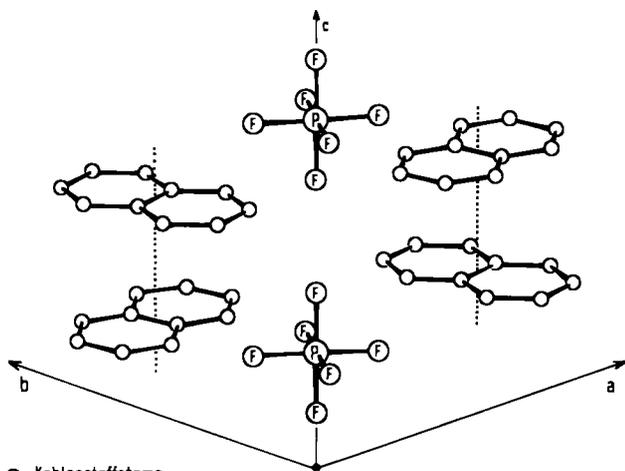


lin-Einheiten in parallel zur c-Achse der tetragonalen Elementarzelle verlaufenden Stapeln angeordnet sind (vgl. Abb. 1). Zwei aufeinanderfolgende $C_{10}H_8$ -Einheiten sind um 90° gegeneinander verdreht; die Drehachse verläuft durch die Molekülmitte. Mit 320 pm ist der Abstand der Naphthalin-Ebenen der kürzeste bisher zwischen Arenringen gefundene (van-der-Waals-Abstand von Aromaten 340 pm ^[2], Graphit 335 pm , Ferrocen 325 pm) und deutet auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen hin. In den Zwischenräumen zwischen vier Naphthalin-Stapeln liegen die PF_6^- -Ionen derart, daß sie von vier nächsten $C_{10}H_8$ -Molekülen umgeben sind, wobei die Naphthalin-Ebenen und eine Oktaeder-Ebene des Anions parallel sind. Als kürzeste Abstände zwischen Anionen und Kationen findet man F...H-Abstände von 251 pm (Summe der van-der-Waals-Radien 255 pm ^[2]).



O : Kohlenstoffatome

Abb. 1. Inhalt einer Elementarzelle von $(C_{10}H_8)_2PF_6$. Die P-Atome befinden sich auf der Raumdiagonale der Elementarzelle, die Schwerpunkte der Naphthalin-Systeme auf Geraden parallel zur c-Achse.

In $(C_{10}H_8)_2PF_6$ liegt die erste sicher bewiesene Columnarstruktur reiner Kohlenwasserstoff-Einheiten mit exakter Stapelung vor.

Eingegangen am 8. Februar 1978 [Z 924]

[1] 355 Strukturfaktoren ($l \geq 3\sigma$, Syntex P2₁/XTL, $\sin \theta / \lambda = 0.5043$, $\lambda = 71.069\text{ pm}$, $R = 0.048$; tetragonal, Raumgruppe $P4_2/n$, $Z = 2$, $a = b = 1156(2)$, $c = 640(1)\text{ pm}$, $V = 855 \cdot 10^6\text{ pm}^3$).

[2] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

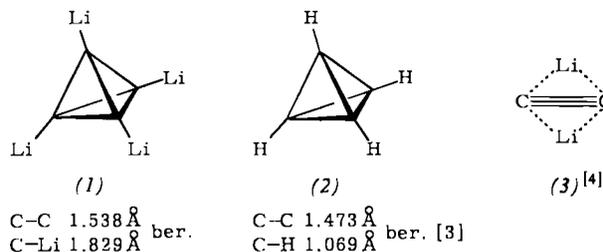
C_4Li_4 , Tetralithiotetrahedran?

Von Gerhard Rauscher, Timothy Clark, Dieter Poppinger und Paul von Ragué Schleyer^[*]

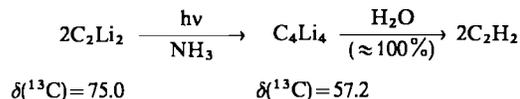
Dill berechnete, daß die Spannung in kleinen Cycloalkanringen durch Substituenten mit σ -Donor- und π -Acceptor-Eigenschaften verringert werden sollte. Er postulierte daher, daß Tetralithiotetrahedran (1) eine relativ stabile Verbindung sein müßte^[1]. Wir berichten über Fortschritte bei der Verwirklichung dieses Vorschlags. In Anbetracht des Interesses am Tetrahedran-Problem und der zahlreichen Synthesefehlschläge^[2] sind unsere Ergebnisse, wenn auch noch nicht eindeutig, so doch ermutigend.

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Dipl.-Chem. G. Rauscher, Dr. T. Clark, Dr. D. Poppinger [**]
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

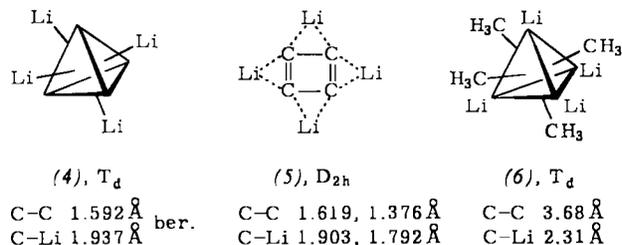
[**] Derzeitige Adresse: Bayer AG, Zentralbereich ZF-Lit. Wiss. Abt., D-5090 Leverkusen.



Zur Lösung des Problems wurden theoretische und experimentelle Methoden benutzt. Bestrahlt man eine 0.01 M Lösung von Dilithioacetylen (3)^[4,5] in flüssigem Ammoniak 6 h bei -45°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe, so verschwindet das ursprüngliche $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal des C_2Li_2 bei $\delta = 75.0$, und es tritt ein Singulett bei $\delta = 57.2$ auf. Das neue Signal ist in Einklang mit der erwarteten sp -Hybridisierung eines Tetrahedrankohlenstoffs^[2] und wird in Dimethylformamid-Lösung nicht verschoben. Beim Verdampfen des Ammoniaks erhält man ein lösungsmittelfreies, mikrokristallines Pulver^[6], das unter Argon bei -20°C stabil ist, sich aber bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Der Feststoff sowie seine Lösungen in Ammoniak oder Dimethylformamid zeigen IR- und Raman-Spektren, die sich von denen des C_2Li_2 deutlich unterscheiden. Eine chemische Reaktion hat zweifellos stattgefunden, wenn auch die Hydrolyse des Produkts Acetylen in quantitativer Ausbeute liefert. Obwohl Trimere wie Hexalithiobenzol oder Hexalithioprismen ebenfalls nur ein einziges $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal zeigen würden, sprechen unsere Befunde eher für Dimere wie Tetralithiotetrahedran oder Tetralithiocyclobutadien: In Feld-desorptionsmassenspektren^[7] wurden nur Linien für $m/e = 76$ ($C_4^6Li_4$) und 75 ($C_4^6Li^7Li_3$) gefunden; das Isotopenverhältnis stimmt in den Grenzen dieser Methode mit der Erwartung überein. Es wurden keine Linien beobachtet, die einem Ion $[C_2Li_2]_n^+$ für $n = 1, n \geq 3$ entsprechen. Dilithioacetylen zeigte keine Peaks bei $m/e = 76$ und 75 ; stattdessen traten die Ionen $m/e = 38$ und 37 auf. Wir schließen daraus, daß die Bestrahlung von (3) das Dimer C_4Li_4 ergibt.

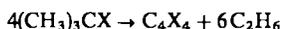


Welche Struktur hat C_4Li_4 ? Wir hoffen, diese Frage noch experimentell klären zu können, doch sind ab-initio-Molekülorbital-Berechnungen an isolierten C_4Li_4 -Isomeren auch schon aufschlußreich. Neben (1) berechneten wir sieben weitere strukturelle Alternativen hoher Symmetrie mit minimalem Basissatz (RHF/STO-3G) unter Verwendung der „Gaussian 70“-Programmreihe^[8]. Die Geometrien gründen sich auf die bereits früher untersuchten C_4H_4 -Isomere^[3b]. (1) sowie die beiden stabilsten Singulett-Zustände (4) und (5) wurden vollständig optimiert. Die absoluten Energien von (1), (4) und (5) betragen -178.63982 , -178.74371 und -178.76442 Hartree (a. u.). Berechnungen mit dem „split-valence“-4-31G-Basissatz^[9] an den STO-3G-optimierten Strukturen ergaben absolute Energien von -180.66590 , -180.74831 und -180.79084 Hartree. Obwohl (5) um 26.7 kcal/mol stabiler als



(4) berechnet wird, scheint die beobachtete ^{13}C -Resonanz olefinische Strukturen auszuschließen^[9]. Weiterhin sollte die Hydrolyse von (5) Cyclobutadien ergeben, welches bekanntlich dimerisiert und nicht dissoziiert^[2e]. Andererseits geht aus den vorhandenen Befunden hervor, daß Tetrahedran in Acetylen zerfallen sollte^[2f].

An hypothetischen Reaktionen läßt sich die Auswirkung der Li-Substitution abschätzen^[11]. Beispielsweise wird die relative Instabilität von (2) (195.5 kcal/mol; RHF/STO-3G)^[3b] durch Li-Substitution in (1)^[11] deutlich reduziert (67.1 kcal/mol). Unsere Berechnungen zeigen jedoch, daß das flächenzentrierte Tetralithiotetraedran (4) um 65.2 kcal/mol stabiler ist als (1). Die bemerkenswert geringe relative Instabilität von (4) (1.9 kcal/mol) ist eine Folge der Stabilisierung der „bent bond“-Orbitale des Tetrahedrans durch Lithium.



(2), X = H	+ 195.5 kcal/mol
(1), X = Li	+ 67.1 kcal/mol
(4), X = Li	+ 1.9 kcal/mol

Berechnungen mit dem minimalen Basissatz (STO-3G) sind nicht definitiv: Sie neigen dazu, den Einfluß der p-Orbitale am Lithium überzubewerten, und sie ergeben C—Li-Abstände, die etwas zu kurz sind^[12]. Jedoch bevorzugt Lithium allgemein Brückenpositionen, was sowohl durch Röntgen-Strukturanalysen^[13] als auch durch Berechnungen^[4, 14] bestätigt wird, z. B. C_2Li_2 (3)^[4].

Die Tetralithiotetraedranstruktur (4), bei der Lithium über den Flächen eines Kohlenstofftetraeders sitzt, erinnert an die Kristallstruktur von $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (6)^[10], wo die Methylgruppen sich über den Flächen eines Lithiumtetraeders befinden.

Die Dimerisierung von (3)^[4] ist eine photochemisch erlaubte Reaktion^[2e]. Es fällt nicht schwer, sich vorzustellen, wie durch Annäherung von zwei überbrückten, zueinander senkrechten C_2Li_2 -Einheiten (3) Tetralithiotetraedran (4) entstehen könnte. Frühere Versuche, Tetrahedranerivate durch Photodimerisierung von senkrecht zueinander orientierten Acetylenen zu synthetisieren, blieben erfolglos^[15], doch sollte es viel leichter sein, ein spannungsfreies Produkt darzustellen, als ein stark gespanntes. Unsere Befunde sind mit einer Tetrahedranstruktur (4) für C_4Li_4 am besten zu interpretieren. Wir bemühen uns noch um eindeutige Beweise.

Experimentelles

Gereinigtes Li-Metall (0.7 g) wird in 100 ml wasserfreiem Ammoniak bei -50°C gelöst. In diese Lösung wird langsam solange gereinigtes Acetylen geleitet, bis die blaue Farbe gerade verschwindet (20–30 min). Durch anschließendes Durchblasen von Argon wird ein Acetylenüberschuß vermieden. Die so erhaltene 0.01 M C_2Li_2 -Lösung wird in einem Quarzgefäß 6 h bei -45°C bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe Hanovia TQ150).

Der Reaktionsverlauf konnte ^{13}C -NMR-spektroskopisch verfolgt werden: Das C_2Li_2 -Singulett bei $\delta = 75.0$ wurde ersetzt durch das C_4Li_4 -Singulett bei $\delta = 57.2$. Ebenso verschwand die ramanaktive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingung bei 1885 cm^{-1} . Das weiße, ammoniakfreie Pulver, das durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert wird, ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, ist aber unter Argon bei -20°C stabil. Als Feststoff oder gelöst in NH_3 oder HC(O)NMe_2 absorbiert das Produkt im IR bei 688, 612 und 448 cm^{-1} . Die Hydrolyse liefert C_2H_2 in 98.4 % Ausbeute (bezogen auf die ursprüngliche Li-Menge).

Bei den Felddesorptionsmessungen (Massenspektrometer Varian MAT 311A, kombinierte EI/FI-Ionenquelle) wurden

die Bedingungen (vor allem Anodenstrom und Quellenpotentiale) durch visuelle Kontrolle und Messung des Totalionenstroms im relevanten m/e -Bereich optimiert. Trotz starker Fluktuationen der kurzlebigen Ionenströme (bedingt durch die mikroskopische Feinstruktur der Emitter, die Verteilung der Probe auf der Emitteroberfläche und die physikalischen Eigenschaften der Probe) konnten durch zyklischen Scan die Signale $m/e = 75$ und 76 anhand der Isotopenverteilung von $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ eindeutig als $[\text{C}_4\text{Li}_4]^+$ nachgewiesen werden. Die relativen Intensitäten $m/e = 75/76$ lagen zwischen 0.2 und 0.4; das berechnete Verhältnis $\text{C}_4^6\text{Li}^7\text{Li}_3/\text{C}_4^7\text{Li}_4$ beträgt 0.29. Spezies der Zusammensetzung $[(\text{C}_2\text{Li}_2)_n]^+$ mit $n=1$ oder $n \geq 3$ waren unter keinen Bedingungen zu beobachten^[7].

Eingegangen am 23. Dezember 1977,

in veränderter Form am 1. Februar 1978 [Z 926]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 65982-76-5 / (3): 1070-75-3 / (5): 65982-75-4.

- [1] J. D. Dill, Vorschlag bei der mündlichen Promotionsprüfung, Princeton University, Oktober 1975; vorgetragen beim International Symposium on Strained Rings, Binghamton, New York, 1977.
- [2] Übersicht: a) W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967); b) L. T. Scott, M. Jones Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972); c) J. F. Liebman, A. Greenberg, ibid. 76, 312 (1976); d) M. D. Newton in H. F. Schaefer III: Modern Theoretical Chemistry, 4. Applications of Electronic Structure Theory. Plenum Press, New York 1977, S. 223ff.; e) M. P. Cava, M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967; vgl. f) P. B. Shevlin, A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 92, 406, 3523, 5291 (1970); L. B. Rodewald, H. K. Lee, ibid. 95, 623 (1973); g) G. Maier, H. P. Reisenauer, H.-A. Freitag, Tetrahedron Lett. 1968, 121.
- [3] RHF/STO-3G-Struktur, vgl. a) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974); b) W. J. Hehre, J. A. Pople, ibid. 97, 6941 (1975).
- [4] Berechnete monomere Struktur, vgl. Y. Apeloig, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. L. Jorgensen, Tetrahedron Lett. 1976, 3923.
- [5] K. R. Martin, L. W. Kamienski, M. H. Dellinger, R. O. Bach, J. Org. Chem. 33, 778 (1968); zit. Lit.
- [6] Wir danken Prof. H. Burzlaff und Dr. E. Wilhelm für eine Debye-Scherrer-Aufnahme.
- [7] Wir danken Dr. H. Schwarz und Dr. G. Höhne für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren.
- [8] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Programm Nr. 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Ind. Angewendet wurde eine „single precision“ Telefunken-TR-440-Version dieses Programms (geschrieben von H.-U. Wagner), Konvergenz mit einer „SCF damping routine“ (D. Poppinger, nicht veröffentlicht) erreicht.
- [9] ^{13}C -NMR-Verschiebungen an Lithium gebundener Kohlenstoffatome (THF-Lösung, δ -Werte): Vinyl-lithium 183.4; Phenyl-lithium 186.4 [J. P. C. M. van Dongen, Dissertation, Universität Utrecht 1974]. Bicyclobutane zeigen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bei höherem Feld [M. Christl, Chem. Ber. 108, 2781 (1975)].
- [10] E. Weiss, G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).
- [11] Die „standard geometry RHF/STO-3G energy“ von $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ beträgt -162.14597 a. u. [E. D. Jemmis, nicht veröffentlicht]; J. D. Dill findet einen Wert von -162.14389 [1].
- [12] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 6159 (1977).
- [13] z. B. M. Walczak, G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 98, 5531 (1976) und zit. Lit.
- [14] E. D. Jemmis, D. Poppinger, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 99, 5796 (1977).
- [15] H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972); H. A. Staab, B. Draeger, ibid. 105, 2320 (1972).

Tris[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-hexamethylerbat(III) und -lutetat(III)^[1]

Von Herbert Schumann und Jochen Müller[*]

Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen lassen sich sowohl durch komplexbildende Basen als auch durch Bildung peralkylierter „at“-Komplexe stabilisieren. So zeigten Wilkinson et

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12