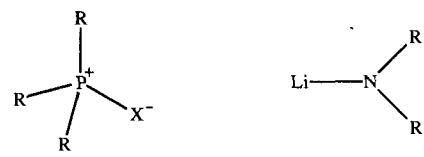


$[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi} \cdot \text{CH}_2\text{PPh}_3]_2$ – der erste eindeutig charakterisierte Komplex zwischen einem neutralen Phosphor-Ylid und einer Lithiumverbindung: Isolierung, Struktur und ab-initio-Rechnungen**

David R. Armstrong, Matthew G. Davidson* und David Moncrieff

Die Verwendung von Phosphor-Yilden in der nach ihm benannten Reaktion^[1] hat Wittig den Nobel-Preis eingebracht und das Interesse an dieser Substanzklasse geweckt. Zuerst stand der Einsatz von Phosphor-Yilden in der organischen Synthese im Vordergrund^[2], doch entwickelte sich Mitte der sechziger Jahre auch die „Anorganische Chemie“ dieser Verbindungen. Mit der Isolierung und Charakterisierung von Silicium-derivaten wurden rasch auch Fortschritte in der Chemie sowohl stabilisierter als auch nichtstabilisierter Ylide mit p-Block-Elementen und Übergangsmetallen erzielt^[3]. Ylid-komplexierte Alkalimetallsalze anorganischer Verbindungen und Komplexe aus Organoalkalimetallverbindungen und neutralen Phosphor-Yilden – Thema dieser Arbeit – wurden jedoch weder isoliert noch strukturell charakterisiert. Das überrascht aus zwei Gründen. Erstens spielen Alkalimetallverbindungen eine wichtige Rolle bei der Erzeugung von Yilden aus Phosphoniumhalogeniden^[4]. Zweitens liegt es nahe, auch Phosphor-Kohlenstoff-Ylide **1** ($X = \text{CH}_2$) als neutrale Donorliganden für frühe Haupt-



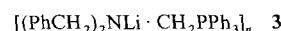
1a; $R = \text{Me}_2\text{N}$, $X = \text{O}$
1b; $R = \text{Ph}$, $X = \text{CH}_2$
1c; $R = \text{Ph}$, $X = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$
1d; $R = \text{H}$, $X = \text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$

gruppenmetalle einzusetzen und sich nicht auf die isoelektronischen Phosphinoxid-Donorliganden **1** ($X = \text{O}$) wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT, **1a**) zu beschränken. HMPT, dessen Phosphor-Sauerstoff-Bindung nach ab-initio-Rechnungen Ylid-Charakter hat^[6], wird häufig in der Alkalimetallchemie als Lewis-Base eingesetzt^[5]. Wir berichten nun über die Kristallstruktur, das Verhalten in Lösung und MO-Rechnungen für einen Komplex aus einem einfachen, nicht-

stabilisierten Ylid und einem Lithiumamid. Damit konnte erstmals ein Komplex aus einem neutralen Ylid und einer Alkalimetallverbindung im Festzustand charakterisiert werden.

Das gut untersuchte Lithiumdibenzylamid **2a**^[7] schien die passende metallierte organische Verbindung zu sein, um durch ein neutrales Ylid komplexiert zu werden. Unkomplexiertes Lithiumbenzylamid liegt im Festkörper als Trimer mit einem Li_3N_3 -Ring vor und wird von neutralen Lewis-Basen zu Dimeren mit Li_2N_2 -Ringen komplexiert^[7a]. Als Ylid-Komponente wählten wir das leicht zugängliche Triphenylphosphoniummethylylid **1b**. Die Komplexierung des Lithiumatoms über das Ylid-Kohlenstoffatom sollte damit sterisch ungehindert erfolgen. Da man seit kurzem die Festkörperstruktur von **1b** kennt^[8], können auch die bei der Komplexierung an das Lithiumatom auftretenden Einflüsse auf Struktur und Bindungsverhältnisse im Ylid beurteilt werden.

n-Butyllithium bildet unter Kühlung mit einer Lösung von Dibenzylamin und **1b** in Toluol/Hexan einen roten Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Bildung einer dunkelroten Lösung auflöst. Beim Abkühlen entstehen daraus rot/gelbe Kristalle, die Dichroismus zeigen (siehe Experimentelles). Das ^1H -NMR-Spektrum und die Elementaranalyse dieser Kristalle legen nahe, das bei dieser Umsetzung der neutrale Komplex **3**



entstanden ist, was durch die Kristallstrukturanalyse^[9] bestätigt wurde. Diese ergab ein Dimer ($n = 2$; Abb. 1) mit einem Li_2N_2 -Gerüst ohne strukturelle Besonderheiten ($\text{Li1-N1} = 2.013(4)$, $\text{Li1-N1a} = 2.000(4)$ Å; $\text{Li1-N1-Li1a} = 76.2(2)$, $\text{N1-Li1-N1a} = 103.8(2)$ °).

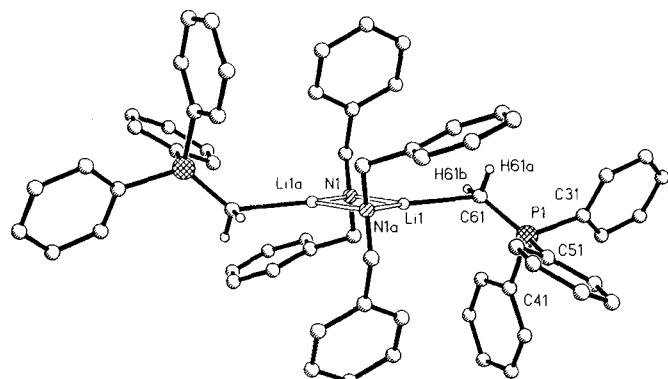


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Wassersstoffatome außer den an das Ylid-Kohlenstoffatom gebundenen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Li1-N1} = 2.013(4)$, $\text{Li1-N1a} = 2.000(4)$, $\text{Li1-C61} = 2.207(4)$ Å, $\text{C61-P1} = 1.702(2)$; $\text{Li1-N1-Li1a} = 76.2(2)$, $\text{N1-Li1-N1a} = 103.8(2)$, $\text{Li1-C61-P1} = 130.8(2)$.

Durch die präzedenzlose terminale Komplexierung eines Ylid-Kohlenstoffatoms erreicht das Lithiumatom eine Dreifachkoordination ($\text{C61-Li1} = 2.207(4)$ Å; $\text{P1-C61-Li1} = 130.8(2)$ °). Der bemerkenswert kurze C-Li-Abstand liegt am unteren Ende des Bereichs 2.1–2.4 Å für Alkylolithiumverbindungen im Festkörper^[5a]. Nicht ganz unerwartet ist die Methylenengruppe des Ylids durch die Koordination an das Lithiumatom erheblich stärker pyramidalisiert als in **1b**^[8]. In **3** beträgt die Winkelsumme an C61 ohne die Winkel, die das Lithiumatom enthalten, 334°; in **1b** beträgt der entsprechende Winkel 353°. Die P-C-Bindung ist im Gegensatz dazu nur wenig aufge-

[*] Dr. M. G. Davidson
 University Chemical Laboratory
 Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 223/336362

Dr. D. R. Armstrong
 Department of Pure and Applied Chemistry
 University of Strathclyde
 GB-Glasgow G11XL (Großbritannien)
 Dr. D. Moncrieff
 Supercomputer Computations Research Institute
 Florida State University
 Tallahassee, FL 32306-4052 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom St John's College, Cambridge (Stipendium für M. G. D.), und vom US Department of Energy (Contract Nr. DE-FC05-85ER250000 für D. M.) gefördert. Dr. R. Snaith danken wir für hilfreiche Diskussionen und die Bereitstellung von Arbeitsmöglichkeiten und Dr. P. R. Raithby für den Zugang zum Röntgendiffraktometer.

weitet (**3**: P1-C61 = 1.702(2) Å; **1b**: mittlerer P-C-Abstand = 1.693 Å). Die Auswirkungen auf die Umgebung des Phosphoratoms sind ebenfalls gering.

Abweichungen von der idealen lokalen C_{3v} -Symmetrie, wie sie auch bei **1b** auftreten, finden sich ebenfalls bei **3**. Die C(Phenyl)-P-Bindung, die senkrecht zu der durch die Atome der Methylengruppe gebildeten Ebene steht, ist im Vergleich zu den anderen beiden aufgeweitet (P1-C31 = 1.835(2), P1-C41 = 1.811(2), P1-C51 = 1.813(2) Å). Der entsprechende Winkel C(Phenyl)-P1-C(Methylen) ist erheblich größer als die beiden anderen (C31-P1-C61 = 118.08(10), C41-P1-C61 = 110.13(11), C51-P1-C61 = 110.42(11)°).

Uns sind nur zwei kristallographisch charakterisierte Verbindungen bekannt, in denen Wechselwirkungen zwischen einem Alkalimetall und einem Phosphor-Ylid auftreten. Während in **3** das Ylid nur als Lewis-Base wirkt, handelt es sich bei den anderen beiden Verbindungen um metallierte, anionische Ylide, in denen die negative Ladung über zwei oder mehr carbanionoide Zentren delokalisiert ist. $\{[Li(CH_2P(C_6H_5)_2(CH_2)]_2 \cdot (Dioxan)_3\}_2 \cdot Dioxan$ ^[10] enthält einen Achttring, in dem zwei $[(CH_2P(C_6H_5)_2(CH_2)]^-$ -Liganden die beiden Lithiumatome verbrücken. In $[K(CHC_6H_5)P(CH_3)_2(CHC_6H_5)]_\infty$ ^[11] ist die negative Ladung zusätzlich in den Benzylring delokalisiert, wodurch das Metall nicht nur mit den zwei Ylid-Kohlenstoffatomen, sondern auch mit den *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatomen in Wechselwirkung tritt. Eine verwandte Struktur wie **3** hat ansonsten nur noch ein Magnesium-Uran-Komplex, in dem zwei neutrale Phosphor-Ylid-Donorliganden an das Magnesiumatom koordinieren. Allerdings konnte im Falle der letztgenannten Verbindung nur ein einziger Kristall durch einen glücklichen Zufall aus einem NMR-Röhrchen isoliert werden, in dem sich eigentlich überhaupt keine Magnesiumverbindung befinden sollte. Eine Synthesevorschrift gibt es daher für diese Verbindung nicht^[12].

Die dimere Struktur von **3** im Festkörper scheint in Lösung nicht beibehalten zu werden. Erste kryoskopische Bestimmungen der relativen Molmasse (RMM) in Benzol deuten auf ein Monomer \rightleftharpoons Oligomer-Gleichgewicht. Bei geringen Konzentrationen (0.0006 M, bez. auf das Monomer) liegt die Verbindung überwiegend monomer vor (RMM = 464 ± 20, Assoziationsgrad $n = 0.97 \pm 0.04$). Bei höheren Konzentrationen (0.0010 M) scheinen Oligomere gebildet zu werden (RMM = 547 ± 25, $n = 1.14 \pm 0.03$).

Kryoskopische Untersuchungen bei verschiedenen Konzentrationen^[13] sollen helfen, den Oligomerisierungsprozeß aufzuklären. Aufgrund der dimeren Struktur im Festkörper erscheint aber ein Monomer \rightleftharpoons Dimer-Gleichgewicht plausibel. Diese Ergebnisse schließen jedoch ein Gleichgewicht $3_n \rightleftharpoons 2a_n + n b$ nicht aus, das sich bei niedrigen Konzentrationen durch Ligandendissoziation einstellen könnte. Anhand von 1H -NMR-Untersuchungen bei mehreren Konzentrationen konnte dies jedoch ausgeschlossen werden. Insbesondere das durch $^2J_{PH}$ -Kopplung in ein Dublett aufgespaltene Resonanzsignal der beiden Protonen am Ylid-Kohlenstoffatom ist aufschlußreich. In Benzol ist dieses Signal bei allen Konzentrationen von **3** zu höheren Frequenzen verschoben, während gleichzeitig im selben Lösungsmittel die Kopplungskonstante kleiner als im freien Ylid ist (siehe Experimentelles). Außerdem ist im Falle von **3**, anders als beim freien Ylid, die Kopplungskonstante konzentrationsabhängig. In verdünnter Lösung (0.0006 M) beträgt sie 3.3 Hz, in konzentrierterer Lösung (0.044 M) 4.8 Hz und im freien Ylid 7.2 Hz. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den kryoskopischen Untersuchungen, die ebenfalls in Benzol durchgeführt wurden, könnte der Wert bei niedriger Konzentration Monomeren und der Wert bei höherer Konzentration Oligomeren (ver-

mutlich Dimeren) oder einem Gemisch aus Monomeren und Oligomeren zugeschrieben werden. Die Abnahme von $^2J_{PH}$ bei Verdünnung erklärt sich durch den dann höheren Monomeranteil in Lösung. Der Einfluß des Lithiumatoms auf die elektronische Struktur des Ylids und damit auf die beobachteten Kopplungskonstanten sollte in einem Monomer mit zweifach koordiniertem Metall größer sein als in einem Oligomer mit einem (mindestens) dreifach koordinierten Lithiumatom. Nimmt man einen Mechanismus mit Ligandendissoziation vom Dimer an, müßte $^2J_{PH}$ bei Verdünnung zunehmen, da der Anteil an freiem Ylid zunähme.

Neben der Festkörperstruktur und den Untersuchungen in Lösung halfen auch Rechnungen, die Komplexbildung zwischen Phosphor-Yliden und Lithiumamiden besser zu verstehen. Phosphor-Ylide und ähnliche Verbindungen waren häufig Gegenstand von Rechnungen^[14], niemals aber hat man dabei die Koordination von neutralen Yliden an Lithiumverbindungen untersucht. Wir führten ab-initio-Rechnungen für eine Reihe von Modellverbindungen durch^[15]. Neben monomerem und dimerem **3** untersuchten wir die isoelektronischen Iminophosphorankomplexe **1** (X = NH) und Phosphinoxidkomplexe **1** (X = O). Die Optimierung für monomere Addukte **2a** · **1c** aus Lithiumamid und einem Donor ergab folgende Komplexbildungsenergien (Energiegewinn beim Zusammenbringen der beiden Komponenten): 25.5, 31.4 und 29.8 kcal mol⁻¹ für X = CH₂, NH bzw. O. Für die dimeren Addukte (**2b** · **1d**)₂ sind die Komplexbildungsenergien generell niedriger als für die monomeren Verbindungen: 13.9, 19.3 und 20.5 kcal mol⁻¹ für X = CH₂, NH bzw. O. Dies wird jedoch mehr als ausgeglichen durch die zusätzliche Stabilisierung durch Dimerisierung: 20.6, 23.6 und 21.8 kcal mol⁻¹ für X = CH₂, NH bzw. O.

Zwar ist die Komplexbildung zwischen einem Phosphor-Kohlenstoff-Ylid und einem Alkalimetall energetisch weniger günstig als die Adduktbildung mit den entsprechenden Phosphinoxiden und Iminophosphoranen, aber großenordnungsmäßig sind die Werte durchaus vergleichbar. Diese vielleicht überraschende Tatsache zeigt, daß in der Chemie der Alkalimetalle als Lewis-Basen nicht nur stickstoff- und sauerstoffhaltige Donormoleküle, sondern auch solche mit Ylid-Kohlenstoffatomen in Frage kommen könnten.

Die Synthese von **3** ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Erstens liegt damit erstmals eine eindeutige strukturelle Charakterisierung eines solchen Komplexes vor. Zweitens weiß man, daß Lithiumsalze – speziell Lithiumbromid, das immer bei der Erzeugung von Yliden aus Phosphoniumbromiden anfällt –, einen Einfluß auf die Stereochemie bei Wittig-Reaktionen haben können^[2], und daß metallierte (lithiierte) Ylide präparativ wertvoll sind, da sie eine erhöhte Reaktivität gegenüber neutralen Yliden aufweisen^[16]. Wir untersuchen zur Zeit den Einfluß von Lithiumamid-Phosphor-Ylid-Komplexen auf den Verlauf der Wittig-Reaktion. Drittens könnten Verbindungen vom Typ **3** auch als Vorstufen zur Darstellung von Komplexen aus Yliden und Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden. Die Produkte, die bei der Umsetzung von **3** und ähnlichen Verbindungen mit Übergangsmetallhalogeniden entstehen, werden zur Zeit untersucht. Viertens zeigen die Rechnungen, daß Ylid-Kohlenstoffatome in der Lage sind, als Lewis-Basen an Alkalimetalle zu koordinieren. Systeme, die Ylid-Kohlenstoffatome enthalten, können auch mit anderen Atomen als Phosphor stabilisiert werden (S, N, As, C) und sind dann ebenfalls potentielle Lewis-Basen. Schließlich bieten die Wasserstoffatome am Donoratom des komplexierenden Moleküls wie in **1b** ein reaktives Zentrum, das den üblichen N- oder O-Donoren fehlt. Durch Metallierung an diesem Zentrum sind möglicherweise neuartige

Verbindungen mit verschiedenen Metallzentren und verschiedenen Anionen zugänglich.

Experimentelles

1b wurde nach Lit. [17] hergestellt.

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, TMS): δ = 0.80 (d, 2H, Ph₃PCH₂, $^2J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz), 7.00–7.07 (m, 9H, m- und p-Ph₃PCH₂), 7.72–7.78 (m, 6H, o-Ph₃PCH₂).

3: Man gibt in einer Stickstoffatmosphäre unter Röhren 1.6 mL *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in Hexan, 2.5 mmol) zu einer auf ca. 0 °C gekühlten Lösung von 0.69 g **1b** (2.5 mmol) und 0.55 mL Dibenzylamin (2.5 mmol) in 10 mL Hexan/Toluol (1:1), wobei sofort ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot eintritt. Bei weiterem Röhren fällt aus der Lösung ein rosa Feststoff aus, der durch Zugabe von 30 mL Toluol und Erhitzen auf etwa 70 °C wieder in Lösung gebracht wird. Nach 3 h Stunden bei Raumtemperatur haben sich rot/gelbe Kristalle, die Dichroismus zeigen (0.72 g, 60% Ausbeute) gebildet, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Schmp. 168–169 °C, befriedigende C,H,N,P-Analyse.

¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆, TMS 0.0006 M): δ = 0.73 (d, 2H, Ph₃PCH₂, $^2J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz), 4.00 (s, 4H, (PhCH₂)₂N), 7.00–7.47 (m, 19H, m- und p-Ph₃PCH₂ und (PhCH₂)₂N), 7.63–7.70 (m, 6H, o-Ph₃PCH₂); 0.042 M: δ = 0.52 (d, 2H, Ph₃PCH₂, $^2J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz), 4.06 (s, 4H, (PhCH₂)₂N), 6.97–7.38 (m, 19H, m- und p-Ph₃PCH₂ und (PhCH₂)₂N), 7.51–7.56 (m, 6H, o-Ph₃PCH₂).

Eingegangen am 7. September 1994 [Z 7296]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Amide · Phosphor-Ylide

- [1] Übersicht über Wittigs Arbeiten: E. Vedejs, *Science* **1980**, *207*, 42–44.
- [2] Neuere Übersicht über die organische Chemie der Phosphor-Ylide: B. E. Malyanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
- [3] Übersichtsartikel über die Anorganische Chemie der Phosphor-Ylide: a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907; c) A. W. Johnson (mit Beiträgen von W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski und D. A. Dixon), *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley New York, **1993**.
- [4] Siehe Lit. [3c], Kap. 4.
- [5] Übersichtsartikel über die Strukturchemie der Alkalimetalle: a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169; c) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [6] D. R. Armstrong, S. Bennett, M. G. Davidson, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 262.
- [7] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 285; b) *ibid.* **1984**, 287.
- [8] a) J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350; b) H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, C. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341.
- [9] Kristallstrukturdaten für **3**: C₃₃H₃₁LiNP, $M_r = 479.50$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 9.689(2)$, $b = 12.871(2)$, $c = 12.731(3)$ Å, $\alpha = 92.17(3)$, $\beta = 95.84(3)$, $\gamma = 96.97(3)$ °, $V = 1322.4(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$ Mg m⁻³, $F(000) = 508$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.126$ mm⁻¹, $T = 153(2)$ K, Stoe-Vierkreisdiffraktometer, $7^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (4685 Reflexe, davon 3455 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.0189$). Strukturlösung mit Direkten Methoden [18], Verfeinerung mit dem Kleinstfehlerquadrate-Verfahren und voller Matrix gegen F^2 (alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle H-Atome auf berechneten Positionen außer H61a und H61b, die lokalisiert und frei verfeinert wurden), $R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0964$, 3036 unabhängige Reflexe ($F > 4\sigma(F)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* **1986**, *5*, 1496.
- [11] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrila, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 612.
- [12] R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* **1988**, *7*, 1465.
- [13] M. G. Davidson, R. Snaith, D. Stalke, D. S. Wright, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2810.
- [14] a) H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331; b) Neuere Übersicht über theoretische Aspekte von Yliden und ähnlichen phosphorhaltigen Verbindungen: D. C. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339–1374.
- [15] Ab-initio-Rechnungen: 6-31G-Basisatz [20a], d-Orbitale an den P-Atomen auf SCF-Niveau (monomere Komplexe), 6-31G**-Basisatz auf MP2-Niveau [20b] (dimere Komplexe), Programme GAMESS [20c] und GAUSSIAN 92 [20d]. Alle Geometrien wurden frei optimiert. Über die Einzelheiten der Rechnungen wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [16] H.-J. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1299–1313.

[17] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1084.

[18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.

[19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, 1993.

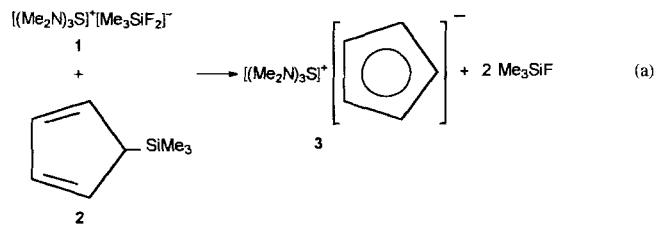
[20] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; M. J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163; b) C. Moeller, M. S. Plessel, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; c) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, NRCC Software Catalogue, Program No. QGZ1 (GAMESS); M. F. Guest, P. Fantucci, R. J. Harrison, J. Kendrick, J. H. van Lenthe, K. Schoeffel, P. Sherwood, GAMESS UK (CFS Ltd., 1993); d) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. Fox, D. L. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1992.

Tris(dimethylamino)sulfoniumcyclopentadienid [TAS]⁺[C₅H₅]⁻ und Tris(dimethylamino)- sulfoniumpyrrolid [TAS]⁺[C₄H₄N]⁻: zwei isostrukturelle Salze mit „nackten“ Anionen A⁻ und den „inversen“ Sandwich-Kationen {[(Me₂N)₃S]₂Al}⁺ (A = C₅H₅⁻, C₄H₄N⁻)**

Jens Wessel, Ulrich Behrens, Enno Lork und
Rüdiger Mews*

Die Si-C-Bindungsspaltung mit Bu₄NF oder ähnlichen organischen Fluoriden dient der Entfernung von Me₃Si-Schutzgruppen mit nachfolgender Knüpfung von C-H-Bindungen^[11]. Zwischenstufen dieser Reaktionen sind hochreaktive Carbanionen, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen Protonen aus Molekülen der Umgebung abstrahieren. Besonders geeignet für die Spaltung von Si-Element-Bindungen ist das leicht in HF-freier Form erhältliche „TAS-Fluorid“ (Tris(dimethylamino)sulfoniumpentafluorotrimethylsilicat) $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$ ^[12, 31]; das Fluorosilicat-Ion entspricht in seinem chemischen Verhalten weitgehend einem „nackten“ Fluorid-Ion^[14].

Aus der Umsetzung von TAS-Fluorid **1** mit C₅H₅SiMe₃ **2** in CH₃CN bei –40 °C lässt sich das TAS-Salz **3** in hohen Ausbeuten als rötlicher Festkörper^[5] isolieren [Gl. (a)]. Das Salz **3** ist in



Substanz bei Raumtemperatur beständig. In CH₃CN und CH₂Cl₂, die bei tiefen Temperaturen gut als Lösungsmittel geeignet sind, zersetzt sich **3** jedoch bereits zwischen –40 °C und –10 °C unter Bildung von C₅H₆.

Ziel unserer Untersuchungen war die Erzeugung und der Nachweis „nackter“ Cp⁻-Ionen in Gegenwart basenfreier (nicht

[*] Prof. Dr. R. Mews, J. Wessel, Prof. Dr. U. Behrens, E. Lork
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen
Leobener Straße NW2, Postfach 330440, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 421/218-4267

[**] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken einem der Gutachter für die kritische Durchsicht des Manuskripts.