

Sn-P-Koordination: W.-W. du Mont, H.-J. Kroth, *Angew. Chem.* 89 (1977) 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 792.

[6] Gelbe, luftempfindliche Kristalle (Pentan), Zers. > 69°C; EI-MS (20°C): m/z 510 (^{120}Sn : M^+). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -80°C): A_2X_2 ($A_2X_2:XX'$); $\delta\text{P(A)} = -17.2$ („t“, $J = 13.7$ Hz); $\delta\text{P(X)} = 41.5$ („quin“, $J = 13.7$ Hz). - (+30°C): $\delta\text{P} = -25.4$ (s). - ^{119}Sn -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -80°C): $\delta\text{Sn} = -258.0$ (quin, t, $J = 776, 102$ Hz). - +30°C: -258.9 (sept, $J = 551$ Hz).

[7] H. H. Karsch, A. Appelt, unveröffentlicht.

[8] Gelbe, luftempfindliche Kristalle (Pentan), Fp = 93–94°C. - NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 30°C): $\delta^{31}\text{P} = -22.7$ (s); $\delta^{119}\text{Sn} = -175.4$ (quin, $J = 737$ Hz). - (-30°C): keine wesentliche Änderung.

[9] $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{Sn}$, $M = 508.98$, P_2 ; $a = 6.540(2)$, $b = 16.338(6)$, $c = 11.720(4)$ Å, $\beta = 98.15(3)^\circ$, $V = 1239.64$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.363$ g/cm³ für $Z = 2$ bei $T = -35^\circ\text{C}$. 4327 unabhängige Reflexe, davon 162 unbeobachtet ($I < 2.0\sigma(I)$), $+h$, $+k$, $\pm l$ und Friedel-Reflexe, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.593$ Å⁻¹, $F(000) = 520$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -Scan, Syntex P2). Empirische Absorptionskorrektur ($\mu(\text{MoK}_\alpha) = 14.11$ cm⁻¹), basierend auf ψ -Scans von sechs Reflexen; Lösung durch Patterson-Methoden; $R = 0.038$, $R_w = 0.043$, $w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 1.72$ im letzten Cyclus (Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome konstant, 189 Parameter, 1 Block, SHELX 76); $\Delta\rho_{(\text{fin.})} = +1.69/-2.09$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51179, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zur Aggregation lithierter Bicyclobutan-Derivate in Lösung**

Von Arnulf-Dieter Schlüter*, Helmut Huber und Günter Szeimies

Der Aggregationsgrad von Organolithium-Verbindungen in Lösung läßt sich durch die Bestimmung des ^{13}C - ^6Li -NMR-Kopplungsmusters leicht ermitteln^[1]. Besonders Fraenkel et al.^[2a] und Seebach et al.^[2b] gewannen aus Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren monolithierter Verbindungen eine Fülle struktureller Information. Wir berichten über das Aggregationsverhalten der mono- und dilithiierten Bicyclobutan-Derivate 1b–4b bzw. 5c in Tetrahydro-

furan (THF)^[3]. 5c ist, wie das noch nicht zweifelsfrei nachgewiesene 1,2-Dilithioethan^[4], ein gesättigter, vicinal dilithierter Kohlenwasserstoff.

Die Bicyclobutane 1a–4a wurden mit einem Moläquivalent $n\text{Bu}^6\text{Li}$ ^[2b] an C-1 in Ether bei 20°C lithiiert. Nach Entfernen des Solvens^[5] stellte man mit dem öligen oder pulverigen Rückstand eine ca. 3M Lösung des „Anions“ in THF/[D₆]Benzol her. Im Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum wurde ab -45°C das Auftreten einer Kopplungsfeinstruktur beobachtet; basisliniengetrennte Multipletts ergaben sich durchweg ab -60°C. In allen Fällen erhielt man für das Signal des ^6Li -tragenden C-Atoms ein Quintett mit der Intensitätsverteilung 1:2:3:2:1 und einer ^{13}C - ^6Li -Kopplungskonstante von ca. 10 Hz (1b: 10.1; 2b: 10.3^[6]; 3b: 9.4; 4b: 9.6; Fehler: ± 0.6 Hz). Wie das durch die Akkumulation von nur 300 Pulsen erhaltene C-1-Signal von 4b in Abbildung 1a zeigt, ließ sich auch bei natürlicher Kohlenstoff-Isotopenverteilung ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreichen.

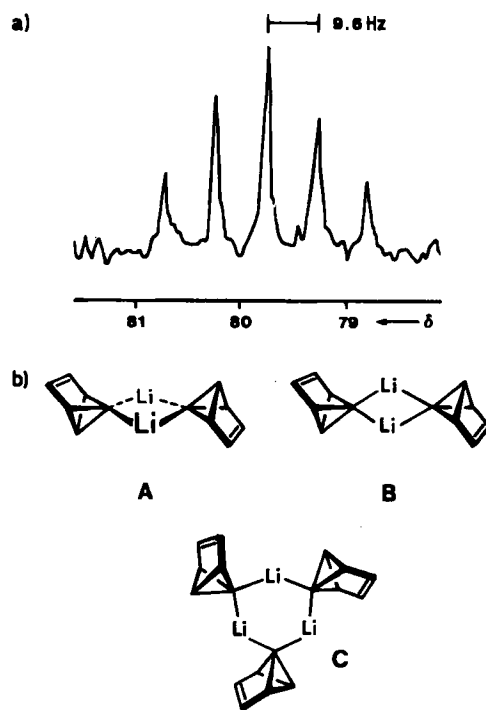
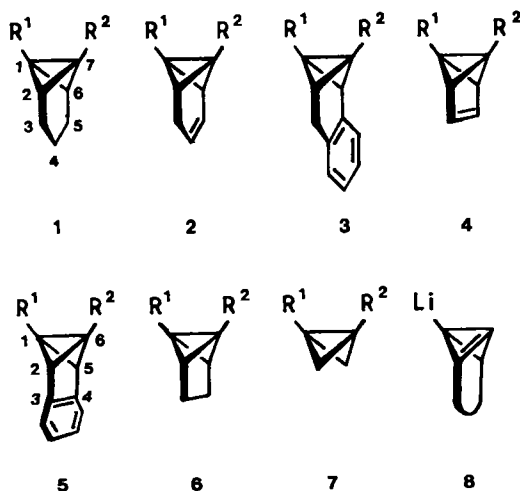


Abb. 1. a) Das C-1-Signal von ^6Li -Lithiobenzvalen 4b im ^{13}C -NMR-Spektrum bei -76°C nach 300 Pulsen; ca. 3M in THF. b) Einige mit dem Kopplungsmuster konsistente Aggregate. Struktur B wird favorisiert.



1-7	a	b	c	d	e
R ¹	H	⁶ Li	Li	D	SiMe ₃
R ²	H	H	Li	D	SiMe ₃

[*] Dr. A.-D. Schlüter, H. Huber, Prof. Dr. G. Szeimies
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

7b liegt im festen Zustand^[7] und in Lösung^[2b] als Dimer vor. Es ist aufgrund der NMR-Daten vernünftig, auch für 1b–4b dimere Strukturen wie A oder B in Abbildung 1b anzunehmen. Trimere des Typs C (Abb. 1b) oder Oligomere mit größeren Ringen können aber nicht ausgeschlossen werden. Bemerkenswert ist, daß alle bisher untersuchten Brückenkopf-lithiierten Bicyclobutan-Modelle den gleichen Aggregationsgrad bevorzugen.

Als nächstes versuchten wir, Bicyclobutane an beiden Brückenkopfpositionen zu lithieren^[8] und Informationen über den Aggregationszustand der Produkte zu erhalten. Die Eliminierung von Lithiumhydrid aus 1,ω-Dilithioalkanen ($\omega = 1-n$)^[9], ein ungelöstes Problem bei der Synthese von 1,2-Dilithioethan^[10], sollte bei den doppelt metallierten Bicyclobutanen nicht auftreten, da durch LiH-Abspaltung hochgespannte Olefine vom Typ 8 entstünden. Tatsächlich ließen sich die Kohlenwasserstoffe 1a–6a mit je-

weils 2.0 Moläquivalenten *n*BuLi in Ether bei 20°C an beiden Brückenköpfen zu den „Dianionen“ 1c–6c metallieren^[11]. Die Aufarbeitung der entstandenen Suspensionen mit Deuteriumoxid bzw. Chlor(trimethyl)silan führte zu 1d–6d bzw. 1e–6e. Die Daten von Tabelle 1 zeigen, daß hohe Dilithierungsgrade in kurzer Zeit bei den Bicyclobutanen erzielt wurden, die sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome in der *endo*-, *endo*-anellierten Brücke tragen oder/und über kleine Winkel zwischen den Dreiringflächen des Bicyclobutanteils verfügen.

Tabelle 1. Grad der doppelten Deuterierung [12] und Silylierung der Bicyclobutane 1a–6a als Maß für die Lithierbarkeit beider Brückenköpfe mit 2.0 Moläquiv. *n*BuLi in Ether bei 20°C.

Edukt	Dideuterierungsgrad [a] [%]	Disilylierungsgrad [b] [%]	t
1a	15	15	3 d
2a	95	30	3 d
3a	100	55	1 d
4a	— [c]	21 [d]	2 h
5a	100	70	1 h
6a	95	53	3 d

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch. [b] Am isolierten Produkt bestimmt. [c] Der Anteil an 4d konnte wegen Signalüberlagerung nicht ermittelt werden. [d] In Konkurrenz zur Zweitmetallierung lagert 4b in Phenyllithium um.

Die ¹H- und besonders die ¹³C-NMR-Spektren der „Dianionen“^[13] zeigen ungewöhnlich breite, unstrukturierte Banden. Nur für 5c gelang die Zuordnung aller Signale^[14]. Die Ursache der drastischen Linienverbreiterung sehen wir in intermolekularer Vernetzung. Größere Beiträge zur Halbhöhenbreite (*W*_{1/2}) durch dynamische Effekte oder durch Spin-Spin-Kopplung sind unwahrscheinlich. So veränderten sich die *W*_{1/2}-Werte^[14] weder bei Temperatur (–50°C bis +70°C) und Konzentrationsvariation (0.4 bis 2.2 M) noch bei Verwendung des ⁶Li-Isotops signifikant. Eine Desaggregation der vernetzten Strukturen durch Zugabe von bis zu zehn Moläquivalenten verschiedener Donoren zu Lösungen von 5c in THF oder Ether gelang nicht^[15]. 5c ist in Lösung bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar.

Eingegangen am 10. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 19. Februar 1985 [Z 1106]

- [1] L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3244; S. Bywater, P. Lachance, D. J. Worsfold, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2148; F. Wehrli, *J. Magn. Reson.* 30 (1978) 193.
- [2] a) G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1527, zit. Lit.; b) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308, zit. Lit.
- [3] Zum Assoziationsverhalten lithiumorganischer Verbindungen siehe z. B.: T. L. Brown, *Pure Appl. Chem.* 23 (1970) 447; J. P. Oliver, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 235; J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 43.
- [4] 1,2-Dilithioethan wird als Zwischenstufe angenommen: V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 87 (1975) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 259. Nicht gesichert erscheint uns die Synthese von 1,2-Dilithioethan aus Lithium und Ethylen (Ausb. 27–30%) bzw. Lithium und 1,2-Dihalogenethanen (Ausb. 6–9%): H. Kuus, *Uch. Zap. Tartu Gos. Univ.* 193 (1966) 130 (*Chem. Abstr.* 69 (1968) 67443 q); *Tartu Riikliku Ulik. Toim.* 219 (1968) 245 (*Chem. Abstr.* 71 (1969) 49155 j).
- [5] Achtung: Ungelöstes 4b neigt zu explosionsartiger Zersetzung!
- [6] Wir erhielten keine Hinweise auf Diastereomergemische.
- [7] R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 44.
- [8] 3c wurde bereits nachgewiesen: I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1647.
- [9] Siehe z. B.: J. W. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6848; P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *ibid.* 105 (1983) 7617.
- [10] B. Bogdanović, B. Wernecke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 684.

- [11] Nach Streitwiesers „Ionen-Triplett-Modell“ sind gerade nahe beieinander liegende Dianionenladungen durch zwei einwertige Kationen gut stabilisiert: A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 353.
- [12] Wir fanden, daß Deuteriolyse nicht immer zum quantitativen Nachweis von Bicyclobutan-Dianionen ausreicht. Versetzt man 5a mit mehr als zwei Moläquiv. *n*BuLi bei –30°C in Ether, bildete sich laut ¹H-NMR-Spektrum quantitativ 5b, aber kein 5c. Trotzdem erhielt man nach der Zugabe dieser Mischung zu zehnfach überschüssigem Deuteriumoxid bis zu 60% 5d.
- [13] Hergestellt mit exakt (!) 2.0 Moläquiv. *n*BuLi.
- [14] ¹H-NMR ([D₈]THF, *W*_{1/2}-Werte (±15%) in Hz in Klammern; Standard: TMS int.): δ = 0.59 (28; 2 H, 2-H, 5-H), 5.94 (22; 4 H, arom. H); ¹³C-NMR (Ether/[D₆]Benzol): δ (±1 ppm) = 43 (130; C-2; C-5), 84 (>190; C-1; C-6), 116, 122 (30; arom. C); 158 (50; C-3; C-4).
- [15] Bis(dimethylamino)ethan, [12]Krone-4, Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (–60°C), *n*BuLi, Kalium-*tert*-butylalkoholat und Dimethoxyethan.

Photosignal II als Indikator für Waldschäden – EPR-spektroskopische Untersuchung von Fichtennadeln**

Von Hartmut B. Stegmann*, Hans J. Ruff und Klaus Scheffler

Die EPR-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche und selektive Methode zum Nachweis paramagnetischer Spezies. Aus diesem Grunde haben wir versucht zu klären, ob die viel diskutierten Schadstoffe SO₂ und NO_x einen Einfluß auf den photosynthetischen Apparat ausüben und ob diese Einflüsse EPR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Zwar wurde schon auf die Beziehung zwischen Photosynthese und Baumsterben verwiesen^[1], EPR-Untersuchungen, die sehr empfindlich Störungen in den Elektronentransportketten anzeigen könnten, sind jedoch nicht bekannt.

Es wurden ganze, äußerlich unversehrte Nadeln von 20 Fichten (*Picea abies* L.) verschiedenen Alters und unterschiedlicher Standorte der näheren Umgebung Tübingens (Schönbuch, Rammert, Alb) studiert. Die EPR-Spektren von Fichtennadeln, die ohne jegliche Vorbehandlung im Dunkeln untersucht wurden, zeigen im wesentlichen zwei Typen von Signalen. Etwa 50% aller untersuchten Proben lassen ein intensives, relativ gut aufgelöstes Sechslinien-Spektrum erkennen, das ohne weiteres Mn²⁺ zugeordnet werden kann. Welche Faktoren für die stark unterschiedlichen Mn-Konzentrationen verantwortlich sind, ist noch unklar. Die weiteren Untersuchungen wurden an Nadeln durchgeführt, die sehr wenig Mn²⁺ enthielten. Unabhängig vom Mangengehalt werden bei allen Proben Absorptionen bei *g* = 2.005 gefunden, die über einen Bereich von ±15 G eine signifikante Struktur aufweisen (vgl. Abb. 1).

Nadeln von Bäumen, die nach herkömmlichen, subjektiven Kriterien der Schadensstufe^[2] S 0 zugeordnet werden, lassen Signale bei *g* = 2.0089 bzw. *g* = 2.0100, *g* = 2.0055, *g* = 2.0046, *g* = 2.0004 und *g* = 1.9964 erkennen (vgl. Abb. 1 bzw. Abb. 2, jeweils Spektrum a)). Demgegenüber zeigen Nadeln von Bäumen, die der Schadensstufe S 3 zugeordnet werden, ein völlig anderes EPR-Signal (vgl. Abb. 1, Spektrum b)).

* Prof. Dr. H. B. Stegmann, Prof. Dr. K. Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dipl.-Ing. (F. H.) H. J. Ruff
Forstdirektion Tübingen, Schloß Bebenhausen
D-7400 Bebenhausen bei Tübingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.