

schen und kovalenten Bindungsanteilen aufzubauen, 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 wohlkristallisierte Form gelungen, ohne daß Heteroatom-Basen als kristallisationsfördernde oder stabilisierende Liganden benötigt werden. Das rubinrote Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid (1) kristallisiert beim ineinanderdiffundieren verdünnter benzolischer Lösungen von 7bH-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.

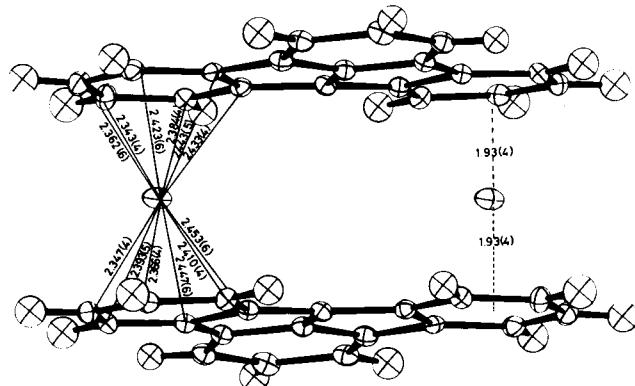


Abb. 1. Struktur des Lithiumsalzes (1); gezeigt wird die xy-Projektion eines Ausschnitts der Elementarzelle. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind in das Gitter eingebaute Benzolmoleküle nicht abgebildet.

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 \AA) sind parallel zueinander im Abstand von 3.9 \AA 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 $1.93(4)\text{ \AA}$, der Abstand zu den Sechsring-C-Atomen variiert zwischen $2.343(4)$ und $2.553(6)\text{ \AA}$ und beträgt im Mittel $2.41(4)\text{ \AA}$. 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 \AA größer sind als in Alkyllithiumverbindungen und etwa denen im Indenyllithium^[2] entsprechen, sowie die kurze Distanz Li⁺—Ring^[6] zeigen, daß die „Sandwich“-Struktur eine Folge bindender Wechselwirkungen ist und nicht einfach als Packungshämen 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⁺ 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]

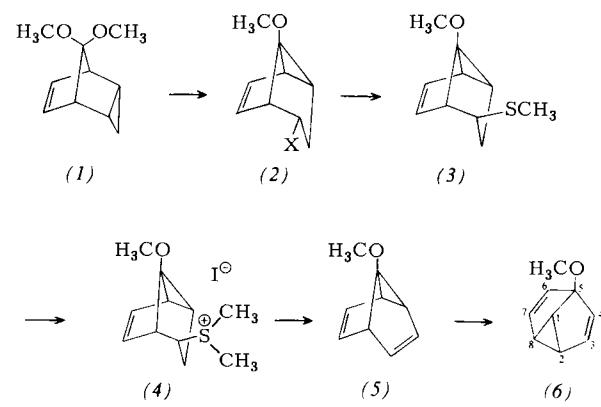
CAS-Registry-Nummern:
(1): 50888-67-0.

- [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 P2₁/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-filtrierter MoK_α-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 7bH-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 \AA erheblich kleiner als die Summe aus dem van-der-Waals-Wirkungsradius eines aromatischen Rings (ca. 1.7 \AA) und dem Ionenradius von Li⁺ (0.68 \AA). 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 Hauel und Fritz Frickel^[*]
Professor Burckhardt Helperich 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 AlX₃ (Ether, 0.5 h, 0°C) führte in 70 bis 78 % Ausbeute zu (2)^[4]. Mit (C₂H₅)₂AlCl 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. Hauel, Dr. F. Frickel
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Da kein zum äquatorial angeordneten Halogen *anti*-ständiger Wasserstoff vorhanden ist, mißlangen Versuche zur E₂-Eliminierung an (2) zu (5), z.B. mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO bei 80°C. Das bei der Umsetzung von (2a) mit überschüssigem Natrium-methanthiolat (DMF, 24 h, 25°C) erhaltene rohe (3) (80 %) wurde mit überschüssigem Methyliodid zu (4) alkiliert (24 h, 25°C, ohne Lösungsmittel, 71 %) (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

(2a) [5], Kp = 44–46°C/10 ⁻⁴ Torr; ¹ H-NMR (CCl ₄): τ = 7.38–8.53 (m, 4 H); 6.68 (s, 3 H); 6.59 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.58–5.95 (ddd, J ₁ = 11 Hz, J ₂ = 7 Hz, J ₃ = 5 Hz, 1 H); 4.29 (m, 2 H)
(2b) [5], Kp = 28–31°C/10 ⁻⁴ Torr; ¹ H-NMR (CCl ₄): τ = 7.45–8.60 (m, 4 H); 6.68 (s, 3 H); 6.59 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.50–5.81 (ddd, J ₁ = 10 Hz, J ₂ = 7 Hz, J ₃ = 5 Hz, 1 H); 4.26 (m, 2 H)
(2c) [5], Kp = 86–89°C/11 Torr; ¹ H-NMR (CDCl ₃): τ = 7.46–8.58 (m, 4 H); 6.66 (s, 3 H); 6.54 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.44–5.68 (ddd, J ₁ = 10 Hz, J ₂ = 7.5 Hz, J ₃ = 5.5 Hz, 1 H); 4.22 (m, 2 H)
(3), ¹ H-NMR (CCl ₄): τ = 8.15 (m, 2 H); 7.8–8.0 (m, 1 H) mit s (3 H) bei 7.96; 7.18 (m, 1 H); 6.88 (m, 1 H); 6.64 (s, 3 H); 4.35–4.62 (m, 2 H)
(4) [5], Fp = 136–137°C (aus Ethanol/Ether); ¹ H-NMR (CCl ₄): τ = 7.61–7.81 (m, 2 H); 7.40–7.59 (m, 2 H); 7.02 (s, 3 H); 7.00 (s, 3 H); 6.59 (s, 3 H); 6.15–6.35 (m, 2 H); 4.3 (dd, J ₁ = 5 Hz, J ₂ = 3 Hz, 1 H); 4.08 (dd, J ₁ = 5 Hz, J ₂ = 2 Hz, 1 H)

Die Eliminierung der axial stehenden Sulfonium-Gruppe in (4) gelang mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO (1 h, 25°C), wobei >70 % eines Methoxy-semibullvalens^[5] vom Kp = 19°C/10⁻² Torr erhalten wurden^[6]. Daß (6) und nicht (5) vorliegt, folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 4.5 (d, J = 4.6 Hz, 4-H, 6-H); 5.0 (dd, J₁ = 4.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz, 3-H, 7-H); 6.7 (d, J = 5 Hz, 2-H, 8-H); 6.9 (s, OCH₃); 7.1 (t, J = 5 Hz, 1-H). ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 51.43, d; 51.60, d; 52.41, q; 100.26, s; 120.26, d; 124.43, d. Das ¹³C-NMR-Spektrum (CF₂Cl₂) zeigte zwischen –30 und –130°C Verbreiterung und Verschiebung der C-2,C-8- sowie C-4,C-6-Signale. Dies läßt sich mit der Anwesenheit von weniger als 10 % (5) im

- [2] M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. 93, 1481 (1971); R. Hoffmann, W. D. Stohrer, ibid. 93, 6941 (1971); M. J. S. Dewar, D. H. Lo, ibid. 93, 7201 (1971).
- [3] Vgl. R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel, Chem. Ber. 107, 3053 (1974); dort weitere Literatur.
- [4] Diese Reaktion wurde unabhängig von M. A. Battiste, University of Florida, gefunden; M. A. Battiste, persönliche Mitteilung, Juli 1975.
- [5] Die Verbindung ergab eine korrekte CH-Analyse.
- [6] Nach der Umsetzung von (2) mit C₆H₅SeNa und oxidativer Eliminierung mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure ließ sich ebenfalls die Bildung von (6) nachweisen.

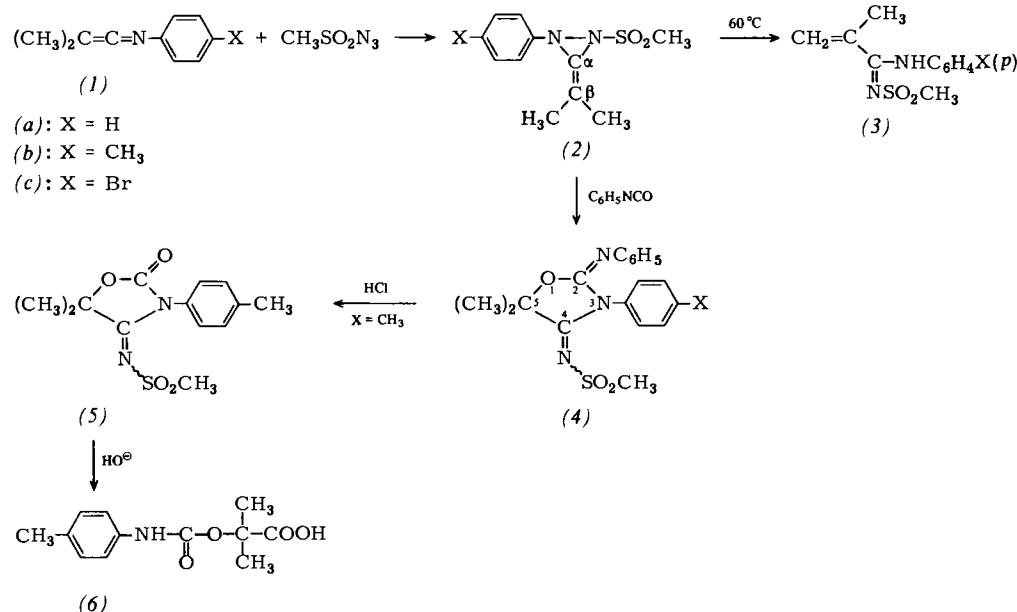
Synthese und chemisches Verhalten von Alkyldien-diaziridinen

Von Gerrit L'abbé, Chih-Chou Yu und Suzanne Toppet^[*]

Aziridinimine sind von Quast^[1] dargestellt worden. Die valenzisomeren Alkyldien-diaziridine waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über ihre Synthese, ihre thermische Isomerisierung und ihr Verhalten in Cycloadditionsreaktionen.

Behandelt man die Ketenimine (1a) bis (1c) bei Raumtemperatur mit Methansulfonylazid, so entwickelt sich Stickstoff, und man erhält (nach Auskunft der ¹H-NMR-Spektren der rohen Gemische in CDCl₃) nahezu einheitliche Produkte. Diese wurden durch vorsichtige Kristallisation aus den in Tabelle 1 genannten Lösungsmitteln isoliert und als die Alkyldien-diaziridine (2a) bis (2c) identifiziert^[2]. Auskunft über die Strukturen geben:

das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht,
das ¹H-NMR-Spektrum (Signale der nicht äquivalenten Alkyldien-Methylgruppen bei δ = 1.7 und 1.8),
das ¹³C-NMR-Spektrum (Signale von C-β bei δ = 98 und von C-α bei δ = 162), so daß Δδ den für Endiamine charakteristischen^[3] Wert von 64 erreicht,
das IR-Spektrum in KBr mit Absorptionen bei 1630 bis 1650 cm⁻¹, die für die Strettschwingung einer C=C-Bindung am dreigliedrigen Ring ungewöhnlich niedrig liegen^[4a] (doch ist ein solches Verhalten schon beobachtet worden^[4b]).



Gleichgewicht interpretieren. Die Voraussage^[2] einer Begünstigung von (6) im Gleichgewicht (5) ⇌ (6) ist damit bestätigt.

Eingegangen am 2. Mai 1977,
ergänzt am 16. Mai 1977 [Z 735]

[1] Siehe z. B. D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974); L. A. Paquette, W. E. Volz, ibid. 98, 2910 (1976).

Beim Erwärmen in Chloroform (2 bis 3 Tage) lagern sich die Verbindungen (2a) bis (2c) quantitativ in die Methacrylamidine (3) um (siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. G. L'abbé, Chih-Chou Yu, Dr. S. Toppet
Department of Chemistry, University of Leuven
Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgien)