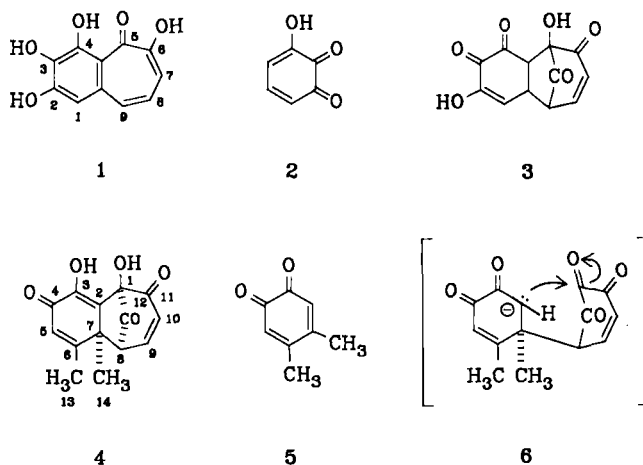
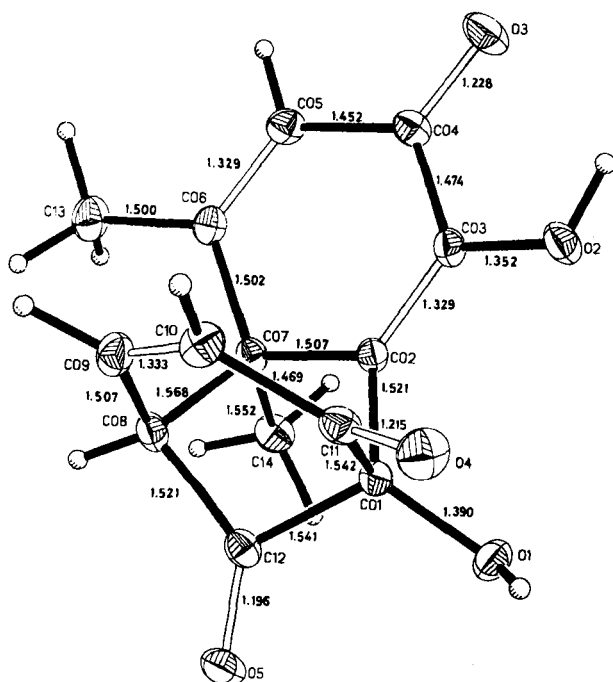


Wasser. Die Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus haben weitgehend spekulativen Charakter. Salfeld<sup>[1]</sup> und Horner et al.<sup>[2]</sup> postulierten eine aus zwei Molekülen 3-Hydroxy-*o*-benzochinon 2 entstehende Zwischenstufe 3, die bis jetzt nicht isoliert wurde. Ältere Untersuchungen<sup>[3]</sup> ergaben, daß Pyrogallol mit den verschiedensten Oxidationsmitteln in Wasser 3-Hydroxy-*o*-benzochinon 2 bildet, das in situ mit sich selbst oder mit einem *o*-Chinon, das mindestens eine unsubstituierte Doppelbindung enthält, rasch zu Dihydroxybenzotropolonen vom Purpurogallintyp weiterreagiert<sup>[2]</sup>.



Wir konnten nun das Addukt 4 aus 2 und 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon 5 synthetisieren. 4 weist eine weitgehende Strukturanalogie zur postulierten Zwischenstufe 3 auf und stützt somit die früher entwickelten Vorstellungen zum Ablauf der Purpurogallinbildung<sup>[4]</sup>. Die Struktur von 4 wurde anhand der Spektren<sup>[5]</sup> und durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1). Die relativ kleine Standardabweichung der Bindungslängen und die Güte der Strukturbestimmung lassen den Schluß zu, daß die Bindung C07–C08 (1.568(2) Å) besonders labil ist und daß deren Öffnung zur Weiterreaktion führen könnte.



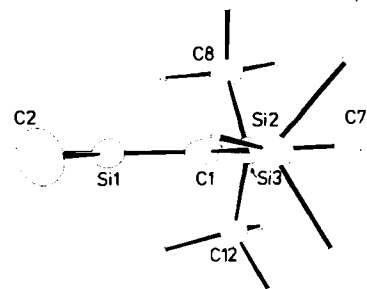
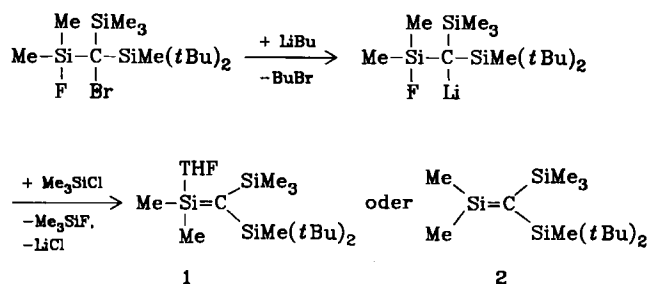
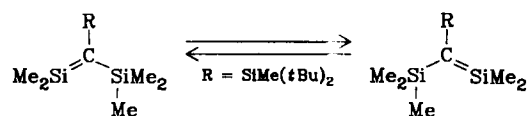


Abb. 2. Ansicht von 2 (Methylgruppen an Si2, C8, C12 mit willkürlichem Radius). Ebenenwinkel  $\text{Si1C1C2C3-C1Si2Si3} = 1.6^\circ$ .

charakteristischen Abfang-Reaktionen<sup>[1b,c]</sup> sowie aus der Umwandelbarkeit von 2 in 1.



Es ist uns nun gelungen, 1 durch Entfernen von THF mit Benzol als Schlepper in kristallisierbares 2 umzuwandeln (siehe Arbeitsvorschrift). Das bei Raumtemperatur stabile Silaethen 2 ( $M^\oplus$ :  $m/z$  300) bildet farblose Prismen, die sich bei  $65^\circ\text{C}$  im Laufe von Tagen zersetzen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (90 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ :  $\delta = 0.55$  (sehr breit,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ,  $\text{MeSi}$ ), 1.26 (schmal,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ )) weist auf einen, auch im Falle des Silaethens  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  beobachteten<sup>[1c]</sup>, Methylaustausch<sup>[2]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[3]</sup> ergibt für 2 ein praktisch planares  $\text{C}_2\text{Si}=\text{CSi}$ -Gerüst (Winkelsumme an Si1 und C1 jeweils  $360.0^\circ$ <sup>[4]</sup>). Die Verdrehung um die  $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung beträgt lediglich  $1.6^\circ$  (Abb. 2). Die Abweichungen der Valenzwinkel der ungesättigten Zentren Si1 und C1 von den  $\text{sp}^2$ -Standardwerten lassen sich zwanglos über den sterischen Druck der  $\text{SiMe}_3$ - und insbesondere der  $\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$ -Gruppe an C1 deuten.

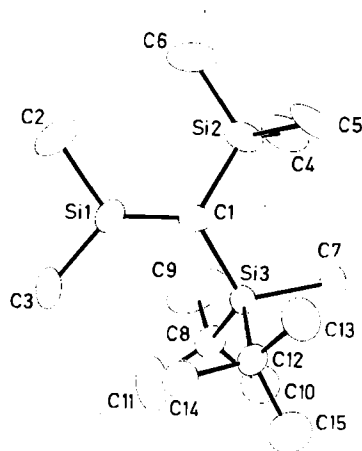


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Si1-C1 1.702(5), Si1-C2 1.851(5), Si1-C3 1.842(5), C1-Si2 1.865(5), C1-Si3 1.890(5); C1-Si1-C2 127.0(3), C1-Si1-C3 129.0(2), C2-Si1-C3 104.0(3), Si1-C1-Si2 119.5(3), Si1-C1-Si3 122.8(3), Si2-C1-Si3 117.7(2).

Die  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindungslänge, die Gegenstand erheblicher Kontroversen ist<sup>[5a]</sup>, beträgt in 2 1.702(5) Å. Sie liegt damit überraschend gut im geforderten Bereich von 1.69–1.71 Å<sup>[5]</sup> (ab-initio-Berechnungen). Gegenüber typischen  $\text{Si}-\text{C}$ -Bin-

dungslängen (1.87 Å) ist der gefundene  $\text{Si}=\text{C}$ -Abstand um 0.17 Å kürzer (Verkürzung  $\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ : 0.19 Å). Die  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung ist noch erheblich kürzer als die – um  $14.6^\circ$  verdrehte –  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindung im Silaenolether  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(1\text{-Adamantyl})$ , deren Länge 1.764(3) Å beträgt<sup>[6]</sup>. Ursache für die Länge und Verdrehung dieser Bindung soll die große Sperrigkeit der Substituenten sowie die hohe Elektronegativität der  $\text{OSiMe}_3$ -Gruppe sein<sup>[5,6]</sup>. Da das Silaethen 2 weniger raumerfüllende und keine besonders elektronegativen Substituenten enthält, kann die für 2 gefundene  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindungslänge als typisch für Silaethene  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$  mit nicht zu sperrigen Substituenten  $\text{R}=\text{H}$ , Alkyl, Silyl gelten. Daß der  $\text{Si}=\text{C}$ -Abstand in derartigen ungesättigten Systemen kürzer als im erwähnten Silaenolether sein sollte, wurde bereits durch die  $\text{Si}=\text{C}$ -Bindungslänge von 1.747(5) Å im THF-Addukt 1 angedeutet<sup>[1a]</sup>. Die gefundene Geometrie der Silaethene ist der der Ethene sehr ähnlich; dies impliziert einen vergleichbaren Bindungszustand beider Systeme.

### Arbeitsvorschrift

Man kondensiert im Hochvakuum das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung aus 1.5 mmol kristallisiertem 1 (Herstellung nach [1a]) und 25 mL wasserfreiem Benzol in einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Kolben B, der 10 mmol reines LiBu als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf  $-78^\circ\text{C}$  und Erwärmen von B auf Raumtemperatur wird das Benzol nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 40mal und kondensiert dann auf den benzolfreien Rückstand in A 1 mL wasserfreies Pentan. Die erhaltene Pentanlösung wird 2–3 d auf  $-90^\circ\text{C}$  (Bildung von Kristalleimen), dann auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gießt das Pentan von den gebildeten Kristallen ab und befreit sie von verbleibendem Lösungsmittel im Hochvakuum.

Eingegangen am 3. Dezember 1984 [Z 1096]

- [1] a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381; b) N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1005; c) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141.
- [2]  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = 30.11$  ( $\text{CMe}_3$ ), 21.80 ( $\text{CMe}_3$ ), 7.06 ( $\text{SiMe}_3$ ), 5.85 ( $\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$ ), 10.81 und  $-2.10$  ( $\text{C}=\text{SiMe}_2$ ), 77.20 ( $\text{C}=\text{Si}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ):  $\delta = -4.60$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 6.00 ( $\text{SiMe}(t\text{Bu})_2$ ), 144.2 ( $\text{Si}=\text{C}$ ). Die Spektren wurden in Zusammenarbeit mit Dr. B. Wrackmeyer angefertigt.
- [3] Kristallstrukturdaten von 2:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si}_3$ ,  $M_r = 300.71$ ;  $P2_12_1$ ,  $a = 8.109(1)$ ,  $b = 14.886(2)$ ,  $c = 16.470(2)$  Å,  $V = 1988.10$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.005$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z = 4$ . 3378 gemessene Reflexe, davon 2928 unabhängig (+ h + k + l und Friedel-Reflexe ( $\sin \theta/\lambda$ )<sub>max</sub> = 0.572,  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $F(000) = 672$ ,  $T = -35^\circ\text{C}$ ). Direkte Methoden (MULTAN 80);  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.053$  ( $w = k/\sigma^2(F_o)$ ),  $k = 1.8$  im letzten Cyclus) für 163 verfeinerte Parameter und 2447 Strukturparameter mit  $F_o > 4.0\sigma(F_o)$  (volle Matrix, Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome konstant,  $\Delta\rho_{\text{max}}$  (final) =  $+0.45/-0.36$  e/Å<sup>3</sup>, SHELX 76). Die Verfeinerung der enantiomorphen Struktur ergab keine signifikanten Unterschiede. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51178, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Die relativ großen thermischen Parameter der Si1-ständigen Atome C2/C3 (Abb. 2) schließen eine geringe Pyramidalisierung an Si1 mit fehlge-

ordneten Methylgruppen nicht aus oder deuten auf ein flaches Energie-minimum der Si1-Gleichgewichts-Konfiguration.

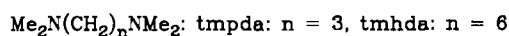
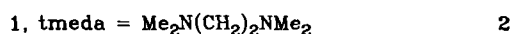
- [5] a) H. F. Schaefer, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 283, zit. Lit.; b) Y. Apeloig, M. Karni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 768.  
[6] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5667.

## Pentamethyldiethylentriamin(phenyl)lithium, eine monomere Organolithiumverbindung\*\*

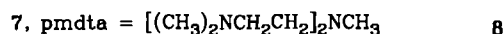
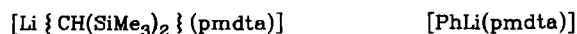
Von Uwe Schumann, Jürgen Kopf und Erwin Weiss\*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen treten normalerweise als Oligomere, bevorzugt mit den Assoziationsgraden 2, 4 und 6, auf<sup>[1]</sup>. Sie liegen nur selten monomer vor, z. B. in den Verbindungen 1<sup>[2]</sup> oder 2<sup>[3]</sup>, in denen die Assoziation durch sterisch anspruchsvolle organische Reste verhindert wird. Jedoch können auch Donor-Liganden die Struktur entscheidend beeinflussen, wie das Beispiel von Phenyl-ethyllithium eindrucksvoll zeigt. Hier wurden die Spezies 3<sup>[4]</sup> und 4<sup>[5]</sup> charakterisiert; die komplexierenden Diamine unterscheiden sich lediglich in ihrer Kettenlänge.



Auch Phenyllithium ist in dieser Hinsicht bemerkenswert. Im Kristall liegt es dimer als 5 vor<sup>[6]</sup>, in Ether gelöst ist es dimer<sup>[7]</sup> oder tetramer<sup>[8]</sup> und mit Ether im Kristall als 6 tetramer<sup>[9]</sup>. Gemeinsames Merkmal vieler derartiger Strukturen ist die vierfache Koordination von Lithium. Bei Verwendung des dreizähligen Liganden Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) bleibt nur noch eine Koordinationsstelle für die Bindung des organischen Rests frei. Damit wird die Oligomerisation unterdrückt. Hierfür sind bereits einige Beispiele bekannt, z. B. 7<sup>[10]</sup>.



Unsere Versuche, auf entsprechende Weise zu einem monomeren Phenyllithium zu gelangen, führten zum Erfolg. In Hexan/Pentan-Gemischen suspendiertes Phenyllithium ergibt bei Zugabe von PMDTA  $[\text{PhLi}(\text{pmdta})]$  8 (Abb. 1).

Das Li-Atom liegt nur 2 pm außerhalb der Ebene des Benzolrings mit nahezu identischen Winkeln Li-C1-C2

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, U. Schumann, J. Kopf  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 32. Mitteilung: B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 117 (1984) 366.

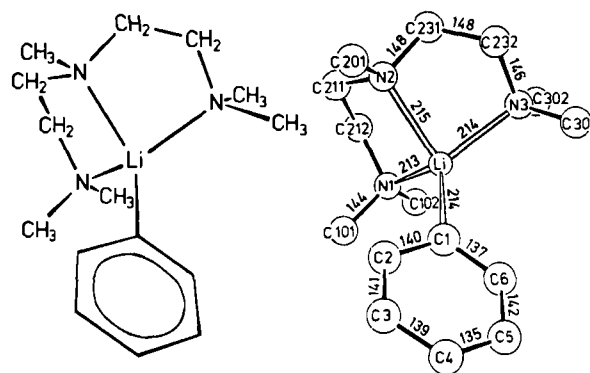


Abb. 1. Struktur von 8 im Kristall. Links: Strichzeichnung; rechts: ORTEP-Zeichnung mit Bindungslängen [pm].  $P2_1/n$ ,  $a = 859.6(4)$ ,  $b = 1583.2(10)$ ,  $c = 1322.4(9)$  pm,  $\beta = 92.72(5)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.9509$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direktmethoden (SHELX), Verfeinerung bis  $R = 0.072$  (ungewichtet) mit 746 Reflexen  $|I| > 4\sigma(F)$ , gemessen bis  $\theta = 20^\circ$ , anisotrope Temperaturfaktoren, H nicht bestimmt, mit berechneten H-Lagen isotrop verfeinert. Wichtige Abstände [pm, Mittelwerte]: Li-C 213.5(16), C-C(Phenyl) 138.9, Li-N 214.0(15); Winkel  $^\circ$ : N1-Li-N2 87.1(6), N2-Li-N3 87.2(6), N1-Li-N3 115.4(7). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und Li-C1-C6. Es ist damit streng monohapto an ein sp<sup>2</sup>-hybridisiertes C-Atom gebunden (Abstand 213.5 pm). Die Li-C-Abstände in 5 und 6 sind mit ca. 221 bzw. 230 pm deutlich länger. Diese Aufweitung ist für brückenständige Liganden charakteristisch.

Der Benzolring ist annähernd planar; das Sechseck ist jedoch deutlich verzerrt (Winkel an C1 113.1 statt 120°, dagegen an C2 und C6 mit 123.9 bzw. 125.1° deutlich aufgeweitert). Diese Deformationen sind gleichfalls charakteristisch für an Metall gebundene Phenylgruppen, z. B. in 5, 6 oder  $[\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{tmeda})]$ <sup>[11]</sup>.

Phenyllithium ist das bisher einzige Organolithiumsystem, bei dem drei Strukturen in Abhängigkeit von der Natur der Liganden gebildet werden.

### Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgas mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Suspension von 0.5 g (5.95 mmol) PhLi, hergestellt aus *n*BuLi und Iodobenzol, in 25 mL eines Hexan/Pentan-Gemisches (1:1) gibt man tropfenweise unter Rühren 0.83 g (1 mL, 4.79 mmol) über Kalium getrocknetes, frisch destilliertes PMDTA. Dabei klart sich die Suspension zunächst auf, trübt sich dann aber wieder stärker. Nach kurzem Stehen wird abfiltriert. Das Filtrat wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei 0.25 g (20%) 8 ausfallen. Für 8 liegt eine korrekte Elementaranalyse vor. Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch sehr langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung auf  $8^\circ\text{C}$  erhalten; die Kristalle wurden im Ar-Strom bei  $20^\circ\text{C}$  getrocknet. Sie sind außerordentlich luftempfindlich und neigen nach ihrer Isolierung bei PMDTA-Überschuß zum Zerfließen.

Eingegangen am 30. Oktober,  
ergänzt am 7. Dezember 1984 [Z 1056]

- [1] J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, 1. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1982, S. 64 ff.  
[2] J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7333.  
[3] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7339.  
[4] B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3212.  
[5] B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 496; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 703.  
[6] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157.  
[7] P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4395.  
[8] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4627.  
[9] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320.  
[10] M. F. Lappert, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1323.  
[11] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3381.