

Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von 2 im Kristall (mit Schwingungsellipsoide (50%)). Monoklin, C2, $a = 19.920(3)$, $b = 8.0424(9)$, $c = 14.070(2)$ Å, $\beta = 101.55(5)$ °, $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$ g cm $^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 10.06$ cm $^{-1}$. Die Struktur wurde mit MULTAN 80 gelöst und bis $R_w = 0.092$ 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 Bindungs- Längen [Å]: Nb-S 2.425(1)-2.4422(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 Verfeinierung 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 1FW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

da die S-Atome in $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ eine andere π -Donorfähigkeit aufweisen als die S-Atome in $1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4$. 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 $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ gegenüber $1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und der längeren C-S-Bindungen in 2 sollten die Anionen von 2 (und 3) reaktiver sein als $[\text{Nb}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^-$, das Anion von 5^[11].

Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge wird das Li^+ -Ion von 1 wahrscheinlich auch in Lösung von drei THF-Molekülen komplexiert. Die $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Liganden von 1 ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ -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 ($\text{D}_3(\text{O}_h)$ -Symmetrie) herrühren: 354 (s) [E(T_{1u})], 338 (s) [A₂(T_{1u})], 240 cm $^{-1}$ (w) [E(E_g)^[17]]. 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^[8], 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})-A₂(T_{1u})-Aufspaltung, spricht dafür, daß die Strukturen von 2 und 3 isotop sind.

Cyclovoltammetrisch läßt sich eine quasi-reversible 1e-Reduktion ($[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^- / [\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{2-}$) 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 (a₁-Symmetrie) aufgenommen^[9]; 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 $[\text{M}(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ -Komplexen nahm man an,

daß die d-Niveaus auch die Konformation (trigonal-prismatisch oder oktaedrisch) mitbestimmen^[3, 10]. Ein derartiger Effekt ist jedoch bei den $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -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) $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 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 tiefrotes, kristallines Pulver erhalten. Ausbeute: 50%. - 2: Zu einer Lösung von 1 in Acetonitril wird langsam eine Lösung von Et_4NCl in Acetonitril gegeben (Molverhältnis 1: $\text{Et}_4\text{NCl} = 1:1$); tiefrote Kristalle von 2 fallen analytisch rein aus. Ausbeute: 80%. Ebenfalls kristallin wird 2 erhalten, wenn ein Äquivalent Et_4NCl zu einem Gemisch von NbCl_5 und $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (Molverhältnis 1:3) in Acetonitril ergeben wird (Ausbeute: 50%). Für die Röntgen-Strukturanalyse eignete Kristalle werden durch Umkristallisation aus Acetonitril oder Dimethylformamid gewonnen. - 3: Aus TaCl_5 , $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ und Et_4NCl (Molverhältnis 1:3:1) in Acetonitril: orangefarbene 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 $\text{nBu}_4\text{NClO}_4$). - b) 1: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, Raumtemperatur): $\delta = 3.69$ (s, 12 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.64 (m, 12 H, THF), 1.78 (m, 12 H, THF); UV/VIS (λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-4}$), CH_3CN): 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, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.22 (q, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 8 H, NCH_2CH_3), 1.16 (t, $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 12 H, NCH_2CH_3); UV/VIS (CH_3CN): 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, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$), weitere Signale wie bei 2; UV/VIS (CH_3CN): 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] Dithiolkomplexe haben mit Ausnahme von $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN}))_3]^{2-}$ trigonal-prismatische Struktur; siehe beispielsweise M. Draganjac, D. Coucovani, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 139, zit. Lit.
- [7] Die Notation $E(\text{T}_{1u})$ bedeutet, daß die Schwingung in der Punktgruppe D_3 E-symmetrisch ist; sie führt von der T_{1u} -Schwingung der übergeordneten O_h -Punktgruppe her. Die $\text{A}_1(\text{A}_{1u})$ -Schwingungsmodus ist 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 $[\text{Nb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$ für verschiedene Winkel Φ 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 $[\text{M}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) wurde in Gegenwart von Wasser eine ungewöhnliche Umlagerung unter Öffnung einer C-S-Bindung zu $[\text{MS}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^-$ gefunden.

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

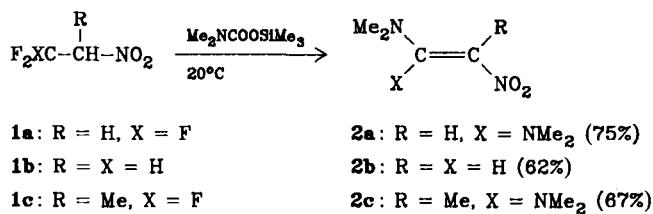
Von Dieter Seebach*, Albert K. Beck und Philippe Renaud

Fluororganische Verbindungen finden, wohl vor allem für die Synthese biologisch aktiver Stoffe, wachsendes Interesse^[1]. Bei der Synthese bereitet die Fluorosubstitution

[*] Prof. Dr. D. Seebach, A. K. Beck, Dipl.-Chem. P. Renaud
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 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.

unter anderem dadurch Schwierigkeiten, daß Fluorid als Abgangsgruppe wirkt^[2]. So lassen sich mit den in β -Stellung zur Nitrogruppe fluorierten Nitroalkanen^[3] **1** keine basekatalysierten Nitroaldoladditionen an Carbonylverbindungen^[4] durchführen. Die Tendenz zur β -Eliminierung ist so groß, daß wir bei der Umsetzung von **1** mit *N,N*-Dimethyl(trimethylsilyl)carbamat die fluorfreien Nitroenamine **2** erhielten.



Um so mehr waren wir überrascht, daß die Dilithium-Derivate **3** und **4** der Fluornitroalkane **1a**, **b** mit Butyllithium erzeugt werden können, etwa gleich stabil wie die nicht fluorierten Analoga sind (bis -70°C)^[5] und sich mit Aldehyden und Ketonen zu den Addukten **6**–**9** umsetzen lassen (Tabelle 1, Arbeitsvorschrift^[5]). Die fluorierten Nitroalkohole entstehen in Ausbeuten von 50–60%, zerfallen aber bei der Reinigung wieder leicht, weshalb wir sie häufig direkt zu Aminoalkoholen (**6**–**9**, NH₂ statt NO₂) katalytisch hydrierten.

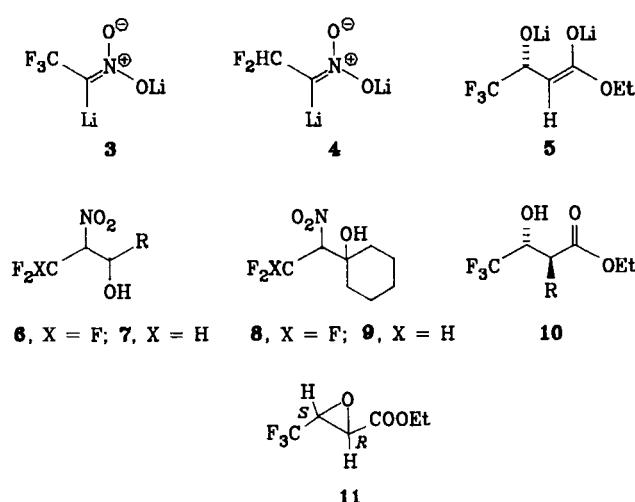


Tabelle 1. Produkte **6**–**9** aus den Dilithium-Derivaten **3** und **4** der fluorierten Nitroethane [3] und Carbonylverbindungen (Reinausbeute nach Destillation; Diastereomerenverhältnis aus ¹³C-NMR; NMR-Daten des Hauptisomers; Anreicherung wie bei den nicht fluorierten Analoga möglich [6]).

Produkt	Ausb. [%] roh (rein) [Diast.-Verh.]	¹³ C-NMR, δ J(C,F) [Hz]
		$\delta(\text{CNO}_2)/^2J$
6a , R = <i>t</i> Bu	90 (60) [1 : 1]	84.6/29.6
6b , R = C ₆ H ₅	60 (40) [2 : 1]	91.1/29.1
6c , R = 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	55 (35) [3 : 1]	90.5/29.1
6d , R = 3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	50 (25) [2.5 : 1]	91.0/28.4
8	60 (30)	92.9/28.4
		$\delta(\text{CHF}_2)/^1J$
7a , R = <i>t</i> Bu	40 (15) [a]	112.9/246.6
7b , R = C ₆ H ₅	30 (12) [2 : 1]	111.5/247.8
9	60 (4)	112.8/245.6

[a] Das Diastereomeren-Verhältnis konnte aus dem ¹³C-NMR-Spektrum nicht bestimmt werden.

Auch der in größeren Mengen zugängliche^[7], zu über 90% enantiomerenreine (*R*)-Trifluor-hydroxybuttersäureester **10a** läßt sich zum Enolat-Alkoholat **5** doppelt depro-

tonieren, welches gegenüber γ -Eliminierung (zu einem Epoxid oder zu einem Cyclopropan) stabil genug ist (bis -25°C), um – wie das nicht fluorierte Derivat^[8] – diastereoselektiv alkyliert (\rightarrow **10b**–**10d**) und mit Iod cyclisiert (\rightarrow **11**) werden zu können (Tabelle 2, Arbeitsvorschrift^[8]).

Tabelle 2. Produkte **10a** und **11** aus dem Dilithium-Derivat **5** von (*R*)-4,4,4-Trifluor-3-hydroxybuttersäureester **10a** (92% ee) [7] und CH₃I, CH₂=CH-CH₂Br, C₆H₅CH₂Br, I₂ (Ausbeute an >95% diastereomerenreinen Proben nach Blitz-Chromatographie; % *ds* = [(A/A+B) · 100] aus ¹³C-NMR des Rohproduktes; NMR von C(3) des reinen Hauptisomers; $[\alpha]_D$ bei *c* = 1.2 in CHCl₃).

Produkt	Ausb. [%] (% <i>ds</i>)	$[\alpha]_D^{\text{RT}}$	¹³ C-NMR, δ -Werte/ $^2J(\text{C},\text{F})$ [Hz]
10a , R = H		+ 20.1	67.4/32
10b , R = Me	45 (86)	+ 10.0	72.7/31
10c , R = CH ₂ -CH=CH ₂	52 (93)	– 0.8	70.8/31
10d , R = CH ₂ -C ₆ H ₅	47 (80)	– 31.6	70.5/31
11	18 (83)	– 18.6	52.6/42

Während zur α -, β - und/oder γ -Eliminierung befähigte mono-lithiierte Fluorverbindungen lange bekannt sind^[2,9], handelt es sich bei **3**–**5** um die ersten *mehr*fach lithiierten Derivate dieses Typs^[10]. Sie eröffnen eine Vielfalt neuer Möglichkeiten für die Synthese fluorierte Verbindungen.

Eingegangen am 16. September 1985 [Z 1463]

- [1] Neuere Übersichten: A. Haas, M. Lieb, *Chimia* 39 (1985) 134; H. Milauer, W. Schwertfeger, G. Siegemund, *Angew. Chem.* 97 (1985) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 161; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 42 (1984) 770–849.
- [2] J. C. Tatlow, *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 99.
- [3] B. Baasner, H. Hagemann, E. Klauke, DOS 3305201, 3305202 (1983), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 102 (1984) 5684k, 5685m.
- [4] Ausnahme ist Formaldehyd: I. L. Knunyants, L. S. German, I. N. Rozhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1964, 1630.
- [5] D. Seebach, F. Lehr, *Angew. Chem.* 88 (1976) 540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 505; T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 385; M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3601.
- [6] D. Seebach, A. K. Beck, T. Mukhopadhyay, E. Thomas, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1101.
- [7] D. Seebach, P. Renaud, W. B. Schweizer, M. F. Züger, M.-J. Brienne, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1843; D. Seebach, P. Renaud, *ibid.* 68 (1985) 2342.
- [8] D. Seebach, J. Aeby, D. Wasmuth, *Org. Synth.* 63 (1985) 109, zit. Lit.
- [9] D. Seyerth, T. Wada, G. Raab, *Tetrahedron Lett.* 1960, Nr. 22, 20; J. L. Adcock, E. B. Renk, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3431.
- [10] Ein Spezialfall ist wohl das Li₂-Derivat eines CF₃-substituierten β -Lactams: P. F. Bevilacqua, D. D. Keith, J. L. Robert, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1430.

Die Struktur von gasförmigem und festem Chlorsilyl-*N,N*-dimethylamin

Von David G. Anderson, Alexander J. Blake, Stephen Cradock*, E. A. V. Ebsworth, David W. H. Rankin und Alan J. Welch

Silylamine weisen einige strukturelle Besonderheiten auf, die von der Fähigkeit des tetrakovalenten Siliciums herrühren, in den leeren 3d-Orbitalen zusätzliche Elektronen unterzubringen. So ist der Stickstoff in Trisilylamin^[11] und in Disilylaminen^[2] planar koordiniert, während *N,N*-Dimethyl(silyl)amin (das in der Gasphase^[3] nichtplanare Koordination am Stickstoff aufzuweisen scheint) im Kri-

[*] Dr. S. Cradock, D. G. Anderson, Dr. A. J. Blake, Prof. E. A. V. Ebsworth, Dr. D. W. H. Rankin, Dr. A. J. Welch
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)