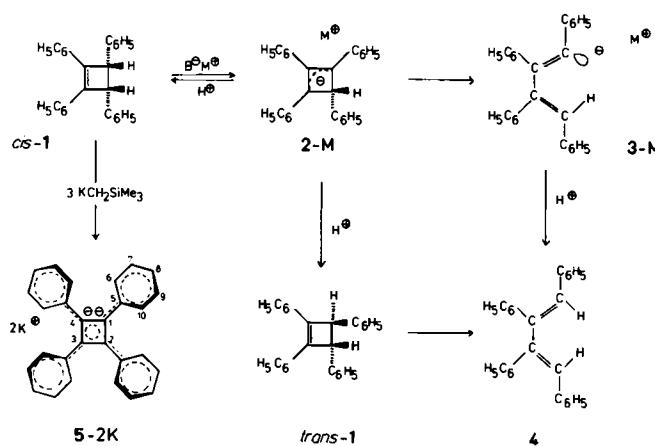


Dianions Tetraphenylcyclobutadienid **5<sup>2-</sup>** erneut<sup>[2]</sup> zu versuchen. Über Zugang zu und Eigenschaften von **5-2 K** berichten wir im folgenden.

Bisherige Versuche<sup>[2]</sup> zur Herstellung von **5-2 M** aus **cis-1** und Basen ( $B^{\ominus}M^{\oplus}$ ) 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 Lithiumtetramethylpiperid 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  $(CH_3)_2SiCH_2K^{[5]}$  führte in THF zu **5-2 K**. Umsetzung mit D<sub>2</sub>O 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<sup>2-</sup>** jedoch nur um 11.2 kcal/mol instabiler als **5<sup>2-</sup>**.



Die NMR-Spektren des Dianions bestätigen das Vorliegen von **5-2 K**: <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 108.8$  ( $C^{1-4}$ ), 141.9 ( $C^5$ ), 122.9 ( $C^{6,10}$ ), 127.7 ( $C^{7,9}$ ), 112.8 ( $C^8$ ); <sup>1</sup>H-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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestimmten Ladungen  $\rho_{emp}^{[11]}$ , die mit den errechneten  $\rho_{MNDO}$ -Ladungen korrelieren, daß sich nur etwa 36% der beiden negativen Ladungen an den Vierring-C-Atomen befinden. Dem entspricht auch eine MNDO- $\pi$ -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  $\Delta H_f$  und die aus den NMR-Daten erhaltene Ladungsverteilung sprechen dagegen, **5-2 K** als „aromatisch“ zu charakterisieren<sup>[11, 12b]</sup>. Man kann daraus schließen, daß das unsubstituierte Dianion Cyclobutadienid noch wesentlich energiereicher und basischer als **5-2 K** sein muß, weil die Stabilisierung durch Delokalisierung der Ladungen in die Phenylgruppen entfällt.

Ein eingegangen am 4. September 1981 [Z 985 b]

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.

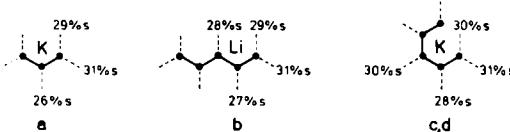
- [2] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3019.  
 [5] a) A. J. Hart, D. H. O'Brien, C. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* 72 (1974) C 19; b) J. Hartmann, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 453.  
 [12] b) B. A. Hess, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (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<sup>[6]</sup> wächst die C,H-Kopplungskonstante an den endständigen Methingruppen 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<sup>[21]</sup>: %s =  $1/5 \cdot J_{C,H}$ ).



Vom Allylkalium (**a**) zu dem W-förmigen<sup>[10, 11]</sup> Pentadienylolithium (**b**) und dem U-förmigen<sup>[8, 10]</sup> 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, ungeradzahligen Stellungen als auch besonders der CH-Bindungen an den geradzahligen Stellungen („Knoten“) ungewöhnlich klein. Sie sind mit der Annahme völlig ebener Strukturen kaum vereinbar.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H-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 <sub>c</sub>	C,H <sub>i</sub>	C,H <sub>m</sub>
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)

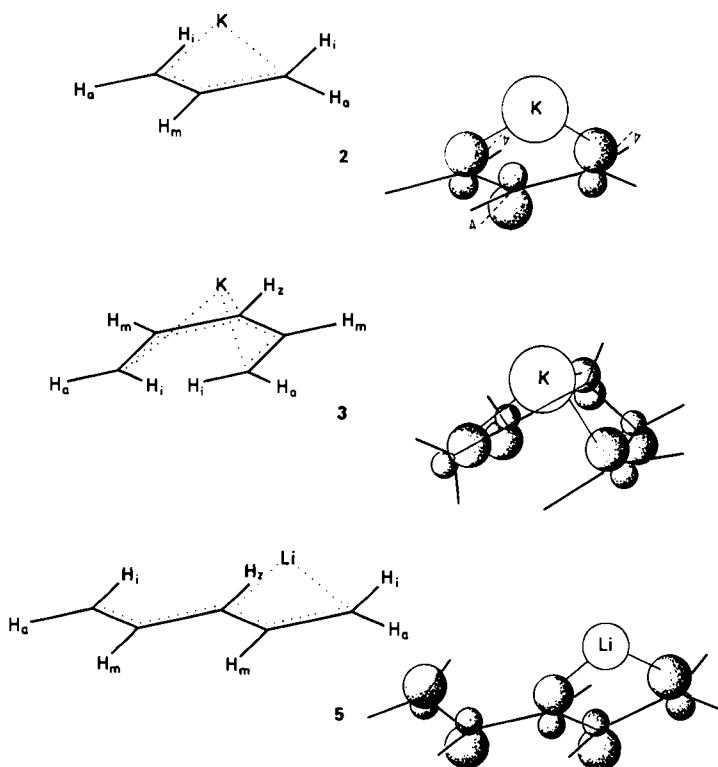
[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] 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  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ - und  $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten [Hz] einiger Pentadienylmetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran. Vgl. dazu Formel 3 und 5 und Anmerkungen im Supplement.

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

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



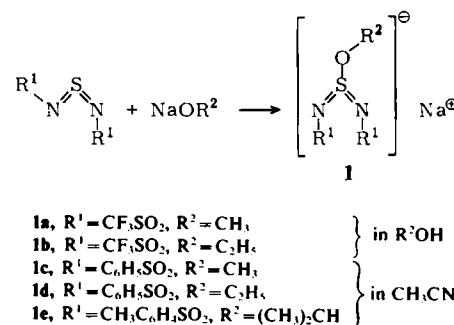
eingegangen am 14. Mai,  
in geänderter Fassung am 10. Dezember 1981 [Z 1000]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 198-208

- [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. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* 1967, 199, 205; M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, *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 achtgliedrige Heterocyclus  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  mit Natriumalkoholat zu einem der wenigen Anionen mit dreifach koordiniertem Schwefel<sup>[1]</sup>. Wir übertragen diese Reaktion nun auf acyclische Schwefeldiimide<sup>[4]</sup>.

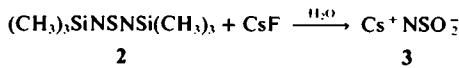


Die in 74-99% Ausbeute erhaltenen, sehr stabilen Anionen **1** bilden farblose, gegen Luftfeuchtigkeit wenig empfindliche Salze, die sich bei ca. 200 °C zersetzen.

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  $\text{SO}_2$ -Gruppen eine wichtige Rolle. Versuche mit anderen Schwefeldiimiden, z. B.  $\text{R}^1=\text{C}_6\text{F}_5$  oder  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ , verließen unübersichtlich und ergaben keine isolierbaren Salze mit stabilen Anionen.

Läßt man dagegen Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CsF}$  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.