

finden. Aufgrund der gefundenen Geometrie muß für C1—N2 eine ungewöhnliche n_{π} — p_{π} -Bindung angenommen werden. Der Beitrag des Metallcarbonyl-Fragments zur elektronischen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs wird wegen des Beitrags der beiden organischen Substituenten geringer, erkenntlich am sehr langen Cr—C1-Abstand, der in dieser Größe selbst bei Aminocarben-Komplexen nur selten angetroffen wird^[5].

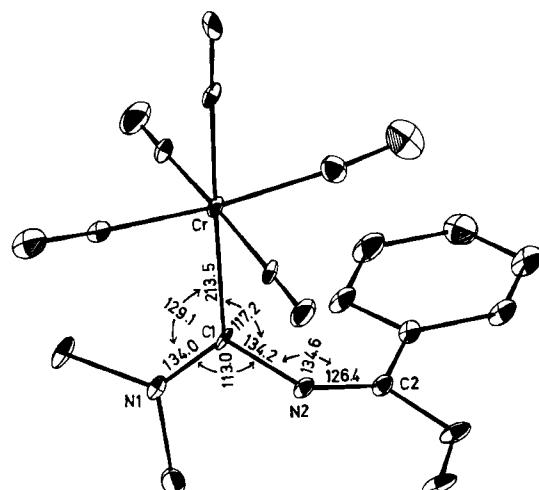


Abb. 1. Struktur des Komplexes (4a) im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet. Standardabweichungen: 0.4–0.7 pm und 0.3–0.4°.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4d) (in Hexachlorbutadien) ändert sich bis zu dessen Zersetzung, bei der sich die Lösung braun färbt, nicht. Eine Isomerisierung von *E* zu *A* und/oder *B* oder zu *C* und/oder *D* lässt sich somit für (4d) nicht nachweisen.

(4) bildet sich aus (2) und (3) nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Bei einer Reihe von Diphenylcarben(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen, bei denen eines der beiden *p*-Wasserstoffatome durch eine Donor- oder durch eine Acceptorgruppe ersetzt ist, zeigen die Geschwindigkeitskonstanten *k* gute positive Korrelation mit den Hammettschen σ -Konstanten^[6]. Dies legt einen nucleophilen Angriff des negativ polarisierten Stickstoffs der CN-Gruppe von (3) am δ^+ -polarisierten Carbenkohlenstoff von (2) im ersten Reaktionsschritt nahe. Anschließend findet – wahrscheinlich unter Durchlaufen eines Metallacyclus – die Insertion in die M—C_{Carb}-Bindung statt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch aus den Ergebnissen der kinetischen Untersuchung der Insertion von Inaminen in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carben-Komplexen abgeleitet^[7a] und für die Ethoxyacetylen-Einschiebung bei den gleichen Verbindungen vermutet^[7b].

Komplexe des Typs (1) waren bisher lediglich durch Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) mit Oximen oder Diphenylmethanimin^[8a] und von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit 1-Aminoethanol^[8b] zugänglich. Auf eine Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen wurde jedoch hauptsächlich wegen der schlechten Ausbeuten (5.7 bis 21%) verzichtet. Außerdem konnten durch Addition von Amino(methyl)carben- oder Amino(phenyl)carben(pentacarbonyl)chrom(0) an *N,N*-Diethyl-1-propinylamin zwei in der Methylengruppe aminosubstituierte Komplexe [$R^2 = N(C_2H_5)_2$, $R^3 = C_2H_5$] erhalten werden^[9].

Arbeitsvorschrift

1.0 mmol (2) und 1.05 bis 1.10 mmol (3) werden in 3 cm³ Ether eine [(2c)] bis 10 h [(2a)] bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung färbt sich dabei hellgelb. Nach Entfer-

nen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand noch dreimal mit jeweils 5 cm³ Pentan gewaschen; das Pentan wird abdekantiert. Nach mehrstündigem Trocknen im Wasserstrahlvakuum erhält man (4) analysenrein. (4a)–(4d): $F_p = 69, 79, 130$ (Zers.), 106 °C; Ausb. 85, 75, 80, 81%.

Eingegangen am 17. März 1980 [Z 718a]

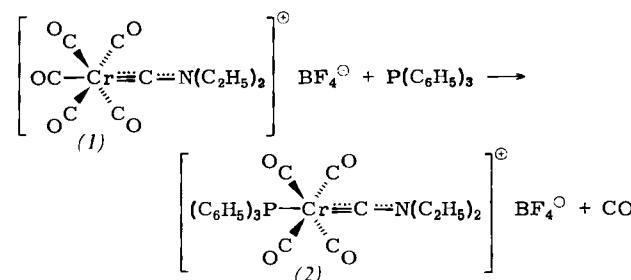
- [1] Vgl. hierzu S. Patai: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley-Interscience, London 1970.
- [2] Die Struktur von (4) ist durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren, Elementaranalyse und Röntgen-Strukturanalyse [von (4a)] gesichert.
- [3] J. Fabian, M. Legrand, P. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 1499.
- [4] (4a), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z=2$), $a=837.8(6)$, $b=944.4(10)$, $c=1230.2(11)$ pm, $\alpha=86.16(8)$, $\beta=107.24(6)$, $\gamma=103.37(6)$ °, $V=904 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{rec}}=1.404$ g/cm³; 3159 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, M_{OKu} , Graphitmonochromator, $\lambda=71.069$ pm); 2391 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.2 \sigma(F_0)$), $R=0.057$; Syntex P2₁/XTL.
- [5] E. O. Fischer, R. B. A. Pardy, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 181, 37 (1979), zit. Lit.
- [6] H. Fischer, unveröffentlicht.
- [7] a) H. Fischer, K. H. Dötz, Chem. Ber. 113, 193 (1980); b) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. 101, 7282 (1979).
- [8] a) L. Knauf, E. O. Fischer, Chem. Ber. 103, 3744 (1970); b) J. Organomet. Chem. 31, C68 (1971).
- [9] K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. 118, C13 (1976).

Ligandenmobilität in Carbin-Komplexen^{**}

Von Helmut Fischer, Andreas Motsch, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer[†]

Pentacarbonyl(halogencarben)metall-Komplexe interessieren als potentielle Zwischenstufen bei der Synthese von Halogeno(tetracarbonyl)carbinmetall-Komplexen aus Carben-Komplexen und Trihalogeniden von Elementen der 3. Hauptgruppe^[1]. So lagert sich Pentacarbonyl[diethylamino(halogen)carben]chrom(0), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(X)\text{NEt}_2]$ (3), X = Cl, Br, I, spontan in Lösung unter CO-Abspaltung zu *trans*-X(CO)₄CrCNEt₂ (5) um^[2]. Ein Austausch der *trans*-CO-Gruppe gegen einen anderen neutralen Liganden sollte wertvolle Information über den Ablauf dieser Umlagerung eines Carben-Komplexes in einen Carbin-Komplex liefern.

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat (1)^[3] reagiert mit Triphenylphosphan nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Halbwertszeit in 1,1,2-Trichlorethan bei 25 °C 68 s) zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)triphenylphosphanchrom-tetrafluoroborat (2) (rotbraune Kristalle, Zers. ab 120 °C)^[4].



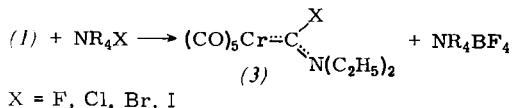
Das *cis*-Isomer von (2) ließ sich nicht nachweisen. Bei der zur Herstellung von (3) aus (1) und Tetraalkylammoniumhalogeniden analogen Umsetzung von (2) mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NX}$ erhielten wir jedoch nicht *trans*-Tetracarbonyl[diethylami-

[†] Dr. H. Fischer [†], Dipl.-Chem. A. Motsch, Dr. U. Schubert, Dr. D. Neugebauer

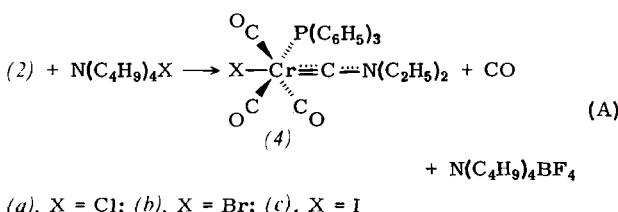
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[‡] Korrespondenzautor.

[**] Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Fischer, J. Organomet. Chem. 197, 303 (1980).

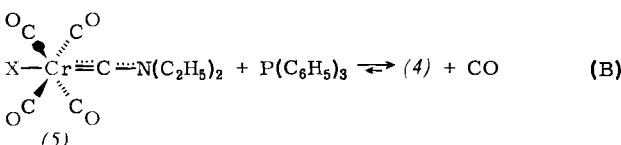


no(halogen)carben]triphenylphosphanchrom(0), sondern überraschenderweise *mer*-Tricarbonyl(diethylaminocarbin)halogeno(triphenylphosphan)chrom (4)^[4].



(a), $\text{X} = \text{Cl}$; (b), $\text{X} = \text{Br}$; (c), $\text{X} = \text{I}$

In (4) sind die in (2) zueinander *trans*-ständigen Gruppen *cis*-ständig, während der neu eintretende Ligand (X^-) die *trans*-Stellung zur Carbingruppe einnimmt. Für die Bildung von *trans*-Tetracarbonyl[diethylamino(halogen)carben]triphenylphosphanchrom oder anderer Isomere von (4) konnten keine Hinweise erhalten werden. (4) ist ausgehend von *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)halogenochrom (5) auch durch CO/PPh_3 -Austausch zugänglich (Reaktion 1. Ordnung, Halbwertszeit für (5b) \rightarrow (4b) in 1,1,2-Trichlorethan bei 25°C 129 s).

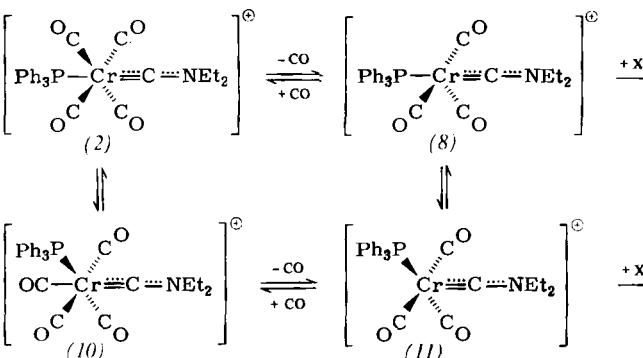


(a), $\text{X} = \text{Cl}$; (b), $\text{X} = \text{Br}$; (c), $\text{X} = \text{I}$

Von (2) und (4b) wurden Röntgen-Strukturanalysen (Abb. 1)^[4] durchgeführt. Der Vergleich mit den Strukturen der analogen Methylcarbin-Komplexe

$[\text{trans}-\text{Me}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CMe}] \text{BrCl}_4$ (6) [5] und
 $\text{mer}-\text{Br}(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Cr}\equiv\text{CMe}$ (7) [6]

zeigt zunächst, daß die Aminogruppe in Resonanz mit der Metall-Kohlenstoff-Bindung zu treten vermag^[7]. Als Folge davon ist die Elektronendichte am Metall in den Aminocarbin-Komplexen größer als in den entsprechenden Methyl-



Schema 1. Anionen von (2), (8), (10) und (11) nicht gezeichnet.

carbin-Komplexen. Dies äußert sich fast ausschließlich in einer Verringerung des Metall-Ligand-Abstandes der zum Aminocarbin-Rest *trans*-ständigen Gruppe (Cr—Br in (4b): 257.2 pm, in (7): 260.3 pm; Cr—P in (2): 246.4 pm, in (6): 247.4 pm; dabei ist zu berücksichtigen, daß in ähnlichen Komplexen PM_3 -Abstände kleiner sind als Metall- PPh_3 -Abstände).

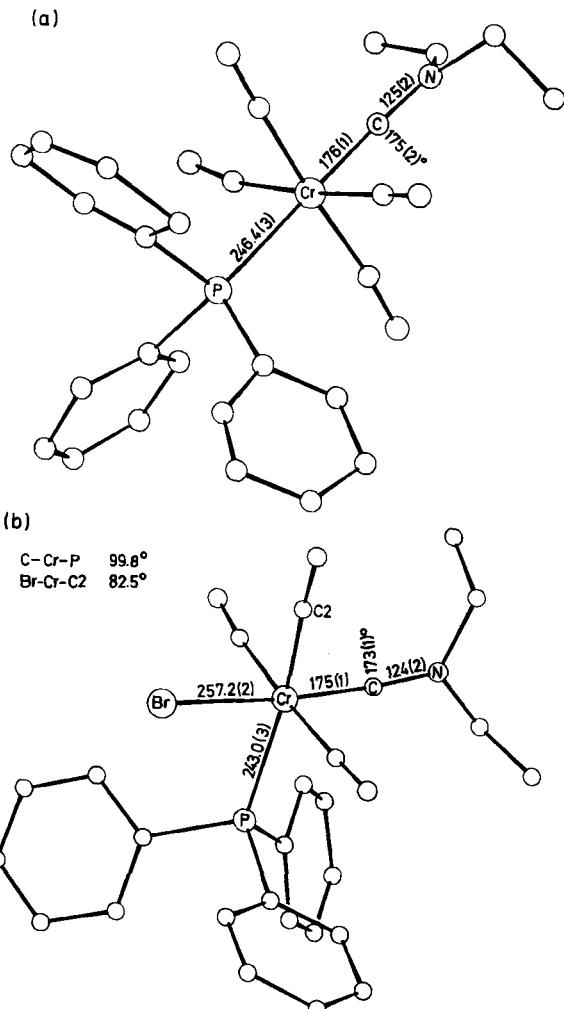
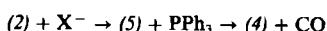
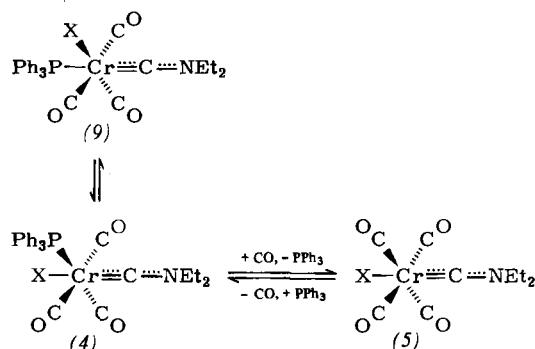


Abb. 1. Struktur der Komplexe a) (2) und b) (4b) im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden nicht gezeichnet.

Obwohl die Reaktionen (2) \rightarrow (4) und (5) \rightarrow (4) (zumindest im Fall von $\text{X} = \text{Br}$) annähernd gleich schnell ablaufen, kann die Bildung von (4) über die Reaktionsfolge



ausgeschlossen werden, da in (2) bei Anwesenheit von freiem Triisopropylphosphan im Überschuß nicht PPh_3 , sondern in langsamer Reaktion CO gegen dieses Phosphan unter Bildung von $[\text{PPh}_3\text{PiPr}_3(\text{CO})_3\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ ausgetauscht wird.



(2) reagiert mit Br^- und I^- (Reaktion A) unter Bedingungen pseudoerster Ordnung und unter raschem Entfernen des abgespaltenen Kohlenmonoxids (Durchströmen der Lösung mit N_2) praktisch quantitativ; in der abgeschlossenen Kuvette bzw. unter CO als Schutzgas hingegen reagieren (4b) und (4c) mit freiem CO weiter zu (5b) bzw. (5c) (Rückreaktion von B). Diese Rückreaktion läßt sich durch Zugabe von

PPh_3 im großen Überschuss verhindern^[8]. Dies legt die in Schema 1 gezeigte Reaktionsfolge nahe.

Obwohl die Folge (2) \rightarrow (8) \rightarrow (11) \rightarrow (4) am wahrscheinlichsten ist, und obwohl weder (9) noch (10) bisher nachgewiesen werden konnten, lassen sich die Folgen (2) \rightarrow (10) \rightarrow (11) \rightarrow (4) und (2) \rightarrow (8) \rightarrow (9) \rightarrow (4) nicht mit Sicherheit ausschließen.

Der Grund für die unterschiedliche Reaktion von (1) und (2) mit Halogeniden dürfte in der unterschiedlichen Ladungsverteilung in diesen Verbindungen zu suchen sein, die auch in den Bindungslängen zum Ausdruck kommt. Die $\text{C}_{\text{Carb}}-\text{N}$ -Abstände sind zwar in (1) (125.6(12) pm)^[9] und in (2) (125.2(16) pm) etwa gleich groß, in (1) ist der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carb}}$ -Abstand (179.7(9) pm)^[9] jedoch deutlich größer als in (2) (175.7(11) pm). Während somit die weitgehende Lokalisierung der positiven Ladung in (1) am Carbinkohlenstoff sehr rasch zu (3) führt (unter Annahme einer Reaktionsordnung von zwei kann $k > 1000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $\text{X} = \text{Br}$ in 1,1,2-Trichlorethan bei -30°C abgeschätzt werden), erhält man mit (2) (hier ist die Ladung vorwiegend im $\text{PPh}_3-\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Teil lokalisiert) wesentlich lansamer primär nach einem dissoziativen Mechanismus unter Substitution und Umlagerung (4).

Eingegangen am 23. Juli 1980 [Z 718b]

- [1] Vgl. hierzu a) E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974); b) E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- [2] a) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 107, C23 (1976); b) E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich, G. Huttner, ibid. 128, C49 (1977); c) H. Fischer, A. Motsch, W. Kleine, Angew. Chem. 90, 914 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 842 (1978).
- [3] E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 616 (1976).
- [4] a) Die Struktur von (2) und (4a-c) ist durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Elementaranalyse sowie bei (2) und (4b) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert; b) (2): orthorhombisch, Pna_2 , ($Z=4$), $a=2164.2(16)$, $b=790.1(6)$, $c=1647.7(8)$ pm; 1531 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.5 \sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), $R=0.074$. - (4b): monoklin, $\text{P}2_1/c$ ($Z=4$), $a=1286.9(6)$, $b=1009.0(3)$, $c=2036(1)$ pm, $\beta=98.22(4)^\circ$; 2340 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.0 \sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$), $R=0.086$. Syntex P2₁/XTL, Mo K_α -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda=71.069$ pm), Meßtemperatur ca. -20°C .
- [5] G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, Isr. J. Chem. 15, 133 (1976/77).
- [6] G. Huttner, H. Lorenz, W. Garzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 609 (1974).
- [7] E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine, A. Frank, Angew. Chem. 87, 781 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 760 (1975).
- [8] Die Umsetzung von (2) mit Cl^- führt nicht zum Gleichgewicht, da sich (4a) und (5a) unter CO -Abspaltung zersetzen.
- [9] a) U. Schubert, E. O. Fischer, D. Wittmann, Angew. Chem. 92, 662 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 643 (1980); b) U. Schubert, D. Neugebauer, H. Fischer, A. Motsch, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, Chem. Ber., im Druck; die in [9b] und hier angegebenen Abstände für (1) unterscheiden sich aufgrund einer weiteren Verfeinerung etwas von denen in [9a].

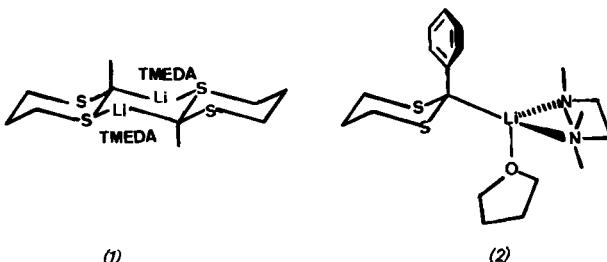
Kristallstruktur von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydrofuran-Tetramethylethyldiamin (1/1/1); „X-X“-Elektronendichteverteilung in Lithio-methyl- und Lithio-phenyl-dithian

Von René Amstutz, Jack D. Dunitz und Dieter Seebach^{*}
Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Natur der $\text{Li}-\text{C}$ -Bindung und der Stabilisierung von carbanionoiden Zentren durch Elemente der dritten und höheren Perioden ist nach wie vor umstritten^[1]: „...the mechanism of anion stabilization by third and higher row elements remains an unsettled and important problem. Operational

* Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Amstutz, Prof. Dr. J. D. Dunitz
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

criteria to distinguish charge transfer from polarization effects are difficult to devise, particularly with the limitations of working with real compounds^[1c]. Die durch Röntgen-Strukturanalyse erhältlichen Differenzelektronendichteverteilungen^[2] sind – zumindest qualitativ – häufig mit Konzepten vereinbar, die Chemiker bei der Diskussion der elektronischen Struktur von Molekülen benutzen (Bindungsdichte, nichtbindende Elektronenpaare, π -Bindungen). Wir beschreiben hier den Nachweis für die Existenz zweier verschiedenartiger $\text{Li}-\text{C}$ -Bindungen in zwei nahe verwandten α -schwefelsubstituierten Organolithiumverbindungen durch solche Deformationsdichten^[2], und zwar für das Dimer von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (1)^[3] und für die Titelverbindung (2)^[4].



Kristallines (2) erhalten wir durch Deprotonieren von Phenyldithian [0.25 M Lösung in Hexan/Tetrahydrofuran (THF) 3:1] mit Butyllithium in Gegenwart von TMEDA (0.33 M) bei -15°C und Abkühlen auf -78°C . Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] von (2) führt zu der in Abbildung 1 gezeigten Struktur. Die Umgebung der carbanionoiden Zentren von (1) und (2) ist in (3) und (4) einander gegenübergestellt.

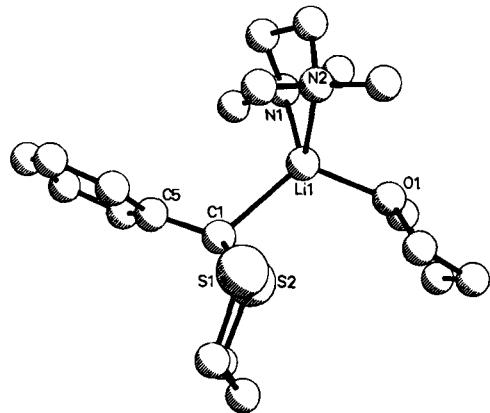


Abb. 1. Struktur des Komplexes (2) ohne Wasserstoffatome, Zeichnung mit Programm PLUTO (Cambridge Crystallographic Data Centre). Kristalldaten: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z=2$, $a=900.56$, $b=980.32$, $c=1295.55$ pm, $\alpha=96.28^\circ$, $\beta=97.15^\circ$, $\gamma=101.55^\circ$, $\rho_{\text{alc}}=1.178$ g/cm³. Bindungslängen [pm], $\sigma \leq 0.5$ pm] Li1—O1 197.0, Li1—N1 214.8, Li1—N2 211.0; Winkel [$^\circ$, $\sigma \leq 0.10^\circ$] O1—Li1—N1 105.8, O1—Li1—N2 108.8, O1—Li1—C1 117.2, C1—Li1—N1 119.8, C1—Li1—N2 114.1, N1—Li1—N2 86.9.

An der Struktur des metallierten Phenyldithians (2) ist bemerkenswert: Um zu seiner üblichen Koordinationszahl 4 zu gelangen, komplexiert das Lithium neben dem Kohlenstoffatom des Dithians und den beiden Stickstoffatomen eines TMEDA-Moleküls noch das Sauerstoffatom eines THF-Moleküls; es resultiert – im Gegensatz zu (1) – ein Monomer. Die Phenylgruppe im unmetallierten Dithian ist äquatorial^[6], im metallierten dagegen axial angeordnet^[7], zusätzlich ist die Benzolringebene um 90° gedreht, wodurch die für die konjugative Stabilisierung notwendige Orientierung erreicht wird. Auch der Abstand C1—C5 von 147 pm spricht für hohen Doppelbindungscharakter, doch ist das carbanionoide Zentrum noch bei weitem nicht planar (siehe Abb. 1). Beim