

schen und kovalenten Bindungsanteilen aufbauen, wobei das Lithium in trigonaler Anordnung von der Carbanion- $\pi$ -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<sup>[4]</sup> bei  $-160^\circ\text{C}$  ergab die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur.

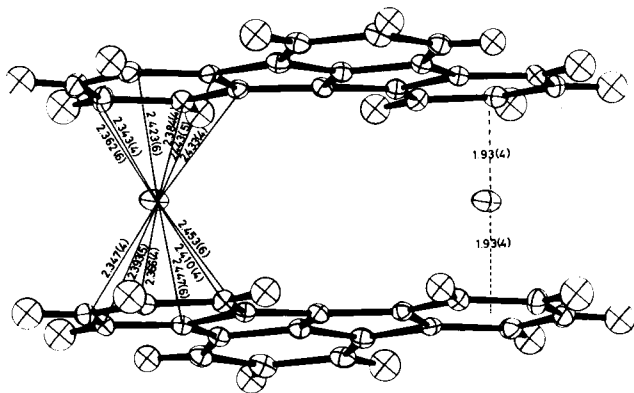


Abb. 1. Struktur des Lithiumsalzes (**1**); gezeigt wird die xy-Projektion eines Ausschnitts der Elementarzelle. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die in das Gitter eingebauten Benzolmoleküle nicht abgebildet.

Das Kristallgitter besteht aus isolierten Einheiten von je zwei Carbanionen und Lithiumionen. Die praktisch ebenen Carbanionen<sup>[5]</sup> (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<sup>[2]</sup> entsprechen, sowie die kurze Distanz  $\text{Li}^\oplus$ —Ring<sup>[6]</sup> 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<sup>[2]</sup> 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  $\text{Li}^\oplus$  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:

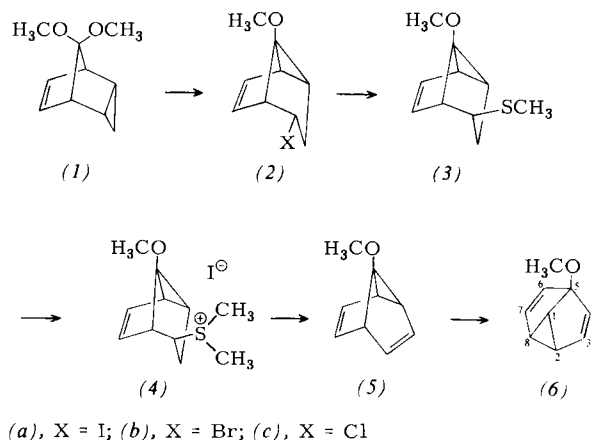
(**1**): 50888-67-0.

- [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  $\text{Li}^\oplus$  (0.68 Å). Die Verkürzung ist vergleichbar mit der in Bis( $\eta$ -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 Haul und Fritz Frickel<sup>[\*]</sup>  
Professor Burckhardt Helferich zum 90. Geburtstag gewidmet

Das Gleichgewicht zwischen den Valenzisomeren des Semibullvalens wird durch Substituenten in 1- und 5-Stellung beeinflusst<sup>[1]</sup>. Bei den bisher dargestellten Derivaten (Alkyl-, Aryl- oder Cyan-) dominiert das 1-Isomer im Gleichgewicht. Ein  $\pi$ -Donor-Substituent soll die 5-Stellung bevorzugen<sup>[2]</sup>. Mit den bisherigen Synthesewegen für Semibullvalene konnten derartige Verbindungen nicht dargestellt werden<sup>[1]</sup>. 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

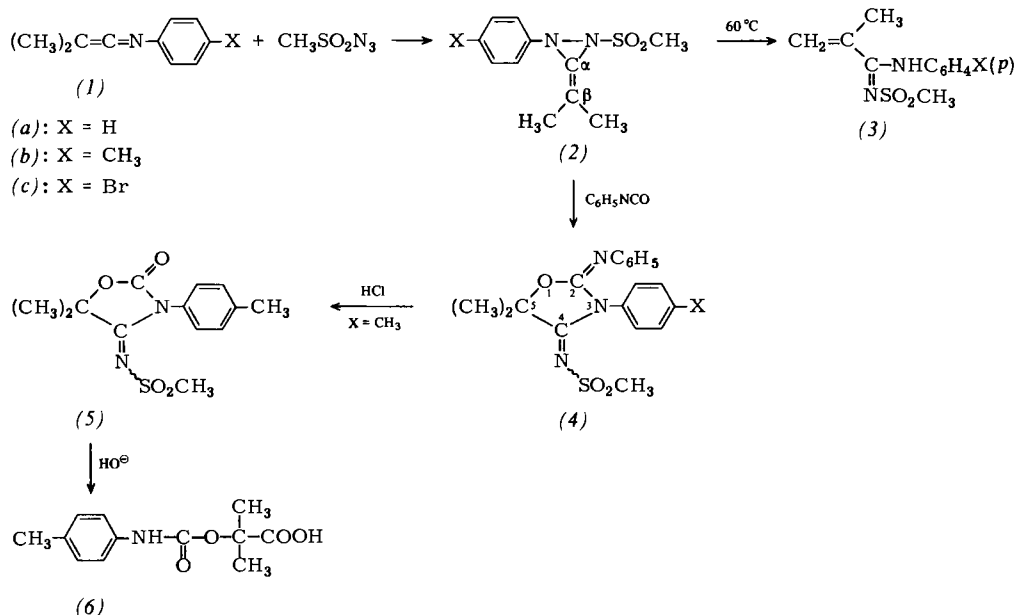
Die Umsetzung von (**1**)<sup>[3]</sup> mit einer äquimolaren Menge  $\text{AlX}_3$  (Ether, 0.5 h,  $0^\circ\text{C}$ ) führte in 70 bis 78 % Ausbeute zu (**2**)<sup>[4]</sup>. Mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  in siedendem Ether erhielt man 90 % (**2c**). Die *endo*-Stellung des Halogens in (**2**) folgte aus dem Kopplungsmuster des  $\text{CHX}$ -Protons im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

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

Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

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

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<sup>[5]</sup> vom  $K_p = 19^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr erhalten wurden<sup>[6]</sup>. Daß (6) und nicht (5) vorliegt, folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$ : 4.5 (d, J = 4.6 Hz, 4-H, 6-H); 5.0 (dd, J<sub>1</sub> = 4.6 Hz, J<sub>2</sub> = 1.5 Hz, 3-H, 7-H); 6.7 (d, J = 5 Hz, 2-H, 8-H); 6.9 (s, OCH<sub>3</sub>); 7.1 (t, J = 5 Hz, 1-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$ : 51.43, d; 51.60, d; 52.41, q; 100.26, s; 120.26, d; 124.43, d. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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



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

[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  $C_6H_5SeNa$  und oxidativer Eliminierung mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure ließ sich ebenfalls die Bildung von (6) nachweisen.

## Synthese und chemisches Verhalten von Alkyliden-diaziridinen

Von Gerrit L'abbé, Chih-Chou Yu und Suzanne Toppet<sup>[\*]</sup>

Aziridinimine sind von Quast<sup>[1]</sup> dargestellt worden. Die valenzisomeren Alkyliden-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der rohen Gemische in CDCl<sub>3</sub>) nahezu einheitliche Produkte. Diese wurden durch vorsichtige Kristallisation aus den in Tabelle 1 genannten Lösungsmitteln isoliert und als die Alkyliden-diaziridine (*2a*) bis (*2c*) identifiziert<sup>[2]</sup>. Auskunft über die Strukturen geben:

- das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht,
- das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Signale der nicht äquivalenten Alkyliden-Methylgruppen bei  $\delta = 1.7$  und  $1.8$ ),
- das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Signale von C- $\beta$  bei  $\delta = 98$  und von C- $\alpha$  bei  $\delta = 162$ ), so daß  $\Delta\delta$  den für Endiamine charakteristischen<sup>[3]</sup> Wert von 64 erreicht,
- das IR-Spektrum in KBr mit Absorptionen bei 1630 bis 1650 cm<sup>-1</sup>, die für die Streckschwingung einer C=C-Bindung am dreigliedrigen Ring ungewöhnlich niedrig liegen<sup>[4a]</sup> (doch ist ein solches Verhalten schon beobachtet worden<sup>[4b]</sup>).

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

[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).

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