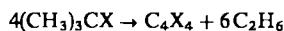


(4) berechnet wird, scheint die beobachtete ^{13}C -Resonanz olefinische Strukturen auszuschließen^[9]. Weiterhin sollte die Hydrolyse von (5) Cyclobutadien ergeben, welches bekanntlich dimerisiert und nicht dissoziert^[2e]. Andererseits geht aus den vorhandenen Befunden hervor, daß Tetrahedran in Acetylen 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 Tetralithiotetrahedran (4) um 65.2 kcal/mol *stabilier* ist als (1). Die bemerkenswert geringe relative Instabilität von (4) (1.9 kcal/mol) ist eine Folge der Stabilisierung der „bent bond“-Orbitale des Tetrahedrals 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 Tetralithiotetrahedranstruktur (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^[2c]. Es fällt nicht schwer, sich vorzustellen, wie durch Annäherung von zwei überbrückten, zueinander senkrechten C_2Li_2 -Einheiten (3) Tetralithiotetrahedran (4) entstehen könnte. Frühere Versuche, Tetrahedranderivate 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 Emittier, die Verteilung der Probe auf der Emittieroberfläche 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 $\text{C}_4\text{Li}_4/\text{C}_2\text{Li}_2$ 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. Lieberman, 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. Shewlin, 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. Apelquist, 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. Delling, R. O. Bach, J. Org. Chem. 33, 778 (1968); zit. Lit.
- [6] Wir danken Prof. H. Burzlaff und Dr. E. Wilhelm für eine Debye-Scherer-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'-tetramethylethylenediamin)lithium]-hexamethylerbat(III) und -lutetat(III)^[1]

Von Herbert Schumann und Jochen Müller^[*]

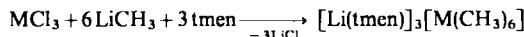
Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen lassen sich sowohl durch komplexbildende Basen als auch durch Bildung peralkylierter „at“-Komplexe stabilisieren. So zeigten Wilkinson et

[*] 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

al. vor kurzem, daß auf letzterem Wege Alkylverbindungen des Urans zugänglich sind^[2], und Lappert et al. konnten Lanthanoid-Komplexe des Typs $[\text{LiL}_4][\text{M}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4]$ herstellen^[3]. Während auch Arylverbindungen wie $\text{Li}[\text{LaPh}_4]$ ^[4] oder $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_4]$ ^[5] schon länger bekannt sind, stieß die Synthese von Peralkylderivaten der Lanthanoide bisher auf unüberwindliche Hindernisse.

Durch Verwendung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (tmen) als stabilisierende Base ist es uns nun gelungen, die ersten peralkylierten Komplexe der Lanthanoidreihe mit ausschließlich Methylliganden zu synthetisieren. Tropft man eine Etherlösung von Methylolithium zu einer Suspension von Erbiumtrichlorid oder Lutetiumtrichlorid in Diethylether und stöchiometrischen Mengen des Diamins, so erhält man in guten Ausbeuten die Reaktionsprodukte $[\text{Li(tmen)}]_3[\text{ErMe}_6]$ bzw. $[\text{Li(tmen)}]_3[\text{LuMe}_6]$, durch Umkristallisation von überschüssigem Methylolithium befreit, als analysenreine, rosa bzw. weiße Kristalle:



M = Er, Lu; tmen = $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Die neuen Verbindungen sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich; sie sind jedoch thermisch überraschend beständig und zersetzen sich erst langsam beim Schmelzpunkt von 138 bis 139°C (M = Er) bzw. 141 bis 142°C (M = Lu). Ihre Hydrolyse sowie Alkoholyse ergibt erwartungsgemäß 6 mol Methan (CH_3D bei Umsetzung mit D_2O) pro mol Lanthanoid (Nachweis durch Gasanalyse). Die IR-Spektren zeigen im wesentlichen die Banden des koordinierten Diamins, Raman-Spektren konnten auch bei -100°C wegen Zersetzung der Komplexe im Laserstrahl nicht aufgenommen werden, und auch die Kernresonanzspektroskopie ermöglichte im Falle der paramagnetischen Erbiumverbindung keine Strukturhinweise. Das ¹H-NMR-Spektrum der diamagnetischen Lutetiumverbindung (hier ist die 4f-Schale voll besetzt) weist aber neben den Signalen für Tetramethylethylenediamin

diamin läßt man innerhalb 1 h bei Raumtemperatur 75.1 mmol Methylolithium, gelöst in Ether, tropfen. Nach 2 h Rühren wird von LiCl abfiltriert und der größte Teil der nur mäßig in Ether löslichen Verbindung dreimal mit je 50 ml Et₂O aus dem Rückstand ausgewaschen. Die vereinigten Etherlösungen werden auf 1/3 eingengt, wobei ein Teil des Produktes ausfällt. Die Fällung wird bei -30°C vervollständigt, der Niederschlag bei dieser Temperatur abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Et₂O erhält man bei -30°C $[\text{Li(tmen)}]_3[\text{ErMe}_6]$ bzw. $[\text{Li(tmen)}]_3[\text{LuMe}_6]$ in 30 bis 40% Ausbeute.

Eingegangen am 14. Februar 1978 [Z 925]

[1] S. Mitteilung über metallorganische Verbindungen der Lanthanoide. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin (ERP-Sondervermögen, Projekt 2327) unterstützt. - 4. Mitteilung: H. Schumann, J. Müller, J. Organomet. Chem. 146, C5 (1978).

[2] E. R. Sigurdson, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 812.
[3] M. F. Lappert, persönliche Mitteilung.

[4] F. A. Hart, A. G. Massey, M. S. Sarav, J. Organomet. Chem. 21, 147 (1970).

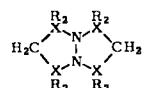
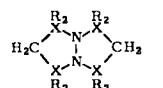
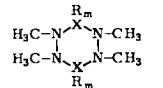
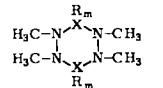
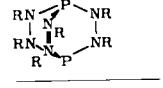
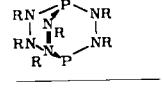
[5] S. A. Cotton, F. A. Hart, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1225.

Strukturänderungen während der Oxidation B-, C-, Si- oder P-substituierter Hydrazine^[1, 2]

Von Hans Bock, Wolfgang Kaim, Andrzej Semkow und Heinrich Nöth^[*]

Hydrazine gehören zu den wenigen Verbindungsklassen, die trotz Fehlens von Mehrfachbindungen zu beständigen Radikalkationen oxidiert werden können. Energiedifferenzen und Änderungen in der Elektronenverteilung^[3] bei diesen Redoxreaktionen lassen sich anhand von Photoelektronen- und Elektronenspinresonanz-Spektren (Tabelle 1: PE- und ESR-Daten) diskutieren: Die PE-spektroskopisch meßbaren Ionisierungen in der Gasphase verlaufen „vertikal“, d. h. so rasch, daß sich die Molekülstruktur nicht ändern kann, hingegen

Tabelle 1. Moleküleigenschaften X (= B, C, Si oder P)-substituierter Hydrazine mit n = 2, 4 oder 6 Stickstoff-Elektronenpaaren: N-Ionisierungsenergien IE_{1,n} und Aufspaltungen ΔIE_{1,n} [eV] (PE-Daten) sowie N-, H- und X-Kopplungskonstanten a¹⁴N, a_H^{NCH₃} bzw. a_X [mT] (ESR-Daten).

Verbindungstyp	XR _m	IE ₁	IE _n	ΔIE _{1,n}	Lit.	n	a ¹⁴ N	h	a _H ^{NCH₃}	x	a _X	Lit.
$\text{R}_3\text{X}-\text{N}^{\text{XR}_3}$	Si(CH ₃) ₃	(7.9) [a] 8.27	(8.2) [a] 8.82	≤ 0.3 0.55	[4a] [4b]	2	0.752	(36	0.013) [b]	4	0.16	[4a]
$\text{R}_3\text{X}-\text{N}^{\text{XR}_3}$	CH ₃					2	1.34	12	1.27	—	[c]	[5a]
	Si(CH ₃) ₂	7.15	9.00	1.85	[4a]	2	0.868	(24	0.03) [b]	4	0.5	[4a]
	CH ₂	7.87	9.44	1.57	[4b]	2	1.76	8	1.56	—	[c]	[5a]
	Si(CH ₃) ₂	(7.5) [a] 7.90	(8.6) [a] 10.37	≤ 1.1 2.47	[2] [4c]	2 [e] 2 [c]	1.050 1.456	6	1.375 1.343	2	0.5 — [c]	[2] [5b]
	CH ₂					4	0.690	12	0.793	2	0.32	[2]
	BCH ₃	6.83	10.15	3.32	[4d]							
	PCH ₃	7.21	9.64	2.43	[4c]	6	0.402	18	0.505	2	1.9 [d]	[2]

[a] Überlappende PE-Banden. [b] Protonen der Si(CH₃)_m-Gruppen. [c] Nicht beobachtet. [d] Temperaturabhängig. [e] Das Radikalkation-ESR-Spektrum zeigt nur 2N-Kopplungen (Abb. 1).

($\delta\text{CH}_2 = 2.30$, $\delta\text{CH}_3 = 2.23$) ein Singulett für die an Lutetium gebundenen Methylgruppen bei $\delta = -1.18$ rel. TMS auf.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 11.5 mmol ErCl₃ bzw. LuCl₃ in 60 ml Diethylether und 34.5 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. W. Kaim, Dr. A. Semkow
Chemische Institute der Universität, Anorganische Chemie II
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70
Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2