

Aus dem Befund, daß die 100fache Erhöhung der  $\text{BCl}_4^-$ -Konzentration keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von **1d** hat, läßt sich weiterhin folgern, daß entweder keine spezifischen Ionenpaare vorliegen oder daß Ionenpaare und freie Ionen sich in ihrer Reaktivität gegenüber **2** nicht unterscheiden.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ) und Aktivierungsparameter der Additionsreaktionen von Diarylcarbeniumtetrachlorboraten **1** an 2-Methyl-1-penten **2**.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$k_2$ [a] [L mol $^{-1}$ s $^{-1}$ ]	$k_{\text{rel}}$	$\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]
<b>1a</b>	$\text{OCH}_3$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	1	29.8	-125	55.1
<b>1b</b>	$\text{OCH}_3$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	5.9			51.9
<b>1c</b>	$\text{OCH}_3$	3.4	117	22.7	-120	47.1
<b>1d</b>	$\text{OCH}_3$	$2.4 \cdot 10^1$	828	18.8	-122	43.6
<b>1e</b>	$\text{CH}_3$	$3.6 \cdot 10^3$	124000	11.6	-117	35.4

[a] Reproduzierbarkeit für **1a–1d** besser  $\pm 5\%$ , für **1e** besser  $\pm 10\%$ .

Mit abnehmendem Elektronenschub von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  steigt die Reaktivität von **1a** zu **1e** um fünf Zehnerpotenzen (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit den Solvolysengeschwindigkeiten Methoxy-substituierter Diphenylmethyl-derivate<sup>[4]</sup> finden wir keine lineare Korrelation zwischen  $\lg k_2$  und  $\sigma^+$ . Ein einheitlicher Reaktionsmechanismus und damit die Abwesenheit von Ionenpaareffekten zeigt sich auch durch das Auffinden linearer Korrelationen zwischen  $\ln k_2/T$  und  $1/T$  in allen untersuchten Temperaturbereichen (meist  $-30$  bis  $-70^\circ\text{C}$ ), woraus sich die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  ermitteln ließen. Vor allem bei den weniger stabilisierten Carbenium-Ionen liefert der Entropieterm  $T\Delta S^\ddagger$  den Hauptbeitrag zur freien Aktivierungsenthalpie (Tabelle 1). Während die Aktivierungsentropie durch Variation von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  kaum verändert wird, nimmt  $\Delta H^\ddagger$  mit abnehmender Stabilisierung der Carbenium-Ionen von **1a** nach **1e** stark ab. Falls  $\Delta S^\ddagger$  auch für die Addition des Diphenylmethyl-Kations **1** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ) in der gleichen Größenordnung liegt, läßt sich für  $\Delta H^\ddagger$  ein Wert von Null oder kleiner Null abschätzen.

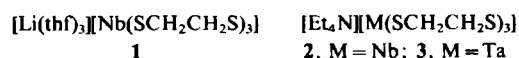
Dementsprechend wurde bei der kationischen Polymerisation von *p*-Methoxystyrol – angreifendes und resultierendes Carbenium-Ion gehören dem gleichen Strukturtyp an – eine negative Aktivierungsenthalpie gefunden ( $-25$  kJ/mol)<sup>[5]</sup>. Mit kleinen (positiven oder negativen) Aktivierungsenthalpien und stark negativen Aktivierungsentropien verhalten sich Carbenium-Ionen gegenüber Alkenen in gleicher Weise wie andere reaktive Zwischenstufen<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 21. August,  
veränderte Fassung am 16. September 1985 [Z 1437]

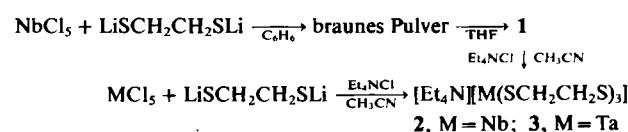
## $[\text{Et}_4\text{N}][\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), homoleptische 1,2-Ethandithiolato-Komplexe von Niob und Tantal\*\*

Von Kazuyuki Tatsumi, Yoitsu Sekiguchi,  
Akira Nakamura\*, Roger E. Cramer\* und John J. Rupp

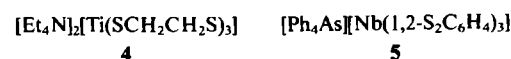
Nur wenige Niob- und Tantal Komplexe mit Thiolatoliganden sind bekannt<sup>[1–3]</sup>. Bei Untersuchungen von Dithiolaten von Metallen der Vanadiumgruppe gelang uns durch Umsetzungen von  $\text{NbCl}_5$  oder  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{LiSCH}_2\text{CH}_2\text{SLi}$  die Synthese von **1–3**, der ersten homoleptischen 1,2-Ethandithiolato-Komplexe von Niob und Tantal<sup>[4a]</sup>.



Wenn man  $\text{NbCl}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$  erst in Benzol und dann in Tetrahydrofuran (THF) reagieren läßt, wird der luftempfindliche Nb-Komplex **1**<sup>[4b]</sup> erhalten. Durch Kationenaustausch mit  $\text{Et}_4\text{NCl}$  entsteht daraus das Tetraethylammonium-Salz **2**<sup>[4c]</sup>, das relativ luftbeständig ist (mehrere Stunden). In Kenntnis der Zusammensetzung von **2** ließ sich dieser Komplex einfacher aus einer Mischung von  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (Molverhältnis 1:3:1) in Acetonitril herstellen. Mit  $\text{TaCl}_5$  statt  $\text{NbCl}_5$  wurde auf gleichem Weg der Ta-Komplex **3**<sup>[4d]</sup> synthetisiert.



Das Anion der Komplexe hat – wie eine Röntgen-Strukturanalyse von **2** ergab –  $\text{C}_3$ -Symmetrie (Abb. 1). Dies zeigt sich besonders an der geordneten, propellerartigen Anordnung der drei  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Liganden:  $\text{S}^--\text{Nb}-\text{S}^--$   $81.58(4) - 82.14(4)^\circ$ ,  $\text{S}-\text{Nb}-\text{S}^--$  (*trans*)  $156.29(4) - 157.55(4)^\circ$ .



Die Torsionswinkel  $\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}$  ( $\Phi$ ) der drei Chelatliganden betragen  $31.4$ ,  $30.6$  und  $29.41^\circ$ . Die Koordination des Metallions liegt damit zwischen trigonal-prismatischer ( $\Phi = 0^\circ$ ) und oktaedrischer ( $\Phi = 60^\circ$ ). Beim kürzlich beschriebenen Titankomplex **4**<sup>[5]</sup> sind die Torsionswinkel mit  $\Phi = 35 - 42^\circ$  ähnlich, nicht jedoch beim trigonal-prismatischen Niobkomplex **5** ( $\Phi = 0.7^\circ$ , Mittelwert)<sup>[3b]</sup>.

Mit Ausnahme der Komplexe  $[\text{Ta}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$ <sup>[3a]</sup> und  $[\text{Zr}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ <sup>[10]</sup> haben Dithiolat-Chelatkomplexe, deren Brücken  $\pi$ -Systeme enthalten, trigonal-prismatische Koordination<sup>[6]</sup>; in analogen Komplexen ohne  $\pi$ -Systeme in den Brücken, z. B. in **1–3**, ist diese Koordination verzerrt. Die  $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen sind in **2** wesentlich länger ( $1.816(5)$  Å, Mittelwert) als in **5** ( $1.745(9)$  Å, Mittelwert),

- [1] a) Y. Wang, L. M. Dorfman, *Macromolecules* **13** (1980) 63; b) O. Brede, J. Börs, W. Helmstret, R. Mehnert, *Radiat. Phys. Chem.* **19** (1982) 1, zit. Lit.  
[2] a) H. Mayr, *Angew. Chem.* **93** (1981) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 184; b) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 1159; c) H. Mayr, R. Schneider, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **5** (1984) 43.  
[3] G. Heublein, S. Spange, P. Hallpap, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 1935.  
[4] S. Nishida, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2692, 2695, 2697.  
[5] R. Cotrel, G. Sauvet, J. P. Vairon, P. Sigwalt, *Macromolecules* **9** (1976) 931.  
[6] a) Carbene: K. N. Houk, N. G. Rondan, J. Mareda, *Tetrahedron* **41** (1985) 1555; b) Radikale: J. M. Tedder, J. C. Walton, *Adv. Phys. Org. Chem.* **16** (1978) 51.

[\*] Prof. Dr. A. Nakamura, Dr. K. Tatsumi, Y. Sekiguchi  
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science,  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. R. E. Cramer, Dr. J. J. Rupp  
Department of Chemistry, University of Hawaii  
Honolulu, HI 96822 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und der National Science Foundation (NSF) der USA im Rahmen des „Japan-United States Cooperative Science Program“ unterstützt (Zusammenarbeit zwischen K. Tatsumi und A. Nakamura in Osaka sowie J. W. Gilje und R. E. Cramer in Honolulu). R. E. C. erhielt zusätzlich Mittel vom NSF (CHE 8210244).

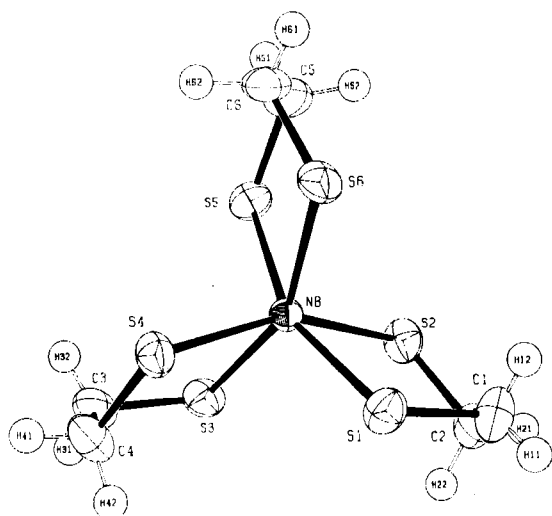


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **2** im Kristall (mit Schwingungsellipsoiden (50%)). Monoklin, C2,  $a = 19.920(3)$ ,  $b = 8.0424(9)$ ,  $c = 14.070(2)$  Å,  $\beta = 101.55(5)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$  g cm $^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 10.06$  cm $^{-1}$ . Die Struktur wurde mit MULTAN 80 gelöst und bis  $R_w = 0.0292$  und  $R_G = 0.0294$  verfeinert (SHELX-Programm); alle Atome mit Ausnahme der H-Atome anisotrop verfeinert. Die thermischen Parameter der H-Atome wurden willkürlich bei 0.05 fixiert (3702 beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , 4228 gemessene Reflexe, 328 verfeinerte Parameter). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Nb-S 2.425(1)–2.442(9); C-S 1.811(5)–1.823(5); C-C 1.493(8)–1.499(7); C-H 0.87(5)–1.04(5). Die Positionen der H-Atome sind normal. Die absolute Konfiguration des Komplexanions ist A, wie die Verfeinerung beider Konfigurationen bei Ausnutzung des kompletten Datensatzes (Friedel-Paare) ergab. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

da die S-Atome in SCH $_2$ CH $_2$ S eine andere  $\pi$ -Donorfähigkeit aufweisen als die S-Atome in 1,2-S $_2$ C $_6$ H $_4$ . Überraschend ist jedoch, daß die Nb-S-Abstände in **2** (2.434(7) Å, Mittelwert) fast genauso groß sind wie die in **5** (2.44(1) Å, Mittelwert). Wegen der geringeren Raumerfüllung von SCH $_2$ CH $_2$ S gegenüber 1,2-S $_2$ C $_6$ H $_4$  und der längeren C–S-Bindungen in **2** sollten die Anionen von **2** (und **3**) reaktiver sein als [Nb(1,2-S $_2$ C $_6$ H $_4$ ) $_3$ ] $^-$ , das Anion von **5**<sup>[11]</sup>.

Dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zufolge wird das Li $^+$ -Ion von **1** wahrscheinlich auch in Lösung von drei THF-Molekülen komplexiert. Die SCH $_2$ CH $_2$ S-Liganden von **1** ((CD $_3$ ) $_2$ SO-Lösung) ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bei  $\delta = 3.69$  (**2**: 3.67, **3**: 3.87). Das Fern-IR-Spektrum von **2** hat Banden, die von der Nb-S-Streckschwingung (D $_3$ (O $_h$ )-Symmetrie) herrühren: 354 (s) [E(T $_{1u}$ )], 338 (s) [A $_2$ (T $_{1u}$ )], 240 cm $^{-1}$  (w) [E(E $_g$ )]<sup>[7]</sup>. Die entsprechenden Banden des Ta-Komplexes **3** liegen bei 335 (s), 318 (s) und 225 cm $^{-1}$  (w). Diese Verschiebungen werden mit den unterschiedlichen relativen Atommassen von Nb und Ta erklärt<sup>[8]</sup>, so daß die Nb–S- und Ta–S-Bindungen in **2** und **3** gleich stark sind. Die Ähnlichkeit der IR-Absorptionen, speziell die der E(T $_{1u}$ )-A $_2$ (T $_{1u}$ )-Aufspaltung, spricht dafür, daß die Strukturen von **2** und **3** isotyp sind.

Cyclovoltammetrisch läßt sich eine quasi-reversible 1e-Reduktion ([M(SCH $_2$ CH $_2$ S) $_3$ ] $^-$  / [M(SCH $_2$ CH $_2$ S) $_3$ ] $^{2-}$ ) nachweisen:  $E_{1/2}(\text{Nb}) = -1.20$  V;  $E_{1/2}(\text{Ta}) = -1.56$  V (vs. SCE). Das zusätzliche Elektron wird wahrscheinlich vom niedrigsten nichtbindenden d-Niveau (a $_1$ -Symmetrie) aufgenommen<sup>[9]</sup>; die  $E_{1/2}$ -Werte bestätigen damit, daß das d-Niveau von **2** energetisch niedriger liegt als das von **3**. Dies manifestiert sich auch in der systematischen Blauverschiebung aller vier UV/VIS-Absorptionsbanden beim Übergang von **2** nach **3**. Bei [M(1,2-S $_2$ C $_6$ H $_4$ ) $_3$ ]-Komplexen nahm man an,

daß die d-Niveaus auch die Konformation (trigonal-prismatisch oder oktaedrisch) mitbestimmen<sup>[3, 10]</sup>. Ein derartiger Effekt ist jedoch bei den SCH $_2$ CH $_2$ S-Komplexen nicht vorhanden, da **2**, **3** und der analoge Ti-Komplex ähnliche Struktur haben.

Eingegangen am 9. Juli,  
ergänzte Fassung am 17. Oktober 1985 [Z 1380]

- [1] M. J. Bunker, A. de Cian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau, N. Siganporia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2155.
- [2] K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, *Angew. Chem.* 97 (1985) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 332.
- [3] Tris(benzoldithiolato)-Komplexe: a) J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 73, 1358; b) M. Cowie, M. J. Bennett, *ibid.* 14 (1975) 1589.
- [4] a) *Arbeitsvorschriften*: **1**: Unter starkem Rühren werden bei 0°C 7.53 g (71 mmol) Li $_2$ S $_2$ C $_6$ H $_4$  zu einer Lösung von 6.21 g (23 mmol) NbCl $_5$  in 200 mL Benzol gegeben; es fällt sofort in brauner Niederschlag aus, der abfiltriert und in THF aufgenommen wird. Von der entstehenden tiefroten Lösung wird ein unlöslicher, dunkelbrauner Rückstand abfiltriert. Aus dem Filtrat wird **1** als tiefrote, kristalline Pulver erhalten. Ausbeute: 50%. – **2**: Zu einer Lösung von **1** in Acetonitril wird langsam eine Lösung von Et $_4$ NCl in Acetonitril gegeben (Molverhältnis **1**:Et $_4$ NCl = 1:1); tiefrote Kristalle von **2** fallen analytisch rein aus. Ausbeute: 80%. Ebenfalls kristallin wird **2** erhalten, wenn ein Äquivalent Et $_4$ NCl zu einem Gemisch von NbCl $_5$  und Li $_2$ S $_2$ C $_6$ H $_4$  (Molverhältnis 1:3) in Acetonitril gegeben wird (Ausbeute: 50%). Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Umkristallisation aus Acetonitril oder Dimethylformamid gewonnen. – **3**: Aus TaCl $_5$ , Li $_2$ S $_2$ C $_6$ H $_4$  und Et $_4$ NCl (Molverhältnis 1:3:1) in Acetonitril: orange Kristalle; Ausbeute: 66%. – Alle Operationen werden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **2** und **3** ergaben korrekte Elementaranalysen. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einem Platindraht als Hilfselektrode durchgeführt; 4·10 $^{-3}$  M Lösungen in Dimethylsulfoxid (0.1 M an  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). – b) **1**:  $^1\text{H}$ -NMR (100 MHz, (CD $_3$ ) $_2$ SO, Raumtemperatur):  $\delta = 3.69$  (s, 12 H, SCH $_2$ CH $_2$ S), 3.64 (m, 12 H, THF), 1.78 (m, 12 H, THF); UV/VIS ( $\lambda_{\text{max}}$  (ε·10 $^{-4}$ ), CH $_3$ CN): 268 (1.2), 325 (1.5), 388 (1.3), 526 nm (0.7). – c) **2**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.67$  (s, 12 H, SCH $_2$ CH $_2$ S), 3.22 (q,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 8 H, NCH $_2$ CH $_3$ ), 1.16 (t,  $J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 12 H, NCH $_2$ CH $_3$ ); UV/VIS (CH $_3$ CN): 264 (1.2), 323 (1.6), 384 (1.3), 520 nm (0.6). – d) **3**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.87$  (s, 12 H, SCH $_2$ CH $_2$ S), weitere Signale wie bei **2**; UV/VIS (CH $_3$ CN): 246 (0.9), 292 (1.4), 332 (1.1), 443 nm (0.5).
- [5] J. R. Dorfman, C. P. Rao, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 453.
- [6] Dithiolenkomplexe haben mit Ausnahme von [Mo(S $_2$ C $_2$ (CN) $_2$ ) $_3$ ] $^{2-}$  trigonal-prismatische Struktur: siehe beispielsweise M. Draganjac, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 139, zit. Lit.
- [7] Die Notation E(T $_{1u}$ ) bedeutet, daß die Schwingung in der Punktgruppe D $_3$  E-symmetrisch ist; sie rührt von der T $_{1u}$ -Schwingung der übergeordneten O $_h$ -Punktgruppe her. Die A $_1$ (A $_{1g}$ )-Schwingungsmodi sind IR-inaktiv.
- [8] Die Quadratwurzel des Verhältnisses der reduzierten Massen ( $\mu(\text{Ta-S})/\mu(\text{Nb-S})$ ) $^{1/2}$  beträgt 1.07.
- [9] a) Extended-Hückel-Rechnungen wurden für [Nb(SCH $_2$ CH $_2$ S) $_3$ ] $^-$  für verschiedene Winkel  $\Phi$  durchgeführt. Für  $\Phi = 30^\circ$  ist a $_1$  (LUMO) ca. 0.5 eV energieärmer als das nächste Niveau. b) R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2484.
- [10] M. J. Bennett, M. Cowie, J. L. Martin, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7504.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (16. Dezember 1985): Bei den komplexen Anionen [M(SCH $_2$ CH $_2$ S) $_3$ ] $^-$  (M = Nb, Ta) wurde in Gegenwart von Wasser eine ungewöhnliche Umlagerung unter Öffnung einer C–S-Bindung zu [MS(SCH $_2$ CH $_2$ S)(SCH $_2$ CH $_2$ SCH $_2$ CH $_2$ S)] $^-$  gefunden.

## Di- und trifluorsubstituierte Dilithium-Verbindungen für die Organische Synthese\*\*

Von Dieter Seebach\*, Albert K. Beck und Philippe Renaud

Fluororganische Verbindungen finden, wohl vor allem für die Synthese biologisch aktiver Stoffe, wachsendes Interesse<sup>[1]</sup>. Bei der Synthese bereitet die Fluorsubstitution

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, A. K. Beck, Dipl.-Chem. P. Renaud  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Teilweise aus der geplanten Dissertation von P. R. – Die fluorierten Nitroethane wurden von der Firma Bayer AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.