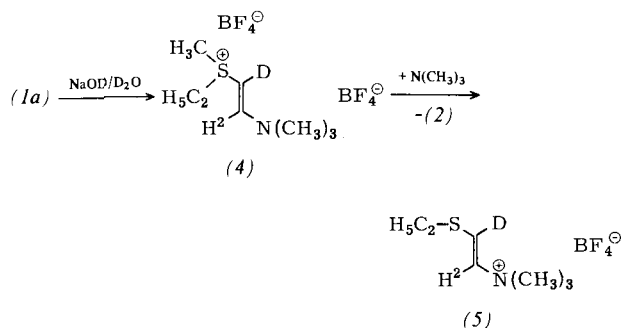
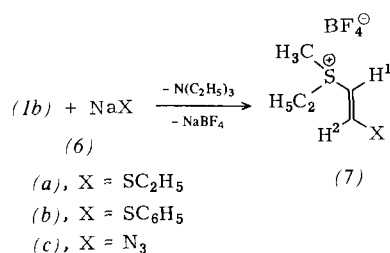


selektive Deuterierung von Verbindungen mit (1a)-analoger Struktur^[1] ermöglicht zudem die eindeutige Zuordnung der CH=CH-Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[3].



Starke Nucleophile substituieren in (1) chemospezifisch die Ammoniumgruppe: (1b) bildet mit (6a) oder (6b) in Methanol bei 0°C die öligen Tetrafluorborate (7a)^[4a] bzw. (7b). Die Reaktion von (6c) mit (1b) in Wasser bei Raum-



temperatur ergibt (7c). Die Rohlösungen der Verbindungen (7) enthalten noch <5% der entsprechenden *cis*-Isomere

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Daten der dargestellten Verbindungen.

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C] (Zers.)	SCH ₃	SCH ₂ -CH ₃	¹ H-NMR [a]	³ J _{H¹,H²} [Hz]
(3a)	74	175–176	—	7.12 q 8.70 t	2.75 d 3.62 d	13.8
(4) [b]	40	215–217	6.84 s	6.38 q 8.52 t	— 2.38 t	ca. 2 [c]
(5)	47	173–174	—	7.09 q 8.68 t	— 3.58 [d]	ca. 2 [c]
(7b) [e]	78	[f]	7.04 s	6.62 q 8.64 t	4.10 d 2.13 d	14.6
(7c)	76	[g]	6.97 s	6.54 q 8.59 t	4.00 d 2.40 d	12.8

[a] 60 MHz, in [D₆]-Aceton mit TMS intern; [b] in D₂O mit Natrium(trimethylsilyl)propan-sulfonat intern; [c] ³J_{D,H²}; [d] Signal nicht aufgelöst; [e] in CDCl₃; [f] 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat Fp=166 bis 168°C (Zers.); [g] Hexafluorophosphat Fp=79 bis 80°C (Zers.).

(NMR-Spektren). Die Verbindungen (7b) und (7c) wurden kristallin als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat bzw. Hexafluorophosphat in sterisch einheitlicher Form erhalten.

Vinylsulfoniumsalze sind ausgezeichnete Michael-Acceptoren und potente Synthesebausteine^[5]. Die Reaktionsfolge *cis*-Vinylendisulfoniumsalz → *trans*-(1)^[1] → *trans*-(7) ist ein neuer Weg zu *trans*-substituierten Vinylsulfoniumsalzen. Die *cis*-Isomere von (7) werden stereoselektiv aus *cis*-Vinylendisulfoniumsalzen und (6) gebildet^[3,4b]. Die Methode bietet somit die Möglichkeit, beide isomeren Vinylsulfoniumsalze aus einem gut zugänglichen Ausgangsmaterial zu synthetisieren.

Die Verbindung (7c) und ihr *cis*-Isomer^[3] sind unseres Wissens die ersten bekannten Azidovinylsulfoniumsalze. Die Verbindungen sind interessante, wasserlösliche „Vinylazide“^[6].

Arbeitsvorschriften

Verbindung (3b): Zu einer gerührten Lösung von 400 mg (1.06 mmol) (1b) in 15 ml wasserfreiem Aceton wurden 126 mg (2.13 mmol) Trimethylamin in 1.3 ml Aceton bei Raumtempe-

ratur gegeben. Nach 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf 7 ml eingengt und vom ausgeschiedenen (2) abfiltriert. Das Filtrat lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen (0.01 Torr) 285 mg (98 %) (3b) als farbloses Öl. – Hexafluorophosphat: Eine wäßrige Lösung von 285 mg (3b) wurde mit überschüssiger wäßriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung versetzt. Umkristallisieren des Niederschlags aus Ethanol ergab 230 mg (72 %) farblose Kristalle vom Fp=78 bis 79°C (Zers.).

Verbindung (7c): Eine Lösung von 5.00 g (0.13 mol) (1b) und 0.87 g (0.13 mol) (6c) in 50 ml Wasser wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Wassers (Rotationsverdampfer, Badtemperatur 40°C) wurden zum Rückstand 10 ml Aceton und 15 ml Dichlormethan gegeben. Vom Natriumtetrafluoroborat wurde abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen erhielt man 2.33 g (76 %) (7c) mit <5% seines *cis*-Isomers (NMR-Spektrum) als gelbes Öl, das allmählich erstarrt. Das Hexafluorophosphat (Ausbeute 86%) bildet farblose Kristalle (aus Aceton/Ether), die sich zwischen 79 und 80°C zersetzen.

Eingegangen am 11. Mai 1977 [Z 727b]

- [1] H. Braun, A. Amann, M. Richter, Angew. Chem. 89, 488 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 7 (1977).
- [2] F. E. Herkes, H. E. Simmons, J. Org. Chem. 38, 2845 (1973).
- [3] H. Braun, A. Amann, unveröffentlicht.
- [4] a) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 773 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 755 (1975); b) H. Braun, A. Amann, Angew. Chem. 87, 775 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 756 (1975).
- [5] Zusammenfassungen: a) B. M. Trost, L. S. Melvin in A. T. Blomquist, H. H. Wasserman: Sulfur Ylides. Academic Press, New York 1975; b) J. P. Marino in A. Senning: Topics in Sulfur Chemistry. Thieme, Stuttgart 1976.
- [6] G. L'abbé, Angew. Chem. 87, 831 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 775 (1975), und dort zitierte Literatur.

Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid, eine Organolithiumverbindung mit „Sandwich“-Struktur^[**]

Von Dieter Bladauski, Hans Dietrich, Hans-Jürgen Hecht und Dieter Rewicki^[*]

Aus Kristallstrukturuntersuchungen ist bekannt, daß Alkyl-lithiumverbindungen^[1] als über Elektronenmangelbindungen aggregierte Systeme mit Li-Atomen der Koordinationszahl ≥ 4 vorliegen, während Amin-^[2] oder Ether-Komplexe^[3] von Organolithiumderivaten mit mesomeriestabilisierten Carbanionen sich aus typischen Kontaktionenpaaren mit ioni-

[*] Dipl.-Chem. D. Bladauski, Dr. H.-J. Hecht, Prof. Dr. D. Rewicki [†] Institut für Organische Chemie der Freien Universität Thielallee 63–67, D-1000 Berlin 33
Prof. Dr. H. Dietrich
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

[†] Korrespondenzautor.

[**] Gespannte alkyl-aromatische Systeme, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: P. Luger, Ch. Tuchscherer, M. Große, D. Rewicki, Chem. Ber. 109, 2596 (1976).

schen und kovalenten Bindungsanteilen aufbauen, wobei das Lithium in trigonaler Anordnung von der Carbanion- π -Base und den N- bzw. O-basischen Zentren umgeben ist.

Uns ist nun erstmals die Isolierung des Lithiumsalzes eines Kohlenwasserstoffs mit extremer Ladungsdelokalisierung im Carbanion in wohlkristallisierter Form gelungen, ohne daß Heteroatom-Basen als kristallisationsfördernde oder stabilisierende Liganden benötigt werden. Das rubinrote Lithium-7*bH*-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenid (**1**) kristallisiert beim ineinanderdiffundieren verdünnter benzolischer Lösungen von 7*bH*-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren und Butyllithium langsam aus und enthält pro Formeleinheit ein halbes Molekül Benzol. Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] bei -160°C ergab die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur.

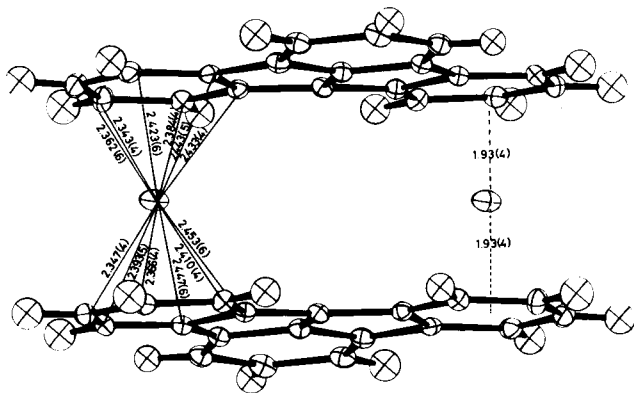


Abb. 1. Struktur des Lithiumsalzes (**1**); gezeigt wird die xy-Projektion eines Ausschnitts der Elementarzelle. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die in das Gitter eingebauten Benzolmoleküle nicht abgebildet.

Das Kristallgitter besteht aus isolierten Einheiten von je zwei Carbanionen und Lithiumionen. Die praktisch ebenen Carbanionen^[5] (mittlere Abweichung von der durch das Molekül gelegten Ausgleichsebene: 0.04 Å) sind parallel zueinander im Abstand von 3.9 Å angeordnet, die mittelständigen Sechsringe sind *anti*-orientiert. Die Lithiumionen sind sandwichartig jeweils mit einem Paar außenständiger Sechsringe koordiniert. Der Abstand der nahezu konzentrisch über den Sechsringen platzierten Lithiumionen zu den beiden Ringen beträgt übereinstimmend 1.93(4) Å, der Abstand zu den Sechsring-C-Atomen variiert zwischen 2.343(4) und 2.553(6) Å und beträgt im Mittel 2.41(4) Å. Das in das Gitter eingebaute Benzol befindet sich außerhalb der Koordinationssphäre des Lithiums.

Die Struktur von (**1**) weist gegenüber den bekannten Strukturen von Organolithiumverbindungen folgende Besonderheiten auf: 1. Erstmals liegt Lithium in *linearer* Koordination mit zwei *hexahapto*-gebundenen Sechsring-Liganden in Form eines Komplexes vom Typ Bis(aren)metall vor. Die Li—C-Abstände, die im Mittel nur 0.25 Å größer sind als in Alkylolithiumverbindungen und etwa denen im Indenyllithium^[2] entsprechen, sowie die kurze Distanz Li^{\oplus} —Ring^[6] zeigen, daß die „Sandwich“-Struktur eine Folge bindender Wechselwirkungen ist und nicht einfach als Packungsphänomen angesehen werden kann. – 2. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Lithiumverbindungen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen^[2] ist im Falle von (**1**) keine bevorzugte Orientierung der Li-Atome auf die C-Zentren mit höchster Ladungsdichte hin zu erkennen. Legt man die nach MO-Methoden berechneten Ladungsdichten im Carbanion zugrunde, so sollte Li^{\oplus} bevorzugt über den Fünfringen angeordnet sein. Die beobachtete Position des Lithiums kann so interpretiert werden, daß bei ausgeprägter Ladungsdelokalisierung innerhalb der Carbanionen und bei Abwesenheit von Heteroatom-Basen die Struktur der Lithiumverbindung in schwächerem Maße durch elektrostatische Wechselwirkungen und in stärkerem Maße durch kova-

lente Wechselwirkung zwischen den leeren Atomorbitalen des Lithiums und den besetzten Molekülorbitalen des Carbanions bestimmt wird.

Eingegangen am 12. Mai 1977 [Z 733]

CAS-Registry-Nummern:

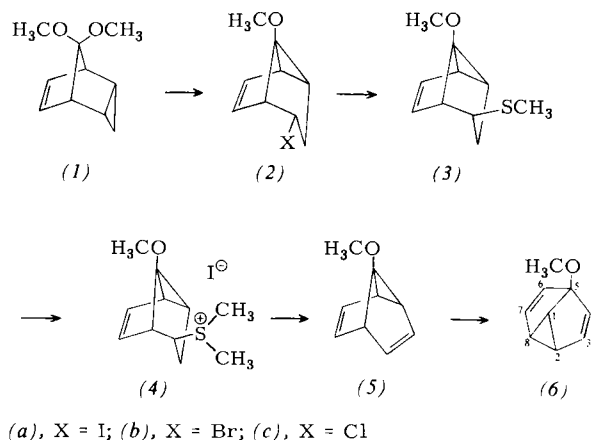
(**1**): 50888-67-0.

- [1] H. Dietrich, Acta Crystallogr. 16, 681 (1963); E. Weiss, E. A. C. Lucken, J. Organomet. Chem. 2, 197 (1964); R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 96, 6048 (1974).
- [2] W. E. Rhine, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 97, 737 (1975); zit. Lit.
- [3] D. Bladauski, D. Rewicki, Chem. Ber., im Druck; H. Dietrich, D. Rewicki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Monokline Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 1114.2(7)$, $b = 1482.9(6)$, $c = 1008.1(4)$ pm, $\beta = 117.99(5)^{\circ}$; $Z = 4$. Es wurden 8818 unabhängige Reflexe auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens-AED) bis $\theta = 40.0^{\circ}$ mit Zr-gefilterter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen und in üblicher Weise korrigiert. Die Verfeinerung ergab nach Konvergenz aller Parameter $R = 0.089$.
- [5] Auf einen Vergleich der Ringspannung des Carbanions mit der von 7*bH*-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren wird an anderer Stelle eingegangen. Vgl. hierzu auch H. Dietrich, D. Bladauski, M. Grosse, K. Roth, D. Rewicki, Chem. Ber. 108, 1807 (1975).
- [6] Diese Distanz ist mit 1.93 Å erheblich kleiner als die Summe aus dem van-der-Waals-Wirkungsradius eines aromatischen Rings (ca. 1.7 Å) und dem Ionenradius von Li^{\oplus} (0.68 Å). Die Verkürzung ist vergleichbar mit der in Bis(η -cyclopentadienyl)beryllium und -magnesium [R. Schneider, E. O. Fischer, Naturwissenschaften 50, 349 (1963); Ch. Wong, T. Lee, K. Chao, S. Lee, Acta Crystallogr. B 28, 1662 (1972)].

5-Methoxy-semibullvalen

Von Reinhard W. Hoffmann, Norbert Huel und Fritz Frickel^[*]
Professor Burckhardt Helferich zum 90. Geburtstag gewidmet

Das Gleichgewicht zwischen den Valenzisomeren des Semibullvalens wird durch Substituenten in 1- und 5-Stellung beeinflusst^[1]. Bei den bisher dargestellten Derivaten (Alkyl-, Aryl- oder Cyan-) dominiert das 1-Isomer im Gleichgewicht. Ein π -Donor-Substituent soll die 5-Stellung bevorzugen^[2]. Mit den bisherigen Synthesewegen für Semibullvalene konnten derartige Verbindungen nicht dargestellt werden^[1]. Auf einem neuen Weg erhielten wir als erstes Donor-substituiertes Semibullvalen das 5-Methoxy-semibullvalen (**6**).



(a), X = I; (b), X = Br; (c), X = Cl

Die Umsetzung von (**1**)^[3] mit einer äquimolaren Menge AlX_3 (Ether, 0.5 h, 0°C) führte in 70 bis 78 % Ausbeute zu (**2**)^[4]. Mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ in siedendem Ether erhielt man 90 % (**2c**). Die *endo*-Stellung des Halogens in (**2**) folgte aus dem Kopplungsmuster des CHX -Protons im ^1H -NMR-Spektrum.

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. N. Huel, Dr. F. Frickel
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg