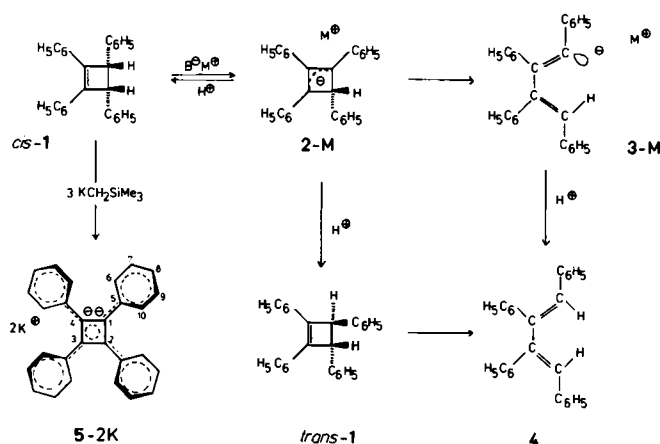


Dianions Tetraphenylcyclobutadiendiid 5^{2-} erneut^[2] zu versuchen. Über Zugang zu und Eigenschaften von 5-2 K berichten wir im folgenden.

Bisherige Versuche^[2] zur Herstellung von 5-2 M aus *cis*-1 und Basen (B^+M^-) hatten mit *n*-BuLi in Tetrahydrofuran (THF) zum stabilen Lithiumsalz des Monoanions 2-Li und mit KOtBu in Dimethylsulfoxid via 3-K zu 4 geführt. Reaktion von *cis*-1 mit KOtBu bzw. Lithiumdicyclohexylamid in THF hatte 4 via *trans*-1 ergeben. Dasselbe beobachteten wir mit Lithiumdiisopropylamid, Lithium-*tert*-butyl-cyclohexylamid und Lithiumtetramethylpiperidid in THF; *n*-BuLi/Tetramethylethyldiamin und *t*BuLi in THF hingegen reagierten unter Bildung von 2-Li sowie Baseaddition an die Stilbendoppelbindung.

Erst das zur Zeit als stärkste Base bekannte $(CH_3)_3SiCH_2K^{[5]}$ führte in THF zu 5-2 K. Umsetzung mit D₂O zu Dideuterio-*cis*- und -*trans*-1 bewies das Vorliegen des dianionischen Vierrings. Dadurch scheidet das 3-M und 4 entsprechende Valenzisomer von 5-2 K, 1,4-Dikalio-1,2,3,4-tetraphenylbutadien 6-2 K, als Alternative aus. Nach MNDO-Rechnungen ist 6^{2-} jedoch nur um 11.2 kcal/mol instabiler als 5^{2-} .



Die NMR-Spektren des Dianions bestätigen das Vorliegen von 5-2 K: ^{13}C -NMR: $\delta = 108.8$ (C^{1-4}), 141.9 (C^5), 122.9 ($C^{6,10}$), 127.7 ($C^{7,9}$), 112.8 (C^8); 1H -NMR: $\delta = 6.93$ (d, $H^{6,10}$), 6.61 (t, $H^{7,9}$), 5.97 (t, H^8).

Aus den NMR-Spektren geht ferner hervor, daß die Phenylgruppen einen beträchtlichen Teil der Ladungen übernehmen. So ergibt sich über die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmbaren Ladungen $\rho_{emp}^{[1]}$, die mit den errechneten ρ_{MNDO} -Ladungen korrelieren, daß sich nur etwa 36% der beiden negativen Ladungen an den Vierring-C-Atomen befinden. Dem entspricht auch eine MNDO- π -Bindungsordnung von 0.470 für die exocyclischen Bindungen (z. B. C^1-C^5), während man für die Bindungen im Vierring lediglich 0.450 erhält.

Die außerordentlich geringe Acidität von 2-M, die berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f und die aus den NMR-Daten erhaltene Ladungsverteilung sprechen dagegen, 5-2 K als „aromatisch“ zu charakterisieren^[1, 12b]. Man kann daraus schließen, daß das unsubstituierte Dianion Cyclobutadiendiid noch wesentlich energiereicher und basischer als 5-2 K sein muß, weil die Stabilisierung durch Delokalisation der Ladungen in die Phenylgruppen entfällt.

Eingegangen am 4. September 1981 [Z 985b]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 355-360

[1] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, Angew. Chem. 94 (1982) 141; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) Nr. 2.

[2] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3019.

[5] a) A. I. Hart, D. H. O'Brien, C. R. Russell, J. Organomet. Chem. 72 (1974) C 19; b) J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59 (1976) 453.

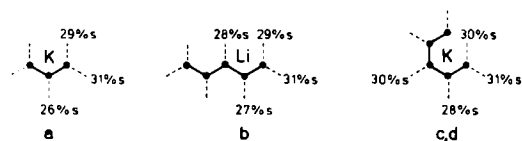
[12] b) B. A. Hess, L. J. Schaad, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 1471.

Nicht-ebene Strukturen von Allyl- und Pentadienylmetall-Verbindungen: Faltung zur besseren Ladungsverteilung?*

Von Manfred Schlosser* und Manfred Stähle

Die $^2J_{C,H}$ -Kopplungskonstanten gelten als Maß für Bindungswinkel, die $^3J_{H,H}$ -Kopplungskonstanten als Maß für Diederwinkel. Beide Werte zusammengenommen sollten weitreichende Strukturangaben ermöglichen. Wir haben auf diese Weise überraschende, neue Erkenntnisse über Allyl- und Pentadienyl-(Erd)alkalimetall-Verbindungen gewonnen.

In der Reihe Allyl-magnesiumbromid, -lithium, -natrium und -kalium^[6] wächst die C,H-Kopplungskonstante an den endständigen Methylengruppen stetig und nimmt ebenso an der mittleren Methingruppe ab (Tabelle 1). Die Kaliumverbindung zeigt nicht nur die auffallendsten Werte, hier kann man auch – wegen eingefrorener Torsionsbewegung – die *cis*- und *trans*-ständigen Wasserstoffatome an den Allyl-Enden unterscheiden. Dabei erweisen sich alle, die *cis*- jedoch mehr als die *trans*-CH-Bindungen, aus der Kohlenstoff-Ebene herausgelenkt. Die Methingruppe in der Allyl-Mitte bildet sogar nahezu einen Tetraederwinkel, wie der „s-Charakter“ von 26% anzeigt (Faustregel^[2]: %s = $1/5 \cdot J_{C,H}$).



Vom Allylkalium (a) zu dem W-förmigen^[10, 11] Pentadienyllithium (b) und dem U-förmigen^[8, 10] Pentadienylkalium (c) sowie (E)-Hexadienylkalium (d) nehmen die s-Anteile wieder etwas zu (Tabelle 2). Trotzdem bleiben die Kopplungskonstanten sowohl der *cis*-CH-Bindungen an den elektronenreichen, ungeradzahigen Stellungen als auch besonders der CH-Bindungen an den geradzahigen Stellungen („Knoten“) ungewöhnlich klein. Sie sind mit der Annahme völlig ebener Strukturen kaum vereinbar.

Tabelle 1. ^{13}C , 1H -Kopplungskonstanten [Hz] einiger Allylmetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran (in Klammern der Anteil an s-Charakter in den CH-Bindungen). Vgl. dazu Formel 2 und Anmerkungen im Supplement.

Organometall	C,H _α	C,H _β	C,H _γ
Allylmagnesiumbromid	135.5 (27.1)	135.5 (27.1)	137.9 (27.6)
Allyllithium	146.5 (29.3)	146.5 (29.3)	133.0 (26.6)
Allylnatrium	149.5 (29.9)	149.5 (29.9)	131.8 (26.4)
Allylkalium	154.9 (31.0)	142.8 (28.6)	131.8 (26.4)
(Z)-Butenylkalium	152.6 (30.5)	144.8 (29.0)	134.0 (26.8)
(E)-Butenylkalium	153.8 (30.8)	141.6 (28.3)	128.2 (25.6)

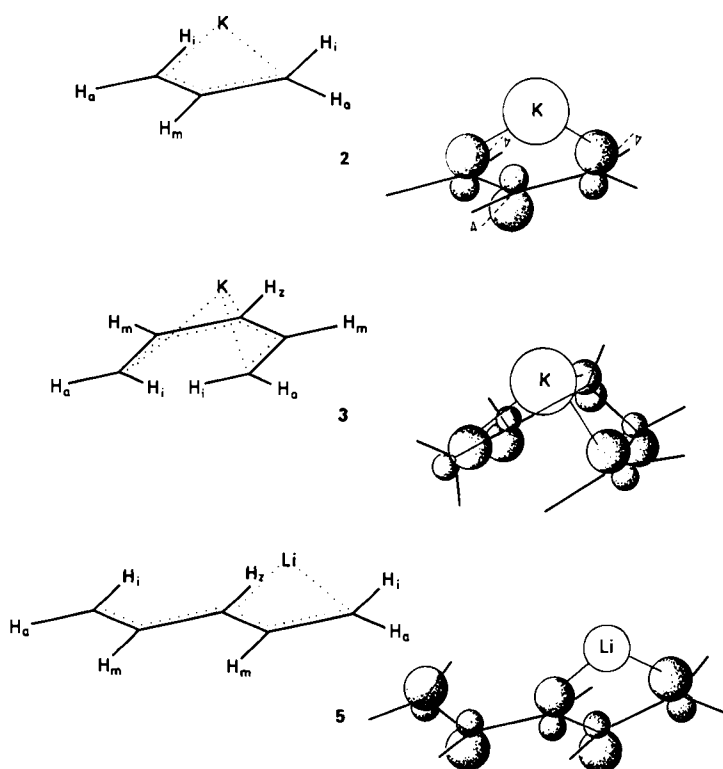
[*] Prof. Dr. M. Schlosser, M. Stähle
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.128.0-78 und 2.885.0-80).

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$, rel. TMS, sowie ^{13}C , ^1H - und ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten [Hz] einiger Pentadienylmetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran. Vgl. dazu Formel 3 und 5 und Anmerkungen im Supplement.

Organometall	Konformation	$\delta(\text{C}-3)$	$\delta(\text{C}-2)$	$\delta(\text{C}-1)$	C, H_a	C, H_i	C, H_m	C, H_n	H_a, H_i	H_a, H_m	H_i, H_m	H_m, H_n
Pentadienyllithium	„W“	87.3	144.0	66.0	153.8	146.5	134.2	141.6	2.7	9.0	15.3	11.6
Pentadienylkalium	„U“	79.6	137.5	78.7	154	154	136.7	156	2.5	10.5	16.0	8.5
(E)-Hexadienylkalium	„U“	74.3	136.3	75.4	150	150	143	152	2.5	10.0	15.5	8.5

Das *cis*-ständige Wasserstoffatom in der Endstellung und sein vicinaler Nachbar sind offenbar im Gegensatz aus der Kohlenstoff-Ebene gelenkt. Die großen H,H-Kopplungskonstanten lassen keine andere Deutung zu. Damit zeichnet sich eine einleuchtende Erklärung der merkwürdigen Faltung von Allyl- und Pentadienylalkali-metall-Strukturen ab. Das Metallatom betätigt eine bindende Wechselwirkung hauptsächlich mit den elektronenreichen, ungeradzahigen Stellungen des Liganden. Um die Bindung zu verstärken, wird dort π -Elektronendichte auf der metall-zugewandten Seite angehäuft. Zum Ausgleich werden die „nichtbindenden“ geradzahigen Stellungen in Gegenrichtung polarisiert: hier sammelt sich die größere Elektronendichte auf der metall-abgewandten Seite an. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung weichen die CH-Bindungen zu der von Elektronen entblößten Seite hin aus. Die ebenen Idealgestalten a–d gehen in die gefalteten Strukturen über:



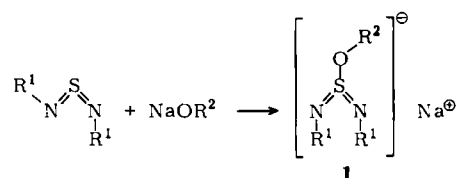
Eingegangen am 14. Mai,
in geänderter Fassung am 10. Dezember 1981 [Z 1000]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 198–208

- [2] H. Günther: NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973, S. 365; NMR-Spectroscopy, Wiley, Chichester 1980, S. 375.
[6] M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277.
[8] H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Soc. Chim. Japan* 54 (1981) 1481.
[10] H. Bosshardt, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2393.
[11] R. B. Bates, D. W. Gosnellink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* 1967, 199, 205; M. Schlosser, G. Rauchsvalbe, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3258.

Synthese und Struktur von Schwefelanionen mit der Koordinationszahl 3**

Von Herbert W. Roesky, Wilfried Schmieder,
Wilhelm Isenberg, Dieter Böhler und
George M. Sheldrick*

Beim Abbau von elementarem Schwefel in einem Lösungsmittel mit Nucleophilen werden keine Produkte mit Schwefel der Koordinationszahl 3 nachgewiesen. Im Gegensatz dazu reagiert der achtegliedrige Heterocycclus $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ mit Natriumalkoholat zu einem der wenigen Anionen mit dreifach koordiniertem Schwefel^[1]. Wir übertragen diese Reaktion nun auf acyclische Schwefeldiimide^[4].



1a, $\text{R}^1 = \text{CF}_3\text{SO}_2$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
1b, $\text{R}^1 = \text{CF}_3\text{SO}_2$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$
1c, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$
1d, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$
1e, $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$, $\text{R}^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

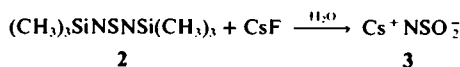
in R^2OH
in CH_3CN

Die in 74–99% Ausbeute erhaltenen, sehr stabilen Anionen 1 bilden farblose, gegen Luftfeuchtigkeit wenig empfindliche Salze, die sich bei ca. 200 °C zersetzen.

Für die Einkristallstrukturanalyse wurde 1b in das Tetraphenylphosphonium-Salz 1f umgewandelt. Die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) ergab, daß die Einführung der Ethoxygruppe den S—N-Abstand von ca. 1.53 Å auf 1.609 Å (Mittelwert) vergrößert.

Die Stabilität der Anionen beruht im wesentlichen auf der Delokalisation der negativen Ladung über das $-\text{SO}_2-\text{NS}(\text{OR}^2)\text{NSO}_2$ -System. Dabei spielen die SO_2 -Gruppen eine wichtige Rolle. Versuche mit anderen Schwefeldiimiden, z. B. $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{F}_5$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, verliefen unübersichtlich und ergaben keine isolierbaren Salze mit stabilen Anionen.

Läßt man dagegen Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid 2 in CH_2Cl_2 mit CsF reagieren, das etwa 7% Wasser enthält, so entsteht das monomere Caesiumsalz 3 des Sulfonylimids:



Salze des Sulfonylimids sind bisher nur als Trimere isoliert worden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, W. Schmieder, W. Isenberg, Dr. D. Böhler, Prof. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.