

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 $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{N}$ -Abstände sind zwar in (1) (125.6(12) pm)^[9] und in (2) (125.2(16) pm) etwa gleich groß, in (1) ist der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -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 langsamer 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 ^1H -NMR-Spektren, Elementaranalyse sowie bei (2) und (4b) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert; b) (2): orthorhombisch, $\text{Pna}2_1$ ($Z=4$), $a=2164.2(16)$, $b=790.1(6)$, $c=1647.7(8)$ pm; 1531 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.5\sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), $R=0.074$, $R_w=0.074$; (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 ($F_0 \geq 4.0\sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$), $R=0.086$. Syntax $\text{P}2_1/\text{XTL}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda=171.069$ 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. Gartzke, *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].

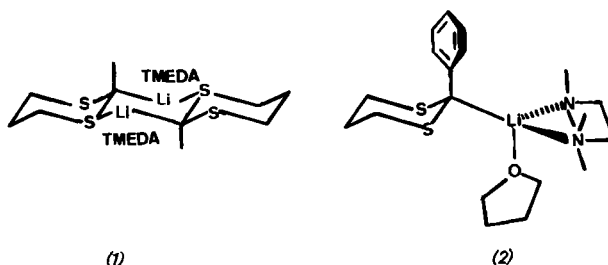
Kristallstruktur von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-Tetrahydrofuran-Tetramethylethylendiamin (1/1/1); „X—X“-Elektronendichteverteilung in Lithio-methyl- und Lithio-phenyl-dithian

Von René Amstutz, Jack D. Dunitz und Dieter Seebach^[1]
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 höherer 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

[¹] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Amstutz, Prof. Dr. J. D. Dunitz
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 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^[1a]. 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-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) (1)^[3] und für die Titelverbindung (2)^[4].



Kristallines (2) erhielten wir durch Deprotonieren von Phenylidithian [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.

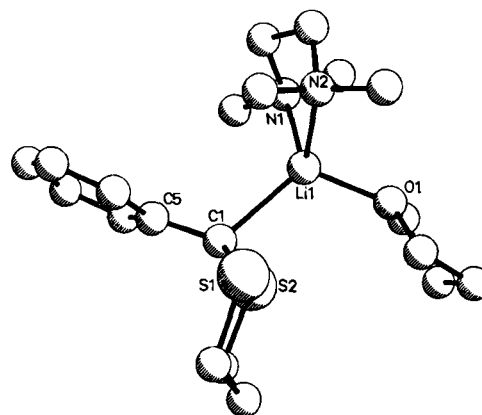
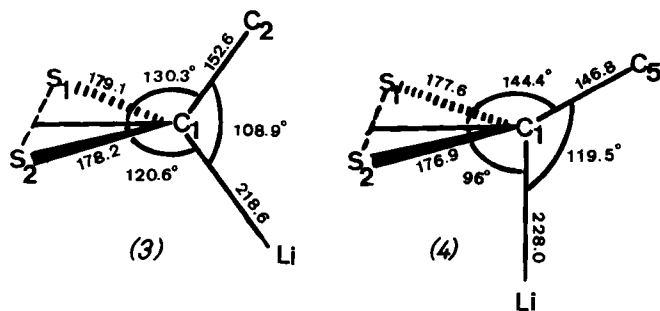


Abb. 1. Struktur des Komplexes (2) ohne Wasserstoffatome, Zeichnung mit Programm PLUTO (Cambridge Crystallographic Data Centre). Kristalldaten: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z=2$, $a=900.56$, $b=980.32$, $c=1295.55$ pm, $\alpha=96.28$, $\beta=97.15$, $\gamma=101.55^\circ$, $\rho_{\text{calc}}=1.178 \text{ g/cm}^3$. Bindungslängen [pm, $\sigma \leq 0.5$ pm] $\text{Li1}-\text{O1}$ 197.0, $\text{Li1}-\text{N1}$ 214.8, $\text{Li1}-\text{N2}$ 211.0; Winkel [$^\circ$, $\sigma \leq 0.10^\circ$] $\text{O1}-\text{Li1}-\text{N1}$ 105.8, $\text{O1}-\text{Li1}-\text{N2}$ 108.8, $\text{O1}-\text{Li1}-\text{C1}$ 117.2, $\text{C1}-\text{Li1}-\text{N1}$ 119.8, $\text{C1}-\text{Li1}-\text{N2}$ 114.1, $\text{N1}-\text{Li1}-\text{N2}$ 86.9.

An der Struktur des metallierten Phenylidithians (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 $\text{C1}-\text{C5}$ von 147 pm spricht für hohen Doppelbindungscharakter, doch ist das carbanionoides Zentrum noch bei weitem nicht planar (siehe Abb. 1). Beim



Wechsel von (1) zu (2) nimmt die Li—C-Bindungslänge um 10 pm zu, und der Winkel zwischen dieser Bindung und der S1—C1—S2-Winkelhalbierenden schrumpft von 121 auf 96° [vgl. (3) und (4)]. Diese Veränderungen sprechen zwar für einen Übergang in Richtung auf eine π -komplexartige Struktur^[8], scheinen aber gering im Vergleich zu den großen Unterschieden in der Reaktivität der Verbindungen (1) und (2), z. B. gegenüber α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[9], und im Vergleich zur pK_s -Differenz von 8 Einheiten zwischen den konjugaten Säuren^[10].

Die berechneten Deformationsdichteverteilungen ($\Delta\rho = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{ber}}$) zeigen ähnliche Bindungsdichten für entsprechende C—C-, C—N-, C—S-Bindungen in (1) und (2) sowie Maxima für nichtbindende Elektronenpaare an den N-, O- und S-Atomen in den erwarteten Richtungen. In der Nähe der Li-Atome hingegen resultieren große Unterschiede in der Dichteverteilung. Abbildung 2 zeigt die Dichteverteilungen in den Ebenen von C1, Li und einem TMEDA-Stickstoffatom der Strukturen (1) und (2). Die diffusen Maxima

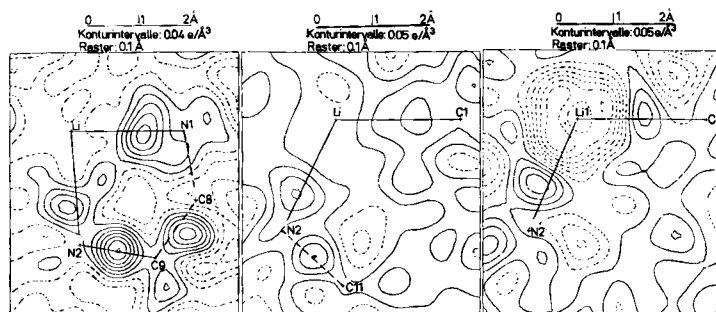


Abb. 2. Elektronendeformationsdichte in den Ebenen N1—Li—N2, C1—Li—N2 von (1) und C1—Li—N2 von (2). Konturen in Abständen von 0.05 e Å⁻³ (negative Konturen gestrichelt).

entlang den Atomverbindungslineien können als Elektronendichte von Bindungen oder einsamen Elektronenpaaren interpretiert werden. Am Li-Atom von (1) ist $\Delta\rho$ beinahe null, in (2) stark negativ. Die Integration von $\Delta\rho$ am Li-Atom von (2) führt zu einer positiven Ladung von 0.5–0.6 Elektronen. Das lithiierte Methylthian (1) scheint daher eine „metallorganische“ Verbindung mit höchstens polarisierter Li—C-Bindung zu sein, während im phenylsubstituierten Lithiothian (2) ein Kontaktionenpaar vorliegt.

Eingegangen am 9. Januar 1981 [Z 762]

- [1] a) E. Buncel, T. Durst: Comprehensive Carbanion Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1980; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 672; c) A. Streitwieser Jr., E. Juaristi, L. L. Nebenzahl in [1a], Kap. 7.
- [2] P. Coppens, Angew. Chem. 89, 33 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 32 (1977); J. D. Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, 1979, Kap. 8.
- [3] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, Angew. Chem. 92, 59 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 53 (1980).
- [4] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; D. Seebach, E. J. Corey, J. Org. Chem. 40, 231 (1975); B.-Th. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.

[5] Montieren eines Einkristalls mit Tetradekan als Kleber in einer 0.3-mm-Quarzkapillare unter trockenem Argon und Vermessen von 3976 Reflexen (2314 mit $I > 3\sigma$; $\theta = 27^\circ$) bei -180°C mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) und Kühlvorrichtung ergab nach anisotroper Verfeinerung für die Nichtwasserstoffatome und isotroper für die Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate $R = 0.038$ [$R_w = \sum w|F_o| - |F_c| / \sum w|F_o|$, $w = \sigma^{-2}(F) \exp(A \sin^2 \theta / \lambda)$ mit $A = 3.2 \text{ Å}^2$; vgl. P. Seiler, J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. B 29, 589 (1973)]. Analoge Verfeinerung bei (1) ergab $R_w = 0.033$ mit $A = 4.2 \text{ Å}^2$. $\Delta\rho = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{ber}}$ wurde mit Standard-Streufaktoren für neutrale Atome berechnet (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, S. 72 ff.).

[6] M. T. Kalf, C. Romers, Acta Crystallogr. 20, 490 (1966).

[7] In Übereinstimmung mit Resultaten aus Abfangversuchen: A. G. Abatjoglou, E. L. Eliel, L. F. Kuyper, J. Am. Chem. Soc. 99, 8262 (1977).

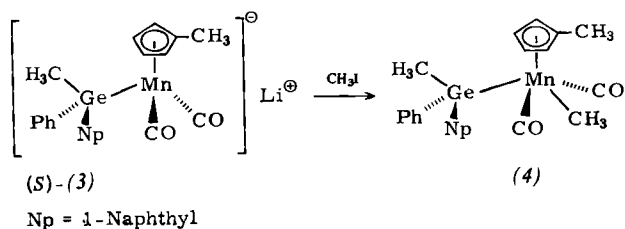
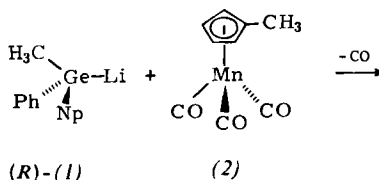
[8] S. Pattermann, I. L. Karle, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970).

[9] P. C. Ostrowski, V. V. Kane, Tetrahedron Lett. 1977, 3549; A. Yamaichi, C. A. Brown, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 100; M. El-Bouz, L. Wartski, Tetrahedron Lett. 1980, 2897.

Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in Übergangsmetallkomplexe, die fünf voneinander unabhängige Liganden enthalten

Von Ernesto Colomer, Robert J. P. Corriu und André Vioux^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in einen Übergangsmetallkomplex durch Austausch eines CO-Liganden^[1]. Nach dem gleichen Reaktionstyp synthetisierten wir aus dem (R)-Enantiomer der Geryllithium-Verbindung (1) und dem Tricarbonylmangankomplex (2) das optisch aktive Anion (3), das als Tetraethylammonium-Salz (3b) isoliert wurde (Tabelle 1). Es ist anzunehmen, daß die Umsetzung unter Retention am Germanium abläuft, da optisch aktive Geryllithium-Verbindungen bei Substitutionen unter Konfigurationserhaltung reagieren^[2]. Das Anion (3) ergibt mit Methyljodid den Neutralkomplex (4), dessen Kristallstruktur



noch nicht bestimmt werden konnte. Da jedoch bekannt ist, daß Komplexe mit fünf Liganden, von denen einer der Cyclopentadienyl-Rest ist, eine quadratisch-pyramidale Struktur haben, in der der Cyclopentadienyl-Ligand die apicale Position einnimmt^[3], wurde hier dem IR-Spektrum zufolge nur das *diag*-(oder *trans*)-Isomer – die beiden CO-Liganden sind *diagonal* angeordnet^[10a] – erhalten^[4] (Tabelle 1).

Analog wurden die Triphenylsilyl- und Triphenylgermyl-substituierten Anionen (5a)^[5] bzw. (5b) mit Methyljodid und Benzylbromid zu den Dicarboxylmangankomplexen (6) al-

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. E. Colomer, Dr. Ing. A. Vioux
Laboratoire de Chimie des Organometalliques,
Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier-Cedex (Frankreich)