

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_{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 Rühren 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 Rühren 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_{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_{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

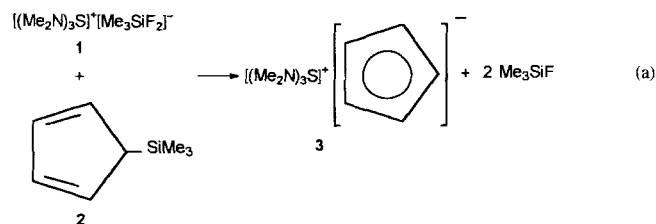
- [17] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1084.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, 1993.
- [20] a) W. J. Ehre, R. Ditchfield, 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. Moller, M. S. Plesset, *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]₂A⁺ (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^[1]. 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)sulfonumdifluorotrimethylsilicat) [(Me₂N)₃S]⁺[Me₃SiF₂][−] 1^[2,3]; das Fluorosilicat-Ion entspricht in seinem chemischen Verhalten weitgehend einem „nackten“ Fluorid-Ion^[4].

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 Organische 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.

- [1] Übersicht über Wittigs Arbeiten: E. Vedejs, *Science* **1980**, *207*, 42–44.
- [2] Neuere Übersicht über die organische Chemie der Phosphor-Ylide: B. E. Marryano, 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. Bennet, 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 P $\bar{1}$, *a* = 9.689(2), *b* = 10.871(2), *c* = 12.731(3) Å, α = 92.17(3), β = 95.84(3), γ = 96.97(3)°, *V* = 1322.4(5) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.204 Mg m^{−3}, *F*(000) = 508, λ(MoKα) = 0.71073 Å, μ(MoKα) = 0.126 mm^{−1}, *T* = 153(2) K. Stoe-Vierkreisdiffraktometer, 7° ≤ 2θ ≤ 45° (4685 Reflexe, davon 3455 unabhängige Reflexe, *R_{int}* = 0.0189). Strukturlösung mit Direkten Methoden [18], Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-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* > 4σ(*F*)). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, 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-Mahrla, 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.

durch Hilfsbasen wie *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) komplexierter) Kationen; in der Übergangsmetallchemie sind lediglich zwei Beispiele für „nackte“ Cp^- -Ionen durch Strukturuntersuchungen charakterisiert worden: $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_4]^+[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ ^[6] und $[\text{Rh}_2(\text{dmpe})_4(\mu\text{-dmpe})]^2+[\text{C}_5\text{H}_5]^-_2$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis}(\text{dimethylphosphano})\text{ethan}$)^[7]. In allen sonst bekannten Strukturen von Cyclopentadienid-Salzen treten Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen auf^[8]. Bei Alkalimetall-Derivaten führt dieses zur Bildung polymerer Strukturen („Supersandwich“-Verbindungen^[9]); diese Wechselwirkungen werden auch nicht durch Komplexierung der Kationen durch Hilfsbasen aufgehoben^[10].

TAS-Salze zeigen im Festkörper fast keine Anionen-Kationen-Wechselwirkungen^[11]. Das TAS^+ -Ion schien deshalb besonders für die Erzeugung „nackter“ Cp^- -Ionen geeignet zu sein. Die Struktur von **3** im Kristall (Abb. 1), und der Aus-

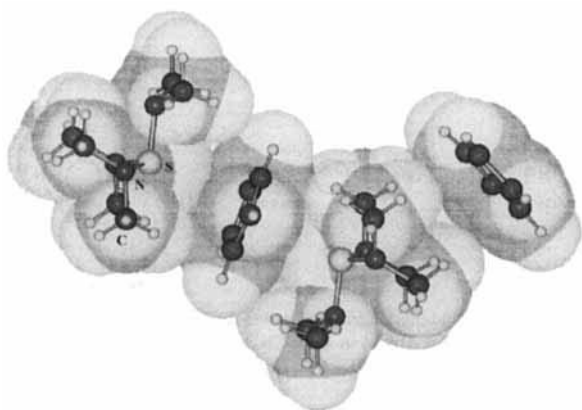


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (SCHAKAL-Darstellung).

schnitt aus dem Kristallgitter (Abb. 2) zeigen, daß sich TAS-Cyclopentadienid am besten als $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]^+[\text{Cp}]^-$ beschreiben läßt^[12]. Neben dem „nackten“ Cp^- -Ion liegt eine $[(\text{TAS})\text{Cp}(\text{TAS})]^+$ -Einheit vor, die als „inverser Sandwich“ betrachtet werden kann. Für diesen Strukturtyp mit einer Cp-Einheit als Zentrum gibt es lediglich ein Beispiel aus der Lithium-Chemie^[13].

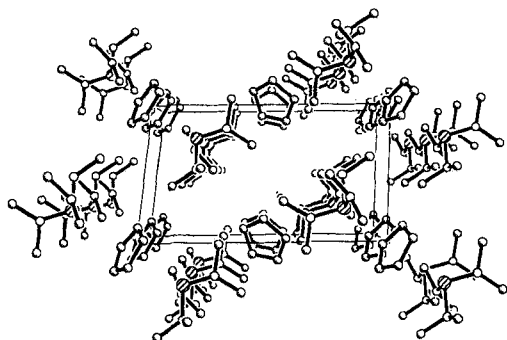
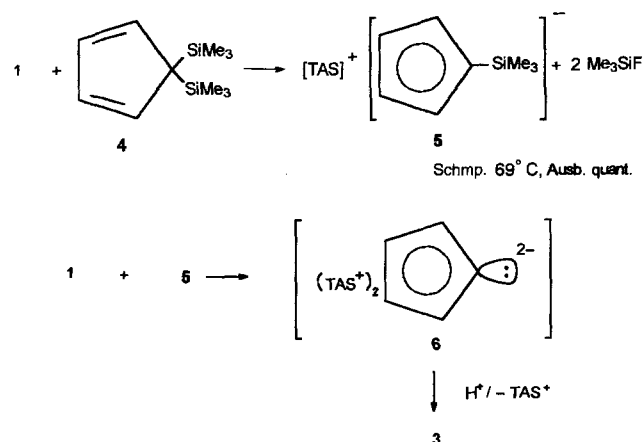


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **3**.

Die Struktur von **3** im Festkörper läßt sich aus der Anisotropie des TAS^+ -Ions verstehen. Ähnlich wie bei Alkalimetallcyclopentadieniden^[14] lassen sich die Bindungen in $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]^+$ als Anionen-Kationen-Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Sulfoniumzentren und dem zentralen Cp^- -Ion auffassen, ähnlich den Wechselwirkungen in Kontaktionenpaaren (CIP). Aufgrund der Größe des Sulfoniumzentrums sind diese Wechselwirkungen nur schwach. Die Dimethylaminogruppen im $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$ -Ion lassen sich – wiederum in Analogie zur Chemie von Metall-Ionen – als Liganden oder als solvatisierende Solvensmoleküle auffassen, die das Kation vom Anion separieren. Die noch schwächere Wechselwirkung zwischen den $[(\text{TAS})_2\text{Cp}]^+$ -Einheiten und dem „nackten“ Cp^- -Ion ist ähnlich der in Solvens-separierten Ionenpaaren (SSIP)^[14].

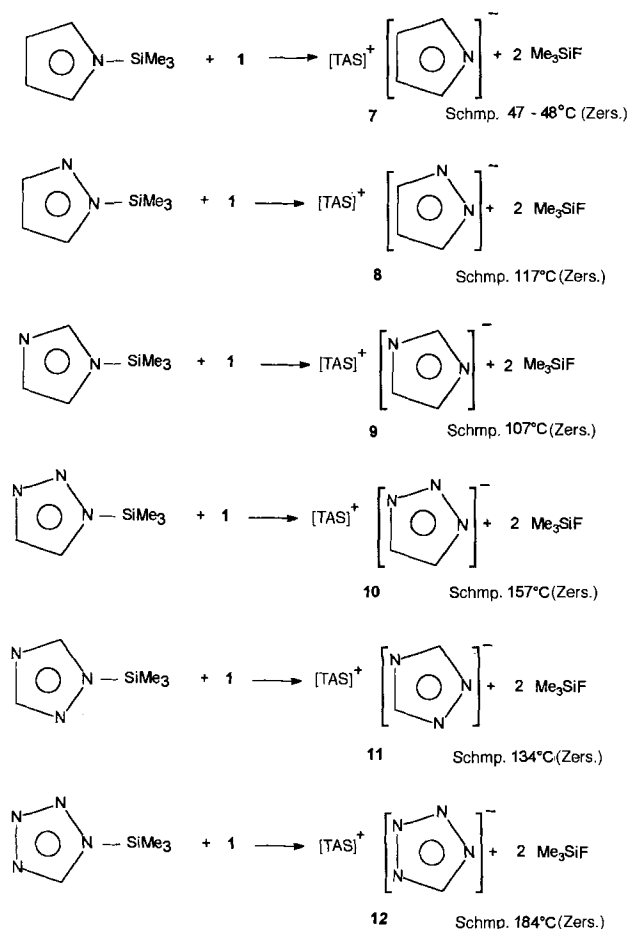
Sowohl das „nackte“ Cp^- -Ion als auch die $[(\text{TAS})\text{Cp}(\text{TAS})]^+$ -Einheit liegen auf Symmetriezentren der Raumgruppe. Dadurch ergibt sich eine Fehlordnung beider Cp-Ringe. Der Abstand der Sulfoniumzentren von der Mitte des eingeschlossenen Cp-Rings beträgt 313.1(2) und 322.2(2) pm. Diese Werte differieren etwas, weil der Mittelpunkt des Cp-Rings nicht genau mit dem Symmetriezentrum zusammenfällt. Die S-C-Abstände variieren zwischen 330.0(4) und 341.0(4) pm, die Summe der van-der-Waals-Radien von S und C beträgt 350 pm. Der Abstand des „nackten“ Cp-Rings zum Schwefelatom der kationischen Zentren beträgt 512.9(2) pm. Beide Cp-Ringe wurden als ideale Fünfecke verfeinert. Der C-C-Abstand des eingeschlossenen Cp-Rings verfeinerte zu 138.5(3) pm, der des „nackten“ Cp-Rings zu 139.6(4) pm^[15]. Die hier bestimmten C-C-Abstände für das Cp^- -Ion stehen in Einklang mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen ($d(\text{C-C}) = 139.3 \text{ pm}$)^[16]. Diese Rechnungen zeigen ferner, daß Wechselwirkungen mit positiven Metallzentren wie Li^+ zu einer Verlängerung des C-C-Abstands führen (141.7 pm); in Übergangsmetall-Cp-Derivaten liegen die Abstände bei 140–143 pm^[17].

Die Synthese von $[(\text{TAS})^+]_2[\text{C}_5\text{H}_4]^{2-}$ **6** über die Stufe des stabilen $[(\text{TAS})^+][\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]^-$ **5** scheiterte an der hohen Basisizität des Anions von **5**, lediglich **3** wurde isoliert (Schema 1). Das zu



Schema 1.

6 isoelektronische $[(\text{TAS})^+][\text{C}_4\text{H}_4\text{N}]^-$ **7** ist jedoch – ebenso wie alle anderen Azolid-Salze – über Si-N-Bindungsspaltung aus den entsprechenden silylierten Azolen in hohen Ausbeuten (92–95%) zugänglich (Schema 2). Die Salze **7–12** wurden in reiner Form erhalten und durch Strukturuntersuchungen eindeutig charakterisiert. **7** kristallisiert analog zu **3** als $[(\text{TAS})_2\text{pyr}]^+[\text{pyr}]^-$ (Abb. 3, Abb. 4) in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit nahezu identischen Gitterkonstanten^[21]. Exakte Bindungslängen für das $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$ -Ion



Schema 2.

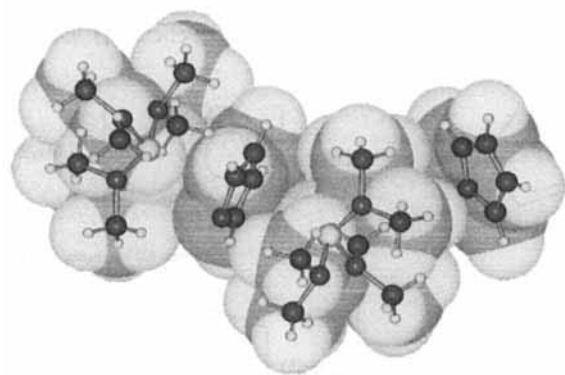


Abb. 3. Struktur von 7 im Kristall (SCHAKAL-Darstellung).

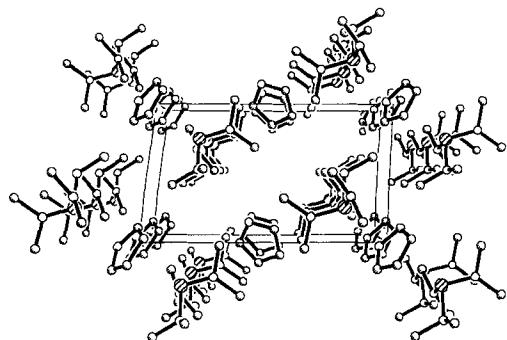
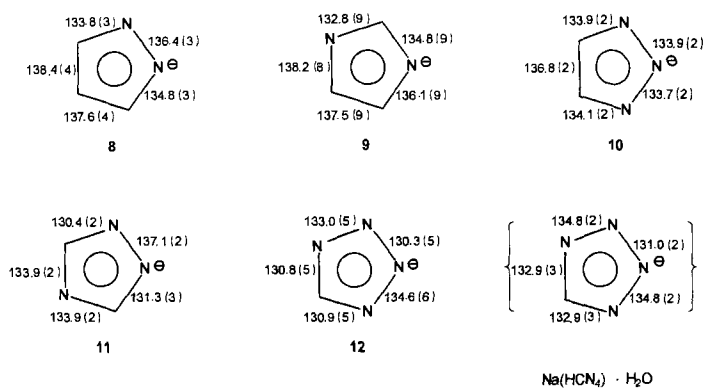


Abb. 4. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von 7.

können nicht angegeben werden, da hier zusätzlich zu der in 3 beschriebenen Fehlordnung statistische CH/N-Verteilung auftritt. Die Abstände der Sulfoniumzentren zu der Mitte des eingeschlossenen Pyrrolrings liegen bei 314.1 bzw. 319.5 pm, die kürzeste Entfernung vom „nackten“ C₄H₄N[–]-Ring zu dem nächsten Sulfoniumzentrum bei 508.5 pm.

In 8 liegen Ionenpaare mit nur schwachen Wechselwirkungen vor (Abstand Sulfoniumzentrum-Ringmitte 315.4 pm), in 9–12 diskrete Anionen und Kationen. Bisher sind kaum Strukturbestimmungen für freie Azolid-Ionen bekannt, lediglich die Struktur des Hydrats Na(HCN₄) · H₂O^[2,2] ist beschrieben. In diesem Salz werden die Bindungslängen durch starke N···H···O-Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst. Die Anionen in den Salzen 8–12 scheinen kaum fehlgeordnet zu sein, lediglich bei dem Imidazolid 9 treten größere Standardabweichungen auf (Abb. 5)^[2,3].


Abb. 5. Experimentelle Bindungslängen [pm] in den Anionen der Salze 8–12. Zum Vergleich ist die Struktur des Anions in Na(HCN₄) · H₂O [21] mit aufgeführt.

Wie unsere Untersuchungen an 7 zeigen, scheinen die TAS-Azolid-Salze in Lösung wesentlich beständiger zu sein als 3. In CH₃CN und CH₂Cl₂ tritt innerhalb eines Tages, wie NMR-Spektren der Lösungen und Elementaranalysen zeigen, bei Raumtemperatur keine merkliche Zersetzung auf. Die gute Löslichkeit und die relativ große Stabilität der TAS-Azolide könnte sie zu präparativ interessanten Reagentien machen.

Experimentelles

3: In einem zweiseitigen Reaktionsgefäß mit Teflonhahn werden in einer Trockenbox 1.30 g (4.72 mmol) TAS-F 1 vorgelegt, in den zweiten Schenkel unter N₂ 1.40 g (10.0 mmol) CpSiMe₃ 2 [24] mit einer Spritze eingeführt und bei –196 °C im Vakuum zu dem silylierten Amin 10 mL CH₃CN als Lösungsmittel kondensiert. Das Reaktionsgefäß wird auf –40 °C temperiert, die Lösung von 2 in CH₃CN langsam zu 1 gegossen. Um Zersetzungsreaktionen zu vermeiden, darf die Temperatur der Reaktionslösung –40 °C nicht überschreiten. Nach 1 h wird das entstandene Me₃SiF im Vakuum entfernt, die Reaktionslösung vorsichtig mit 50 mL Diethylether überschichtet und in einem Kryostaten bei –40 °C zwei Wochen erschütterungsfrei gelagert.

Durch Abgießen der Mutterlauge von den Kristallen kann man den größten Teil der Edukte und Zersetzungsprodukte entfernen. Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel werden die Kristalle mit Ether gewaschen und im Vakuum quantitativ von flüchtigen Bestandteilen befreit. Ausbeute 1.03 g (95 %); Schmp. 138 °C (Zers.); ¹H-NMR (CD₃CN, –40 °C): δ = 2.85 (s, 18 H; [(CH₃)₂N]₃S⁺), 5.53 (s, 5 H; C₅H₅).

7: Analog zu 3 werden aus 1.80 g (15.0 mmol) C₄H₄NSiMe₃ [25] und 1.50 g (5.45 mmol) 1 1.10 g 7 erhalten (Ausb. 93 %, bez. auf 1); Schmp. 47–48 °C (Zers.); ¹H-NMR (CD₃CN, 30 °C): δ = 2.85 (s, 18 H, [(CH₃)₂N]₃S⁺), 6.08 („t“, 2 H(3,4)), 6.76 („t“, 2 H(2,5)); ¹³C-NMR (CD₃CN, 30 °C): δ = 38.6((CH₃)₂N)₃S⁺, 104.7 (C(3,4)), 126.8 (C(2,5)).

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 3. Dezember 1994 [Z 6673]

Stichworte: Azolide · Cyclopentadienylverbindungen · Sandwichkomplexe · Sulfoniumsalze

- [1] Beispielsweise G. L. Larson in *The Chemistry of Organosilicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, S. 789 ff.
- [2] W. J. Middleton, US-A 3940 402, 1976; *Org. Synth.* 1985, 64, 221–225.
- [3] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroat. Chem.* 1993, 4, 287–295.
- [4] R. Mews, *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. Thrasher, S. Strauss) (ACS Symp. Ser. 1994, 555, 148–166).
- [5] Die rötliche Färbung wird wahrscheinlich durch geringe Mengen, spektroskopisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen hervorgerufen.
- [6] C. P. Casey, J. M. O'Connor, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1241–1246.
- [7] A. K. Kakkar, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* 1989, 8, 1765–1768.
- [8] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* 1990, 400, 1–17.
- [9] Beispielsweise P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 1987, 99, 563–564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 584–585.
- [10] Beispielsweise T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* 1979, 175, 21–31.
- [11] W. B. Farnham, R. L. Harlow, J. F. Whitney, G. A. Jones, L. J. Guggenberger, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 476–483.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **3** ($C_{11}H_{23}N_3S$), $M = 229.4$; Kristallgröße $1.0 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 776.5(2)$, $b = 800.7(2)$, $c = 1218.9(2) \text{ pm}$, $\alpha = 88.69(3)$, $\beta = 85.22(3)$, $\gamma = 62.90(3)^\circ$, $V = 0.6722(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.133 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.218 \text{ mm}^{-1}$. Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei -100° C vermessen. Mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung wurden im $\omega/2\theta$ -Scan 3369 Intensitäten gesammelt ($2.9^\circ < \theta < 27.5^\circ$). Nach Mittelung verblieben 3081 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Dabei zeigte sich, daß die beiden symmetrieunabhängigen Cp-Einheiten fast auf Symmetriezentren der Raumgruppe liegen, also fehlgeordnet sind. Die Cp-Ringe wurden deshalb als ideale Fünfecke verfeinert. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR2 = 0.178$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3081 Reflexe und 175 Variable ($R_1 = 0.068$ für 2277 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor). Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.74$ und -0.92 e Å^{-3} keine Restelektronendichte. Sämtliche Rechnungen (außer Verfeinerungen) wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [18], Verfeinerungen mit dem SHELXL-Programm [19] durchgeführt, Zeichnungen mit SCHAKAL [20, 26].
- [13] In $[\text{Li}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2][\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4)]$ ($[\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4]_2$, U_2 ($\mu\text{-Me}$))₂: S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4507–4508. Darüber hinaus sind uns zwei Beispiele aus der $C_8H_8\text{Sm}$ -Chemie (H. Schumann, J. Winterfeld, L. Esser, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1208; H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görlitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 623) sowie aus der Aren-Bi-Chemie bekannt (A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 1986, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 757).
- [14] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1187–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1129–1140.
- [15] Wegen der Fehlordnung beider Cp-Ringe im Kristall können die hier bestimmten C-C-Bindungslängen mit einem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet sein.
- [16] S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7959–7962.
- [17] Beispielsweise P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect B* 1979, 35, 2020–2032; P. J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman, I. S. Butler, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2852–2861.
- [18] Siemens SHELXTL PLUS: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1989.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993.
- [20] E. Keller, SCHAKAL-92, Universität Freiburg, 1992.
- [21] Röntgenstrukturanalyse von **7** ($C_{10}H_{22}N_4S$), $M = 230.38$, Kristallgröße $0.7 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 770.1(2)$, $b = 793.6(2)$, $c = 1197.2(3) \text{ pm}$, $\alpha = 87.07(2)$, $\beta = 84.11(2)$, $\gamma = 63.51(2)^\circ$, $V = 0.6514(3) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.175 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.227 \text{ mm}^{-1}$. **7** wurde unter den gleichen Bedingungen vermessen wie **3**. Im $\omega/2\theta$ -Scan wurden 5046 Intensitäten gesammelt ($2.87^\circ < \theta < 27.56^\circ$), nach Mittelung verblieben 3014 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei $wR2 = 0.1465$ (Verfeinerung gegen F^2) für alle 3014 Reflexe und 174 Variable ($R_1 = 0.0517$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb $+0.58$ und -0.61 e Å^{-3} keine Restelektronendichte [26].
- [22] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* 1963, 16, 596–600.
- [23] Alle Strukturuntersuchungen wurden bei -110° C durchgeführt.
- [24] C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 90, 4701–4705.
- [25] L. Birkhofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* 1960, 93, 2804–2809.
- [26] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58690 angefordert werden.

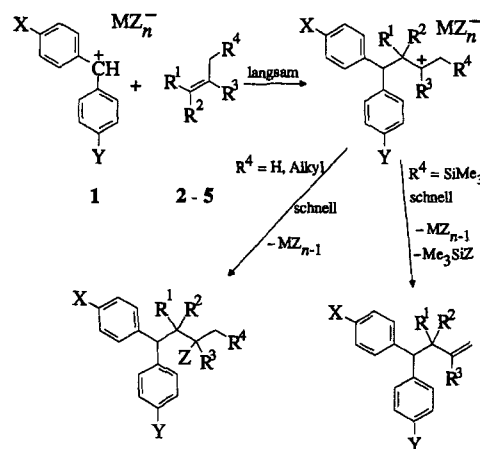
Gemeinsame Ursache enthalpischer und entropischer Substituenteneffekte bei Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Nucleophilen**

Matthias Patz, Herbert Mayr*, Jörg Bartl und Steen Steenken

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von Substituenteneffekten ist eine der wichtigsten Methoden zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Während die Einflüsse von Substituenten auf das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen meist auf Enthalpieunterschiede zurückgeführt werden, wurden vor allem bei Reaktionen von reaktiven Zwischenstufen (schnelle Reaktionen) Änderungen der Aktivierungsentropie als Ursache der beobachteten Substituenteneffekte erkannt^[1–3]. Am Beispiel der Reaktionen *para*-substituierter Benzhydryl-Kationen mit π -Nucleophilen zeigen wir nun, daß sich ein Wechsel von enthalpischen zu entropischen Substituenteneffekten innerhalb einer Reaktionsserie beim Übergang von langsamen zu schnellen Reaktionen vollzieht, so daß es von der Reaktivität des Nucleophils abhängt, ob sich ein Substituentenwechsel im Elektrophil auf ΔH^\ddagger oder ΔS^\ddagger auswirkt.

Eingehende mechanistische Untersuchungen der Reaktionen von Benzhydryl-Kationen mit Alkenen^[4] und anderen π -Systemen^[5] haben gezeigt, daß im allgemeinen die C-C-Verknüpfung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der in Schema 1 gezeigten Reaktionsfolge ist, so daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante den Angriff des Carbenium-Ions auf das π -System wiedergibt.



Schema 1. Die Reaktion von Benzhydryl-Kationen mit π -Systemen. **2**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = R^4 = \text{H}$; **3**, $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$, $R^4 = \text{C}_2\text{H}_5$; **4**, $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; **5**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Verringert man den Elektronenschub der Substituenten X und Y im Carbenium-Ion **1**, kommt es zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die nach Abbildung 1 ausschließlich

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dr. M. Patz, Dr. J. Bartl
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-5591

Prof. Dr. S. Steenken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeiten und dem Fonds der chemischen Industrie für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums (M. P.).