

Vier- bzw. Fünfringstrukturen **B** bzw. **A** inkorporierten Re-O-Bindungen aufgeweitet sind und Einfachbindungen nahekommen. Die Bedeutung der [2+3]-Cycloaddition des hier erstmals beschriebenen Typs darf in der Oxidation von CC-Mehrfachbindungssystemen gesehen werden, wie sie bisher mit Oxo-Derivaten des höhervalenten Osmiums durchgeführt wird^[7].

Eingegangen am 29. Mai,
in veränderter Fassung am 24. Juli 1985 [Z 1316]

CAS-Registry-Nummern:

1: 12130-88-0 / 2: 98051-12-8 / Diphenylketen: 525-06-4.

- [1] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; vgl. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1985), im Druck.
- [2] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515; c) W. A. Herrmann, R. Serrano, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, B. Nuber, *ibid.* 97 (1985) 50 bzw. 24 (1985) 50; d) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 329.
- [3] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 30, S. 28; b) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [4] Waschen mit *n*-Hexan, Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan, Ausbeute ca. 90% analysenreine violette, luftbeständige Kristalle, $F_p = 138-142^\circ\text{C}$. - IR (KBr [cm^{-1}]): 1722 (vs, $\nu(\text{CO})$), 1495 (m), 1447 (m), $\nu(\text{ReO})$ -Schwingungen im Bereich 900–1000 cm^{-1} nicht zuzuordnen. - $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 270 MHz, 29°C): $\delta = 1.92$ (s, 15 H, CH_3), 7.2–7.5 (m, 10 H, C_6H_5). - EI-MS (Varian MAT CH7, $T_q = 150$, $T_e = 200^\circ\text{C}$; ^{187}Re): m/z 564 (M^+ , 18%), 520 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 54), 354 ($[\text{C}_2\text{Me}_3\text{ReO}_2]^+$, 51), 338 ($[\text{C}_2\text{Me}_3\text{ReO}]^+$, 100).
- [5] A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 615.
- [6] a) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 81; b) H. Hoberg, B. W. Oster, *ibid.* 266 (1984) 321, zit. Lit.
- [7] R. J. Collin, J. Jones, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1094.

Polymorphie bei einer Organolithium-Verbindung: Dilithium-1,2-diphenyl-benzocyclobutadien-diid · 2 Tetramethylethylendiamin**

Von Gernot Boche*, Heinz Eitzrodt, Werner Massa und
Gerhard Baum

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe sind in großer Zahl bekannt und charakterisiert^[1]; die ersten Derivate von Dilithium-cyclobutadien-diid wurden jedoch erst kürzlich hergestellt^[2]. Wir berichten nun über Röntgen-Strukturuntersuchungen an Dilithium-1,2-diphenylbenzocyclobutadien-diid · 2 tmeda **1** (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin). Zum ersten Mal konnte bei Organolithium-Verbindungen Polymorphie beobachtet werden, wobei besonders die Li-Atome und die TMEDA-Moleküle in den Modifikationen I und II von **1** unterschiedliche Positionen („Lithiotropie“) einnehmen. Die beiden Phenyl-Substituenten an C1 und C1' sind in beiden Modifikationen abgebogen (Abb. 1). Dies wurde in vergleichbaren Organolithium-Verbindungen nicht beobachtet.

Die Li-Atome in **1-I** (Abb. 1, vgl. auch Abb. 2 links) sind bemerkenswert unsymmetrisch ober- und unterhalb des Vierrings angeordnet. Die Abstände zu C1 und C1' sind etwas verschieden und beide deutlich kürzer als diejenigen zu C2 und C2'. Die Li-Atome liegen praktisch ober- und

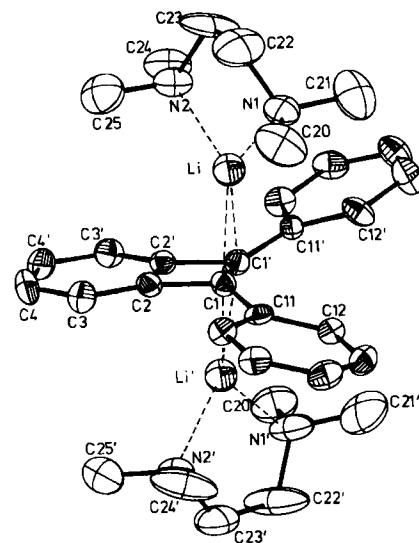


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **1-I** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Atombezeichnung trägt der Pseudo- C_2 -Symmetrie Rechnung. $P2_1/n$, $a = 17.05(1)$, $b = 19.73(1)$, $c = 20.20(1)$ Å, $\beta = 113.5(1)^\circ$, $V = 6232$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.071$ g/cm³ bei 213 K. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å. 6003 unabhängige Reflexe, davon 3165 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius). Direkte Methoden (MULTAN 80 [3]), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Li (isotrope) und H (auf berechneten Positionen), SHELX76 [4]. $w = 1.9/\sigma^2(F_o)$, $R_w(F) = 0.058$, $R_x(F^2) = 0.058$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei unabhängige symmetrieloze Moleküle vor, deren Symmetrie jedoch C_2 nahe kommt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 563, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

unterhalb der C1C1'-Bindung^[5,6b]. Die Phenylringe treten deutlich aus der nahezu idealen Ebene (maximale Abweichung 0.02(2) Å) der „Benzocyclobutadien-diid“-C-Atome heraus: C11 liegt 0.27(2) Å unterhalb und C11' 0.32(2) Å oberhalb dieser Ebene. Dies bedeutet, daß die Phenylringe von dem C1 bzw. C1' jeweils näheren Li-Atom weggebogen sind. Berechnungen an 1,2-Dilithioethan ergaben, daß dessen C_{2h} -Struktur, die diesen Verhältnissen entspricht, die stabilste ist^[7]. Den beiden Li-Atomen sollte bei diesen Bindungsverhältnissen besondere Bedeutung zukommen, da in Neutralverbindungen vom „*cis*-Stilben“-Typ die beiden Phenylringe den gegenseitigen sterischen Hinderungen stets durch Torsion der Ringe ($40-70^\circ$) ausweichen^[8,9] und MNDO-Rechnungen für 1,2-Diphenyl-benzocyclobutadien-diid eine Verdrillung der Phenylringe um 22° ergaben^[2a]. In den TMEDA-Molekülen verlaufen die N–N-Bindungen näherungsweise parallel zu den beiden Vierring-Diagonalen.

In **1-II** (Abb. 2 rechts^[12]) unterscheiden sich die Abstände der Li-Atome zu den Vierring-C-Atomen weniger als bei **1-I**; sie liegen in **1-II** eher über dem Zentrum des Vierrings. Auch bei **1-II** deutet sich eine „Unsymmetrie“ der Li-Atome bezüglich C1 und C1' an. Die Phenylringe an C1 und C1' sind wiederum von dem näheren Li-Atom weggebogen: C11' bzw. C11 liegen je 0.24(1) Å ober- bzw. unterhalb der Vierringebene. Die N–N-Achsen der TMEDA-Moleküle verlaufen annähernd parallel zur C1–C1'-Richtung.

Rechnungen legen nahe, daß die Potentialhyperfläche für die Lage von Lithium-Ionen auf delokalisierten „Carbanionen“ sehr flach ist^[5a,6d-f,13]. Dadurch sollten Packungseffekte im Kristall die Struktur von Organolithium-Verbindungen besonders beeinflussen können. Die bei **1** gefundene Polymorphie und Lithiotropie sind der erste ex-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. H. Eitzrodt, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

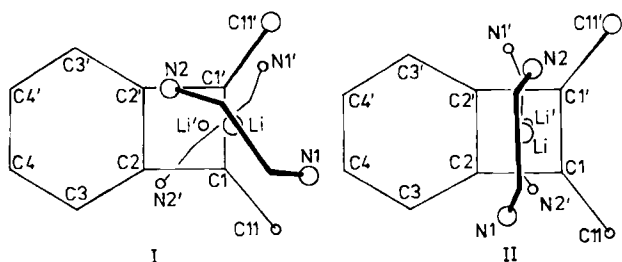


Abb. 2. Projektion eines Teils der Struktur von 1-I (links) und 1-II (rechts) auf die Ebene der Benzocyclobutadien-diid-C-Atome. Wichtige Atomabstände [Å], Bindungs- und Diederwinkel [°] von 1-I (gemittelt) und 1-II (in eckigen Klammern): LiC1 2.14(1) [2.23(4)], LiC1' 2.20(1) [2.35(4)], LiC2 2.66(1) [2.37(4)], LiC2' 2.69(1) [2.36(4)], Li'C1 2.22(1) [2.35(4)], Li'C1' 2.15(1) [2.23(4)], Li'C2 2.45(1) [2.36(4)], Li'C2' 2.41(1) [2.37(4)], LiN (Mittelwert) 2.044 [1.94], LiC1' 1.53(1) [1.45(3)], LiC2 1.46(1) [1.48(1)], Li'C2' 1.45(1) [1.48(1)], C2C2' 1.44(1) [1.44(3)], C1C11 1.42(1) [1.48(2)], C1'C11' 1.42(1) [1.48(2)], C1C1'C11' 138(1) [138(2)], C1'C1C11 138(1) [138(2)], C3C2C1C11 15(4) [16(5)], C3'C2'C1'C11' 20(3) [16(5)]. 1-II: C2/c; $a = 14.11(1)$, $b = 13.33(1)$, $c = 16.58(1)$ Å, $\beta = 91.98(7)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.042$ g/cm³ bei 295 K. Geringere Dichte und höhere – hier auch kristallographisch realisierte – C₂-Symmetrie deuten auf eine Hochtemperatur-Modifikation hin, doch konnte ein Phasenübergang 1-II → 1-I nicht beobachtet werden. Statt dessen tritt zwischen 273 und 225 K ein reversibler Phasenübergang in eine dritte Modifikation 1-III auf [10], so daß bei 295 K gemessen werden mußte. Wegen der dabei eintretenden raschen Zersetzung der Kristalle im Röntgenstrahl konnte bisher nur ein unvollständiger Datensatz geringerer Qualität ($R_w(F^2) = 0.13$ und $R_g(F^2) = 0.12$ für 536 unabhängige Reflexe) erhalten werden [11].

perimentelle Beleg dafür. Er lehrt, daß man bei der Diskussion von Lithium-Positionen in kristallinen Organolithium-Verbindungen – zumindest mit delokalisierte Ladung im „Carbanion“ – die entsprechende Vorsicht walten lassen sollte^[5a, 14].

Eingegangen am 29. Mai,
in veränderter Fassung am 5. Juli 1985 [Z 1317]

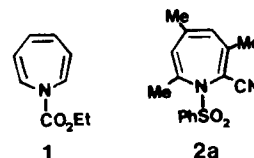
- [1] Zusammenfassung: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [2] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 345; b) *ibid.* 141 bzw. 133 und 355.
- [3] P. Main: *MULTAN80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York 1980.
- [4] G. M. Sheldrick: *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [5] Unsymmetrische Li-Doppelbrücken: a) P. von R. Schleyer, A. J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 22 (1984) 1495; b) G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *ibid.* 22 (1984) 1493; c) A. J. Kos, P. Stein, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C1; D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *ibid.* 280 (1985) C6; d) [6c]; die allgemeine Bedeutung von Li-Doppelbrücken für die Struktur von Organolithium-Verbindungen ist hinreichend dokumentiert [6].
- [6] a) M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 313; b) *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5531; c) W. E. Rhine, J. H. Davis, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 139; d) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355; e) *ibid.* 56 (1984) 151; f) A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 353; g) P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; im Druck.
- [7] A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, A. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4996.
- [8] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, G. Maier, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 409, zit. Lit.
- [9] Die gegenseitige sterische Hinderung der beiden Phenylringe sollte in 1-I im Vergleich zu der in *cis*-Stilbenen gering sein, da der C1C1'-Abstand in 1-I mit 1.53 Å sehr lang und die Winkel C1C1'C11' und C1'C1C11 stark aufgeweitet sind (138°).
- [10] Da 1-III – wohl infolge des Phasenüberganges – verzwilligt ist, ließ sich seine Struktur nicht lösen.
- [11] Durch röntgenographische Untersuchung weiterer Kristalle von 1-II soll dieses Ergebnis verbessert werden.
- [12] Herstellung von 1-I und 1-II: H. Etzrodt, *Dissertation*, Universität Marburg 1984.
- [13] R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 265.
- [14] Berechnung von C₄H₄Li₂-Isomeren: A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7929.

Eine frühe, bisher unerkannt gebliebene 1H-Azepin-Synthese**

Von Hartwig Perst*, Werner Massa, Michael Lumm und Gerhard Baum

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

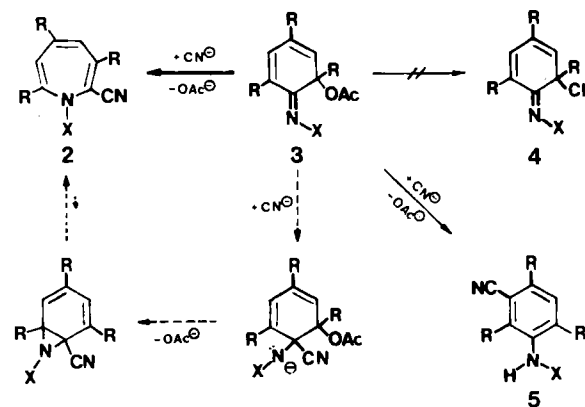
Als erstes monocyclisches, 1-substituiertes 1H-Azepin wurde 1963 das N-Ethoxycarbonyl-Derivat **1** beschrieben^[1].



Ein bereits 1956 von Adams und Brower gefundener Zugang zum monocyclischen 1H-Azepin **2a** blieb bisher verborgen, weil die Autoren die Konstitution **2a** damals nicht erkennen konnten. Bei Einwirkung von Triethylammoniumcyanid auf das linear konjugierte 6-Benzosulfonylimino-cyclohexadienylacetat **3a** erhielten sie – außer dem erwarteten 3-Cyan-anilid-Derivat **5a** (18.5% Ausbeute) – eine blaßgelbe Verbindung (55% Ausbeute)^[2]. Die vermutete Konstitution des 6-Cyan-cyclohexadienylidenamids **4a**^[3] ist nach unseren jetzigen Befunden durch die 1H-Azepin-Struktur **2a** zu ersetzen.

Beim Nacharbeiten ließ sich die leichte Bildung von **2a** (58% Ausbeute) bestätigen; außerdem konnten wir diesen bequemen Zugang zu 2-Cyan-1H-azepinen **2** analog auf die Imine **3b–d** übertragen^[4], die ihrerseits glatt durch Bleitetraacetat-Oxidation entsprechender Anilide zu erzeugen sind^[5].

Durch Cyanid-Angriff am Imin-Kohlenstoffatom von **3** gefolgt von Stickstoff-Nachbargruppen-Beteiligung unter Austritt des Acetat-Restes resultieren die 1H-Azepine **2a–d** (via Azanorcaradien-Zwischenstufen)^[6]. Die konkurrierende Michael-Addition des Cyanid-Ions führt zu 3-Cyan-aniliden **5** und läuft ausgehend von Trimethyl-Derivaten



2–5	R	X	Ausb. 2 [%]
a	Me	Ph-SO ₂	58
b	Me	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SO ₂	61
c	Me	Me-SO ₂	59
d	Ph	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ SO ₂	22

[*] Prof. Dr. H. Perst, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. M. Lumm, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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