Alkalimetallthiolaten einfach und in guten Ausbeuten darstellen^[1]. Unabhängig vom Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten werden immer beide Chlor- durch Schwefelbrücken ersetzt; diese sind stabiler gegenüber Angriffen brückenspaltender nucleophiler Liganden^[2]. Komplexe mit einer Chlor- und einer Schwefelbrücke konnten bisher lediglich als Zwischenstufen in Austauschreaktionen IR-spektroskopisch als wahrscheinlich erkannt^[3] und vermutet werden^[4].

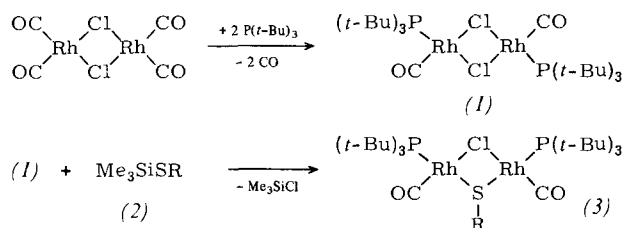


Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Komplexe (3) (δ -Werte, ^1H -NMR: TMS int.; ^{31}P -NMR: 85% H_3PO_4 ext.; J in Hz).

Verb.	R	$\delta(\text{rBu})$	$J(\text{HP})$	$\delta(\text{P})$	$J(\text{PRh})$
(3a)	<i>i</i> -Pr	1.55 (d)	12	91.2 (d)	143.9
(3b)	<i>n</i> -Bu	1.54 (d)	11.8	92.4 (d)	143.9
(3c)	<i>t</i> -Bu	1.41 (d)	11.7	89.4 (d)	142
(3d)	Ph	1.44 (d)	11.8	94.8 (d)	148.8
				94.8 (d)	154.9
(3e)	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1.53 (d)	12	93.8 (d)	148.2
				93.8 (d)	154.9
(3f)	<i>p</i> - ClC_6H_4	1.50 (d)	12	94.4 (d)	147.9
				94.4 (d)	153.1

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. G. Cielusek, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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

Wir fanden nun, daß bei der Spaltung des mit sperrigen Liganden substituierten Komplexes Dicarbonyldi- μ -chlorobis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (1) mit Alkyl- und Aryl-trimethylsilylsulfanen (2) solche Komplexe (3) als stabile gelbe Kristalle entstehen.

Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) des *tert*-Butylthioderivats (3c) zeigt, daß jeder Phosphanligand in *trans*-Stellung zum Schwefelatom am Rhodium gebunden ist. (3c) hat demnach *cis*-Konfiguration. Das Umklappen der *trans*-Konfiguration von (1) in die *cis*-Konfiguration von (3c) ist auf den sterischen Einfluß der *tert*-Butylgruppe am Schwefel zurückzuführen. Das Umklappen aus sterischen Gründen bei entsprechenden Reaktionen von (1) mit Trimethylsilyl-di-*tert*-butylphosphan hatten wir aus IR- und NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet^[5].

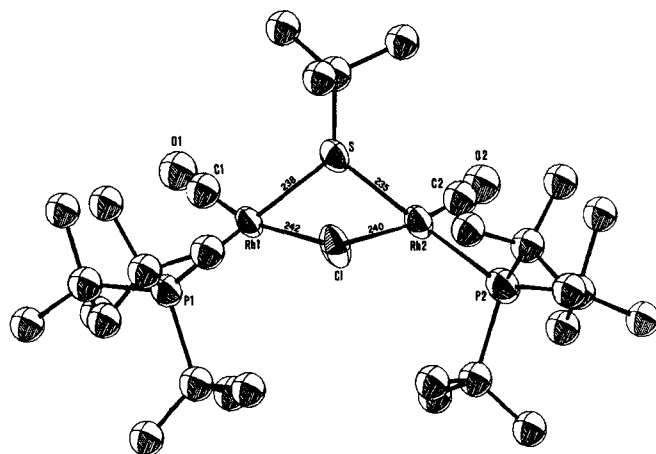


Abb. 1. Struktur von $\text{P}(t\text{-Bu})_3(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (3c). Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z=8$; $a=2735.6(8)$, $b=1771.1(5)$, $c=1534.7(5)$ pm, $V=7.424 \cdot 10^9$ pm³, $\rho_{\text{ber}}=1.62$, $\rho_{\text{exp}}=1.5$ g/cm³; 1509 unabhängige Reflexe; Syntax P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $R_1=0.065$.

Im IR-Spektrum von (3c) (Nujolsuspension) beobachtet man die intensitätsgleichen νCO -Banden der beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen bei 1963 und 1954 cm^{-1} . Massenspektroskopisch läßt sich mit der Felddesorptionstechnik das Moleküllion $m/e=790$ als stärkste Massenlinie nachweisen. Ein scharfes Singulett bei $\delta=2.08$ (Benzol, rel. TMS int.) im ^1H -NMR-Spektrum ist den Protonen der am Schwefel gebundenen *tert*-Butylgruppe zuzuordnen, das Dublett bei $\delta=1.41$ mit $^3J(\text{HP})=11.7$ Hz denen der Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden. Das protonenentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum enthält ein Dublett bei $\delta=89.4$ (C_6D_6 , rel. 85% H_3PO_4) mit $^1J(\text{PRh})=142$ Hz für die beiden äquivalenten Phosphoratome. Während die Kernresonanzspektren von (3a) und (3b) nur geringfügig andere Parameter zeigen, findet sich in den ^{31}P -NMR-Spektren von (3d), (3e) und (3f) mit gleicher chemischer Verschiebung, aber geringfügig vergrößerter Kopplungskonstante ein zweites Dublett etwa halber Intensität (Tabelle 1), was auf zwei Isomere mit axialem und äquatorialem Substituenten R hindeutet^[3].

Die Komplexe (3) sind ausgezeichnete Hydrierungs-, Decarbonylierungs- und Isomerisierungskatalysatoren. Sie zeigen hohe Aktivität bei der Umwandlung von 1-Decen-3-ol in das Keton, bei der Hydrierung von Cyclohexen, der Decarbonylierung von Benzaldehyd und der Isomerisierung von Allylbenzol und Allylalkoholen. So ließ sich 1-Octen-3-ol in Gegenwart von (3b) fast quantitativ zu 3-Octanon isomerisieren^[6].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Zu 300 mg