

für das Einkopftensid **1** und bei 25 °C für CTAB, **2** und **3** durchgeführt. Es wurde sowohl bei konstanter Scherkraft (Fließverhalten) als auch bei oszillatorischer Scherung (Spannungskontrolle) gemessen und ein Frequenzbereich von 0.001 bis 100 s<sup>-1</sup> erfasst. Der in das Rheometer integrierte Computer konvertierte die Drehmomentwerte in den oszillatorischen Scherexperimenten in *G'*- (Speichermodul) und *G''*-Werte (Verlustmodul) und in den Fließmessungen in Viskosität.

Eingegangen am 16. August 2000,  
ergänzte Fassung am 2. Januar 2001 [Z15649]

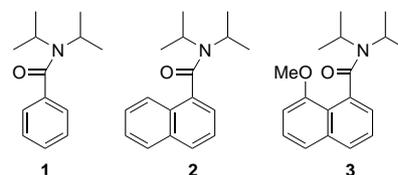
- [1] F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, *122*, 1980–1996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1906–1920.  
 [2] J. M. Schnur, *Science* **1993**, *262*, 1669–1676.  
 [3] a) R. Zana, Y. Talmon, *Nature* **1993**, *362*, 228–230; b) S. Bhattacharya, S. De, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2335–2347.  
 [4] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. Mackintosh, *Nature* **1999**, *399*, 566–569.  
 [5] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039–2044.  
 [6] a) S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11664–11671; b) M. Dreja, W. P. Hintzen, H. Mays, B. Tieke, *Langmuir* **1999**, *15*, 391–399; c) J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, **1994**; d) V. Receveur, D. Durand, M. Desmadril, P. Calmettes, *FEBS Lett.* **1998**, *426*, 57–61; e) G. Kostorz in *Neutron Scattering, Vol. 15* (Hrsg.: G. Kostorz), Academic Press, New York, **1979**, S. 227–289; f) J. Trehwella, S. C. Gallagher, J. K. Kruegu, J. Zhao, *Sci. Prog. Oxford* **1998**, *81*, 101–122.  
 [7] J. B. Hayter, J. Penfold, *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 1022–1030.  
 [8] S. H. Chen, T. L. Lin in *Methods of Experimental Physics, Vol. 23B* (Hrsg.: D. L. Price, S. K. Skold), Academic Press, New York, **1987**, S. 489–542.  
 [9] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**.  
 [10] S. Bhattacharya, S. Haldar, *Langmuir* **1995**, *11*, 4748–4757.  
 [11] V. K. Aswal, P. S. Goyal, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 2947–2953.  
 [12] a) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, *Langmuir* **1987**, *3*, 1081–1086; b) M. Löbl, H. Thurn, H. Hoffmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1102–1106; c) H. Rehage, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4712–4719; d) H. Rehage, H. Hoffmann, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 933–973; e) T. M. Clausen, P. K. Vinson, J. R. Minter, H. T. Davis, Y. Talmon, W. G. Miller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 474–484; f) V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. Thiagarajan, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2469–2473.

## Kristallographische Befunde zur Struktur ortholithierter aromatischer tertiärer Amide\*\*

Jonathan Clayden,\* Robert P. Davies, Mark A. Hendy, Ronald Snaith† und Andrew E. H. Wheatley\*

Die direkte Metallierung ist sicherlich der selektivste Zugang zu regiospezifisch substituierten Arenen. Die durch funktionelle Gruppen vom Amid-Typ (sekundäre und tertiäre Amide, Carbamate und Oxazoline) gesteuerte Orthometallierung hat die Synthese komplexer benzenoider aromatischer Verbindungen in den letzten 15 Jahren revolutioniert.<sup>[1]</sup> Bei einigen neueren Totalsynthesen spielte die Ortholithierung eine wichtige Rolle.<sup>[2]</sup> Die vier genannten Substituentenklassen dirigieren die Lithiierung nicht nur sehr gut – ihre elektronenreichen O-Zentren fördern den „komplexinduzierten Nachbargruppeneffekt“<sup>[3]</sup> und ziehen Elektronendichte aus dem Ring ab –, sie sind auch vielseitig verwendbar.<sup>[2c]</sup>

Es ist daher überraschend, wie wenig man von den Produkten dieser Ortholithierungen weiß. Einem kinetischen Isotopeneffekt<sup>[4]</sup> zufolge ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Deprotonierung eines anfänglich gebildeten Substrat-Organolithium-Komplexes. Man nimmt an, dass die O-Li-Koordination beim Übergang vom reaktiven Komplex zu den Produkten bestehen bleibt. Bei tertiären Amidien jedoch, der am besten dirigierenden Gruppe,<sup>[5]</sup> führt dies zu erheblicher sterischer Hinderung. Aus diesem Grund ist selbst im einfachen Benzamid **1** die tertiäre Amidgruppe aus der Ringebene herausgedreht, was eine direkte O-Koordination der 2-Lithio-Gruppe verhindert.<sup>[6,7]</sup> Der Drehwinkel beeinflusst zwar die Geschwindigkeit der Lithiierung,<sup>[6]</sup> aber selbst Amide mit geringer Neigung, sich aus der senkrechten Anordnung zu drehen – wie **2** und **3** –, können effizient in *ortho*-Position lithiiert werden.<sup>[7,8]</sup>



Im Folgenden berichten wir über die ersten Kristallstrukturen von Produkten aus Orthometallierungen, die durch tertiäre Amidgruppen dirigiert werden. Anhand dieser Strukturen lassen sich die Eigenschaften der O-Li-Koordination in

[\*] Dr. A. E. H. Wheatley, Dr. R. P. Davies, Dr. M. A. Hendy, Dr. R. Snaith†  
 Department of Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 1223-336362  
 E-mail: aehw2@cam.ac.uk

Dr. J. Clayden  
 Department of Chemistry, University of Manchester  
 Oxford Road, Manchester, M13 9PL (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 161-2754939  
 E-mail: j.p.clayden@man.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen EPSRC (M.A.H.), vom St. Catharine's College (R.P.D.) und vom Gonville & Caius College (A.E.H.W.) unterstützt.

ortholithiierten Amidien diskutieren, und es lässt sich auch die überraschende Leichtigkeit erklären, mit der sterisch anspruchsvolle tertiäre Amide trotz ihrer Verdrillung ortholithiiert werden können.

Die Reaktion von *N,N*-Diisopropylbenzamid **1** in Diethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Äquivalent *t*BuLi lieferte eine gelbe Lösung. Während der Lagerung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bildeten sich Kristalle, die NMR-spektroskopisch als *N,N*-Diisopropyl-2-lithiobenzamid-Diethylether-Komplex **4** identifiziert wurden (siehe *Experimentelles*). Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> ergab, dass **4** im Festkörper als Dimer mit einer zentralen  $(\text{LiC})_2$ -Einheit vorliegt, die durch die O-Zentren der Amidgruppe und des Diethylethers stabilisiert wird (Abbildung 1).

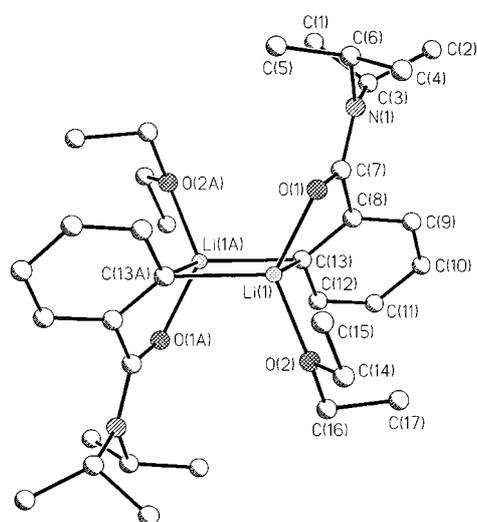
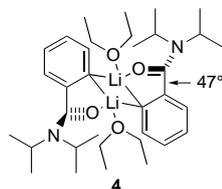


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Die Fehlordnung der Wasserstoffatome und der  $\text{OEt}_2$ -Moleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Das Motiv der zentralen  $(\text{LiX})_2$ -Einheit ist nicht ungewöhnlich für Verbindungen vom Typ  $[\text{RLi(L)}]_n$ , in denen R ein Imid- ( $\text{X}=\text{N}$ ),<sup>[10]</sup> Alkoxid-,<sup>[11]</sup> Enolat-<sup>[12]</sup> ( $\text{X}=\text{O}$ ) oder Arylrest ( $\text{X}=\text{C}$ )<sup>[13]</sup> ist und L eine einzählige Lewis-Base (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  etc.). Die Li-C-Abstände in der zentralen Einheit von **4** lassen sich erklären, wenn man die Struktur als ein Aggregat aus zwei Organolithiumfragmenten betrachtet, deren Metallzentren durch intramolekulare Koordination an das O-Atom der Amidgruppe ( $\text{Li}(1)\text{-O}(1)$  1.936(3) Å) stabilisiert sind. Jedes Lithium-Ion liegt nahe der Ebene des Amid-Systems (Diederwinkel  $\text{N}(1)\text{-C}(7)\text{-O}(1)\text{-Li}(1)$   $161.1^{\circ}$ ), die ihrerseits gegenüber der Ebene des aromatischen Ringes um  $46.8^{\circ}$  gekippt ist. Die dadurch entstehende Spannung hat zur Folge, dass die intramolekulare C-Li-Bindung lang und schwach ist ( $\text{Li}(1)\text{-C}(13)$  2.303(4) Å) und das Lithiumzentrum deutlich außerhalb der Arenebene liegt. Die Dimerisierung ermöglicht die Bildung einer stärkeren ( $\text{Li}(1)\text{-C}(13\text{A})$  2.176(4) Å) und überraschenderweise fast in der Arenebene liegenden Metall-Kohlenstoff-Bindung (Diederwinkel  $\text{C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(13)\text{-Li}(1\text{A})$   $21.0^{\circ}$ ).

Durch Umsetzung von *N,N*-Diisopropyl-1-naphthylamid **2** in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einem Äquivalent *t*BuLi wird eine gelbe Suspension erhalten, die beim Erhitzen unter Rückfluss in eine homogene Lösung übergeht. Während der Lagerung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  bilden sich gelbe Kristalle des *N,N*-Diisopropyl-2-lithionaphthamid-THF-Komplexes **5** (siehe *Experimentelles*). Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[14]</sup> ergab, dass **5** im Festkörper ebenfalls als Dimer mit einer zentralen  $(\text{LiC})_2$ -Einheit vorliegt, die durch die O-Zentren der Amidgruppen und der THF-Moleküle stabilisiert wird (Abbildung 2). Wie bei **4** zeigt auch die Kristallstruktur von **5**, dass die Dimerisierung mit

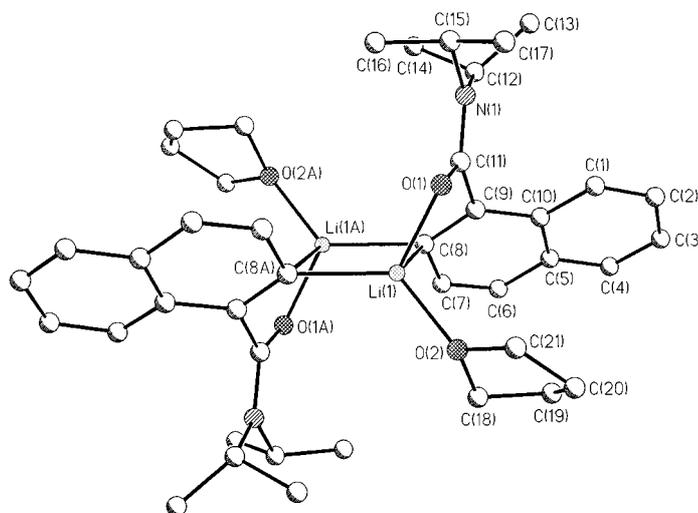
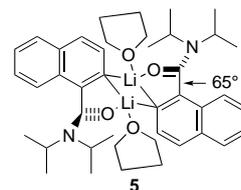


Abbildung 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall. Die Fehlordnung der Wasserstoffatome und der THF-Moleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

der intramolekularen Koordination des jeweiligen Li-Zentrums durch eine Amidgruppe einhergeht ( $\text{Li}(1)\text{-O}(1)$  1.974(4) Å). Sowohl diese Li-O-Koordination als auch die intramolekulare C-Li-Bindung ( $\text{Li}(1)\text{-C}(8)$  2.389(4) Å) sind in **5** gegenüber denen in **4** deutlich verlängert. Im Vergleich mit **4** rühren diese Unterschiede von dem noch größeren Diederwinkel von  $65^{\circ}$  zwischen Amid- und Areneinheit in **5** her. Amid- und Ringebeine in Naphthamiden und in 2-substituierten Benzamiden stehen gewöhnlich nahezu senkrecht zueinander.<sup>[6, 7]</sup> Ein Diederwinkel von  $65^{\circ}$  ist daher sicherlich ein Kompromiss zwischen der Erhaltung der intramolekularen C-Li-O-Bindung und der Minimierung sterischer Hinderung.

Die Strukturen von **4** und **5** im Festkörper belegen zum ersten Mal, dass die O-Koordination des Lithiumzentrums in ortholithiierten aromatischen tertiären Amidien bestehen bleibt, obwohl Amid- und Arylsystem in den Ausgangsverbindungen **1** und **2** nicht coplanar sind,<sup>[6, 7]</sup> und dass die Bildung eines viergliedrigen  $(\text{LiC})_2$ -Ringes ideal dazu geeignet ist, das Metallatom durch die Amid-Carbonylgruppe zu stabilisieren. Die erhöhte Spannung, die sich an den längeren Bindungen in **5** zeigt, führt zu einer im Vergleich zu

coplanaren Amidene geringeren Geschwindigkeit der Lithiierung.<sup>[6]</sup>

Die Komplexe **4** und **5** sind seltene Beispiele für  $\beta$ -lithiierte Amide.<sup>[15]</sup> Über Strukturen ortholithierter benzenoider Derivate im Festkörper ist bisher im Zusammenhang mit einer Reihe gesättigter dirigierender Gruppen<sup>[16]</sup> berichtet worden. Die Kristallstrukturen von **4** und **5** sind jedoch die ersten, die orthometallierte carbonylsubstituierte aromatische Ringe enthalten. Polymetallierte Stilbene,<sup>[17]</sup> Sulfone<sup>[18]</sup> und Sulfoximine<sup>[19]</sup> sind die einzigen bisher charakterisierten ortholithierten Verbindungen mit ungesättigten dirigierenden Gruppen.

Die Isolierung und Charakterisierung von **4** und **5** erlaubt einen bemerkenswerten Einblick in die Ortholithierung steuernden Effekte bei tertiären Amidene. Wie erwartet ist die Komplexierung des Li-Zentrums durch die Amid-Carbonylgruppe für die Stabilität der metallierten Spezies entscheidend, und dieser Koordinationsmodus wird durch die Verkleinerung des Winkels zwischen dem Amid- und dem Arylsystem erreicht. Das Studium von **4** und **5** in Lösung bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen. Vorläufige NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten auf ein ausgesprochen komplexes Verhalten hin. So lassen sich in einer Lösung von **5** in  $[D_8]THF$  fünf verschiedene Spezies beobachten (#1–#5, siehe *Experimentelles*). Des Weiteren haben wir vor, den Mechanismus der dirigierten Orthometallierung mit theoretischen Methoden zu untersuchen, und hoffen, die Metallierungsstudien auf weitere, komplexere, atropisomere tertiäre Amide ausdehnen zu können. Dies sollte zu einem besseren Verständnis der Stereochemie und der Reaktionen dieser ungewöhnlichen chiralen Organolithiumspezies führen.<sup>[20]</sup>

## Experimentelles

**4:** *t*BuLi (0.8 mL, 1.7 M in Pentan, 1.3 mmol) wird unter Stickstoff zu einer Lösung von *N,N*-Diisopropylbenzamid **1** (0.26 g, 1.25 mmol) in  $Et_2O$  (10 mL) bei  $-78^\circ C$  gegeben. Beim Lagern der gelben Lösung bei  $-30^\circ C$  bilden sich in 4 h gelbe Kristalle von **4**. Ausbeute 65%, Schmp.  $101^\circ C$  (Zersetzung). Elementaranalyse (%): gef.: C 71.29, H 9.89, N 5.10; ber. für  $C_{17}H_{28}LiNO_2$ : C 71.56, H 9.89, N 4.91;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $-40^\circ C$ , TMS):  $\delta = 7.39$ – $7.28$  (m, 4H; Ph), 3.82 (sept.,  $^3J(H,H) = 6.7$  Hz, 1H; NCH), 3.55 (sept.,  $^3J(H,H) = 6.7$  Hz, 1H; NCH), 3.37 (q,  $^3J(H,H) = 7.0$  Hz, 4H;  $OEt_2$ ), 1.49 (d,  $^3J(H,H) = 6.8$  Hz, 6H; Me), 1.12 (t,  $^3J(H,H) = 7.0$  Hz, 6H;  $OEt_2$ ), 1.12 (d,  $^3J(H,H) = 6.5$  Hz, 6H; Me).

**5:** *t*BuLi (0.6 mL, 1.7 M in Pentan, 1 mmol) wird unter Stickstoff zu einer Lösung von *N,N*-Diisopropyl-naphthylamid **2** (0.26 g, 1 mmol) in THF (2 mL) bei  $-78^\circ C$  gegeben. Die sich bildende gelbe Suspension wird auf RT erwärmt und durch Erhitzen unter Rückfluss und Zugabe von THF (1 mL) gelöst. Beim Lagern der resultierenden Lösung bei  $-30^\circ C$  bilden sich in 2 d gelbe Kristalle von **5**. Ausbeute 25%, Schmp.  $286$ – $288^\circ C$ . Elementaranalyse (%): gef.: C 76.90, H 7.54, N 5.63; ber. für  $C_{30}H_{72}Li_2N_2O_6$ : C 73.98, H 8.88, N 3.45;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_8]THF$ ,  $-70^\circ C$ , TMS):  $\delta = 8.37$ – $7.52$  (m, 6H; Ar), 3.89 (m, 0.8H; 0.4NCH#1), 3.76 (m, 0.8H; 0.8NCH#2), 3.62 (m, 4.2H, THF + 0.2NCH#3 + 0.06NCH#4), 3.25 (m, 0.4H; 0.4NCH#5), 1.77 (m, 4H; THF), 1.64 (m, 2.4H; 0.8Me#2 + 0.4Me#5), 1.44 (d,  $^3J(H,H) = 6.3$  Hz, 1.2H; 0.8Me#2), 1.39 (d,  $^3J(H,H) = 6.3$  Hz, 1.2H; 0.8Me#2), 1.20 (d,  $^3J(H,H) = 6.5$  Hz, 1.2H; 0.4Me#5), 1.13 (d,  $^3J(H,H) = 6.3$  Hz, 1.2H; 0.8Me#2), 1.07 (d,  $^3J(H,H) = 6.6$  Hz, 0.2H; 0.06Me#4), 1.01 (d,  $^3J(H,H) = 6.6$  Hz, 0.2H; 0.06Me#4), 0.90 (d,  $^3J(H,H) = 6.0$  Hz, 0.6H; 0.2Me#3), 0.72 (d,  $^3J(H,H) = 5.9$  Hz, 1.2H; 0.4Me#1), 0.10 (d,  $^3J(H,H) = 6.0$  Hz, 0.6H; 0.2Me#3),  $-0.03$  (d,  $^3J(H,H) = 5.9$  Hz, 1.2H; 0.4Me#1).

Eingegangen am 24. August 2000,  
überarbeitete Version am 15. Januar 2001 [Z15693]

- [1] a) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306–312; b) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933; c) T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2297–2360.
- [2] a) C. Cochennec, P. Rocca, F. Marsais, A. Godard, G. Quéginer, *Synthesis* **1995**, 321–324; b) T. K. Park, S. J. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 195–196; c) T. Hudlicky, X. R. Tian, K. Königsberger, R. Maurya, J. Rouden, B. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10752–10765; d) M. A. Brimble, S. A. Chan, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 235–242; e) Y. Moro-oka, T. Fukuda, M. Iwao, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1713–1716; f) D. L. Boger, J. Y. Dong, M. Hikota, M. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2471–2477; g) G. E. Keck, S. F. McHardy, J. A. Murry, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5176–5190.
- [3] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363; b) P. Beak, J. E. Hunter, Y. M. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6350–6351.
- [4] D. R. Anderson, N. C. Faibish, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7553–7558.
- [5] P. Beak, R. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4463–4464.
- [6] P. Beak, S. T. Kerrick, D. J. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10628–10636.
- [7] P. Bowles, J. Clayden, M. Helliwell, C. McCarthy, M. Tomkinson, N. Westlund, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2607–2616.
- [8] J. Clayden, C. S. Frampton, C. McCarthy, N. Westlund, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14161–14184.
- [9] a) Kristallstrukturdaten von **4**:  $C_{17}H_{28}LiNO_2$ ,  $M_r = 285.34$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 9.1780(18)$ ,  $b = 11.255(2)$ ,  $c = 17.889(4)$  Å,  $\beta = 99.55(3)^\circ$ ,  $V = 1822.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.040$  g cm<sup>-3</sup>;  $MoK\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.066$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 180$  K. 4427 Reflexe (davon 4172 unabhängig,  $R_{int} = 0.0213$ ,  $\theta < 27.48^\circ$ ) wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Vierkreis-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (volle Matrix) gegen  $F^2$  verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.1, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1998**).  $wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2} = 0.1619$  (alle Daten),  $R1 = 0.0594$  für  $F$ -Werte von 2529 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ,  $S = 0.997$  für 290 Parameter. Die  $Et_2O$ -Moleküle sind fehlgeordnet und wurden isotrop über drei Positionen verfeinert. Max./min. Restelektronendichte  $0.311 / -0.170$  e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-147797 (**4**) und -147798 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142.
- [11] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654.
- [13] *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**.
- [14] Kristallstrukturdaten von **5**:  $C_{30}H_{72}Li_2N_2O_6$ ,  $M_r = 810.98$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.2370(5)$ ,  $b = 10.5372(3)$ ,  $c = 12.8636(5)$  Å,  $\alpha = 106.429(2)$ ,  $\beta = 95.783(2)$ ,  $\gamma = 112.801(2)^\circ$ ,  $V = 1191.70(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{ber.} = 1.130$  g cm<sup>-3</sup>;  $MoK\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.072$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 180$  K. 7987 Reflexe (davon 5400 unabhängige,  $R_{int} = 0.0221$ ,  $\theta < 27.55^\circ$ ) wurden auf einem Nonius-CCD-Diffraktometer gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren (volle Matrix) gegen  $F^2$  verfeinert.  $wR2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum[w(F_o^2)]^2]^{1/2} = 0.2375$ ,  $R1 = 0.0753$  für  $F$ -Werte von 3960 Reflexen mit  $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ,  $S = 1.015$  für 339 Parameter. Max./min. Restelektronendichte  $0.385 / -0.579$  e Å<sup>-3</sup>.<sup>[9b]</sup>
- [15] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321–323; b) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887–1894.
- [16] a) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, G. P. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 1–15; b) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, J. H.

- van Lenthe, *Organometallics* **1990**, *9*, 511–516; c) S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1535–1537; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, *8*, 1696–1700; e) S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143–154.
- [17] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033–6046.
- [18] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1321–1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1287–1289; b) F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, J. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1497–1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1455–1457.
- [19] J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2182–2190.
- [20] J. Clayden, *Synlett* **1998**, 810–816.

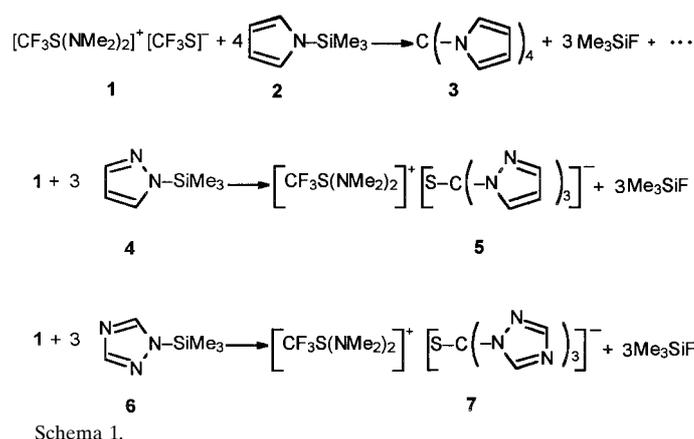
## Tris(azolyl)methylthiolate: eine weitere neue Scorpionatklasse?

Marco Müller, Enno Lork und Rüdiger Mews\*

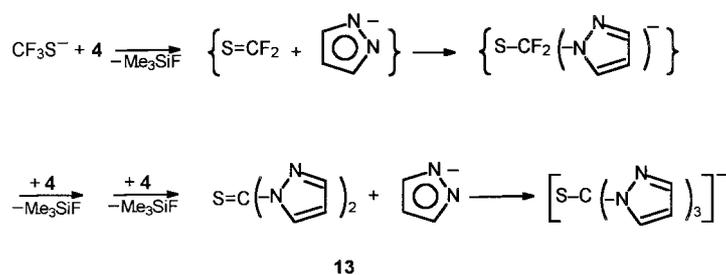
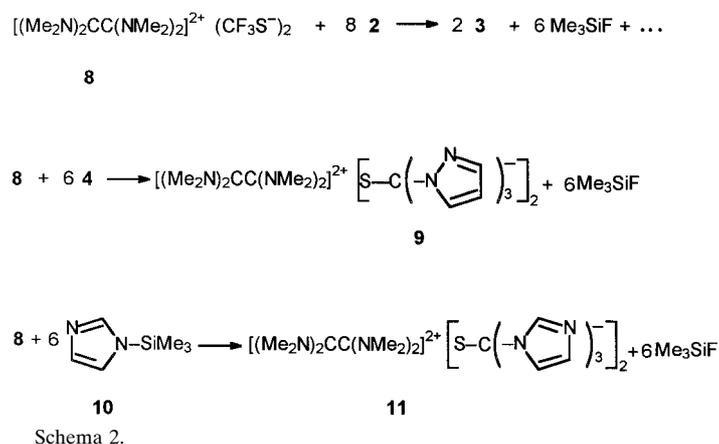
Das Trimethylsilyldifluorsilicat-Ion  $[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$ , zumeist als Sulfoniumsalz  $\text{A}^+[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$  ( $\text{A}^+ = [(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+$  (TAS),<sup>[1]</sup>  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCF}_3]^+$  ( $\text{CF}_3\text{BAS}$ ),<sup>[2]</sup>  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SO}]^+$  (TAOS)<sup>[3]</sup> eingesetzt, verhält sich aufgrund der sehr schwachen, langen<sup>[4]</sup> und damit äußerst reaktiven Si-F-Bindung ähnlich einem „nackten“ Fluorid.<sup>[5]</sup> Es eignet sich in hervorragender Weise zur nucleophilen Spaltung von Si-Element-Bindungen.<sup>[6]</sup> Die beträchtliche Verlängerung der C-F-Bindung in den Anionen  $[\text{OCF}_3]^-$  (139 pm)<sup>[7]</sup> und – weniger ausgeprägt –  $[\text{SCF}_3]^-$  (134–135 pm),<sup>[8]</sup> (verglichen mit C-F-Bindungslängen in kovalenten oder kationischen  $\text{CF}_3\text{S}$ -Derivaten von 130–131 pm) lässt ebenfalls eine beträchtliche Aktivierung dieser Bindung erwarten. Während  $[\text{OCF}_3]^-$  nur als Fluoridquelle dient,<sup>[9]</sup> ist von  $[\text{SCF}_3]^-$  bekannt, dass es als Nucleophil in hohen Ausbeuten Trifluormethylthioether liefert.<sup>[8, 10, 11]</sup> Wir konnten in Reaktionen von  $[\text{CF}_3\text{S}(\text{NMe}_2)_2]^+[\text{SCF}_3]^-$  **1**<sup>[12]</sup> mit den silylierten Azolen **2**, **4** und **6** (Schema 1) zeigen, dass auch in  $[\text{SCF}_3]^-$ -Ionen die C-F-Bindung derart aktiviert wird, dass sie bereits bei Temperaturen unterhalb von 0 °C reagiert.

Hierbei wird ein überraschender Reaktionsverlauf beobachtet: Das Anion dient als Nucleophil und wird selbst nucleophil angegriffen. Aus der Umsetzung mit Trimethylsilylpyrrol **2** wird Tetrapyrrolmethan **3** isoliert, mit Trimethylsilylpyrazol **4** und 1,2,4-Trimethylsilyltriazol **6** bleibt die Reaktion auf der Stufe der Tris(azolyl)methylthiolate **5** bzw. **7** stehen.

Erwartungsgemäß hängen diese Umsetzungen nur wenig vom Gegenion ab. Das vor kurzem von Kolomeitsev et al.



hergestellte sehr stabile Salz **8**<sup>[8]</sup> geht analoge Reaktionen bei etwas höherer Temperatur ein (Schema 2). Ein Vorschlag für den Reaktionsverlauf der Bildung der Tris(azolyl)methylthiolate ist in Schema 3 dargestellt. Der letzte Schritt dieser



Reaktionsfolge ist die Addition des Pyrazolanions an Bis(pyrazolyl)thiokeeton **13**. Dieses konnte z. B. durch die direkte Umsetzung von **13**<sup>[13]</sup> mit **12**<sup>[14]</sup> bzw. **15**<sup>[14]</sup> bestätigt werden, **14** bzw. **16** bilden sich bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel in quantitativer Ausbeute (Schema 4).

Eng verwandt mit unseren Tris(azolyl)methylthiolaten ist das kürzlich von Kläui und Mitarbeitern aus Lithium-tris(pyrazolyl)methan und  $\text{SO}_3\text{NMe}_3$  hergestellte Tris(pyrazolyl)me-

[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. M. Müller, Dr. E. Lork  
 Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
 Universität Bremen  
 Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)  
 Fax: (+49) 421-218-4267  
 E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de