

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<sup>[7]</sup>.

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. Küsthadt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthadt, 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. Küsthadt, 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,  $F_p = 138\text{--}142^\circ\text{C}$ . - IR (KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1722 (vs,  $\nu(\text{CO})$ ), 1495 (m), 1447 (m),  $\nu(\text{ReO})$ -Schwingungen im Bereich 900–1000  $\text{cm}^{-1}$  nicht zuzuordnen. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz, 29°C):  $\delta = 1.92$  (s, 15 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.2–7.5 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). - EI-MS (Varian MAT CH7,  $T_q = 150$ ,  $T_c = 200^\circ\text{C}$ ;  $^{183}\text{Re}$ ):  $m/z$  564 ( $M^+$ , 18%), 520 ( $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$ , 54), 354 ( $[\text{C}_5\text{Me}_3\text{ReO}_2]^+$ , 51), 338 ( $[\text{C}_5\text{Me}_3\text{ReO}]^+$ , 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. Hoborg, 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 Tetramethylethyldiamin\*\*

Von Gernot Boche\*, Heinz Etzrodt, Werner Massa und  
Gerhard Baum

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexe sind in großer Zahl bekannt und charakterisiert<sup>[1]</sup>; die ersten Derivate von Dilithium-cyclobutadien-diid wurden jedoch erst kürzlich hergestellt<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über Röntgen-Strukturuntersuchungen an Dilithium-1,2-diphenylbenzocyclobutadien-diid · 2tmeda **1** (tmeda =  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin). 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 Vierringes 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

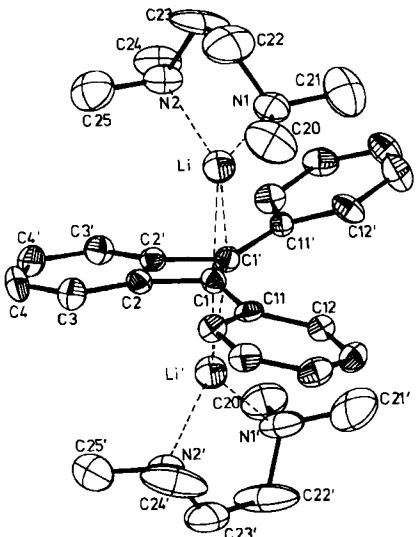


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **1-I** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Atombezeichnung trägt der Pseudo- $C_2$ -Symmetrie Rechnung,  $P_2/n$ ,  $a = 17.05(1)$ ,  $b = 19.73(1)$ ,  $c = 20.20(1)$  Å,  $\beta = 113.5(1)^\circ$ ,  $V = 6232$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.071$  g/cm $^3$  bei 213 K. Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71069$  Å. 6003 unabhängige Reflexe, davon 3165 mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ , Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius). Direkte Methoden (MULTAN 80 [3]), anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome außer Li (isotrop) und H (auf berechneten Positionen), SHELX76 [4].  $w = 1.9/\sigma^2(F_0)$ ,  $R_w(F) = 0.058$ ,  $R_k(F^2) = 0.058$ . 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-51563, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

unterhalb der C1C1'-Bindung<sup>[5,6b]</sup>. 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<sup>[7]</sup>. 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°) ausweichen<sup>[8,9]</sup> und MNDO-Rechnungen für 1,2-Diphenyl-benzocyclobutadien-diid eine Verdrillung der Phenylringe um 22° ergeben<sup>[2a]</sup>. In den TMEDA-Molekülen verlaufen die N–N-Bindungen näherungsweise parallel zu den beiden Vierring-Diagonalen.

In **1-II** (Abb. 2 rechts<sup>[12]</sup>) 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 annährend parallel zur C1-C1'-Richtung.

Rechnungen legen nahe, daß die Potentialhyperfläche für die Lage von Lithium-Ionen auf delokalisierten „Carbanionen“ sehr flach ist<sup>[5a,6d-f,13]</sup>. 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. Etzrodt, 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.

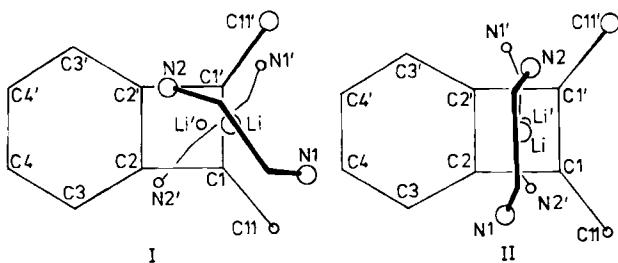


Abb. 2. Projektion eines Teils der Struktur von 1-I (links) und 1-II (rechts) auf die Ebene der Benzocyclobutadien-diid-C-Atome. Wichtige Atomabstände [ $\text{\AA}$ ], Bindungs- und Diederwinkel [ $^\circ$ ] von 1-I (gemittelt) und 1-II (in eckigen Klammern): LiC1 2.14(1) [2.23(4)], LiC1' 2.20(1) [2.35(4)], 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], C1C1' 1.53(1) [1.45(3)], C1C2 1.46(1) [1.48(1)], C1'C2' 1.45(1) [1.48(1)], C2C2' 1.44(1) [1.44(3)], C1C1' 1.42(1) [1.48(2)], C1'C1' 1.42(1) [1.48(2)]; C1C1'C1' 1.38(1) [138(2)], C1'C1C1' 1.38(1) [138(2)]; C3C2C1C1' 1.51(4) [16(5)], C3'C2'C1'C1' 2.03(1) [16(5)]. 1-I:  $C_2/c$ ;  $a = 14.11(1)$ ,  $b = 13.33(1)$ ,  $c = 16.58(1)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.98(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.042 \text{ g/cm}^3$  bei 295 K. Geringere Dichte und höhere – hier auch kristallographisch realisierte –  $C_2$ -Symmetrie deuten auf eine Hochtemperatur-Modifikation hin, doch konnte ein Phasenübergang 1-II  $\rightarrow$  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 ( $R_w(F) = 0.13$  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 delokalizierter Ladung im „Carbanion“ – die entsprechende Vorsicht walten lassen sollte<sup>[5a, 14]</sup>.

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

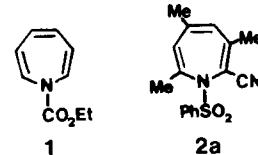
- [1] Zusammenfassung: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [2] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 345; b) *ibid.* 141 bzw. 133 und 355.
- [3] P. Main: *MULTAN80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York 1980.
- [4] G. M. Sheldrick: *SHELX76, 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) 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. Dehncke, 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  $\text{\AA}$  sehr lang und die Winkel C1C1'C1' und C1'C1C1' 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  $C_4H_4Li_2$ -Isomeren: A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7929.

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

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

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

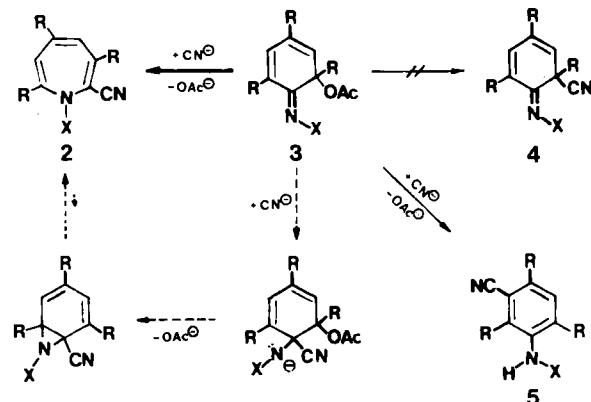
Als erstes monocyclisches, 1-substituiertes 1*H*-Azepin wurde 1963 das *N*-Ethoxycarbonyl-Derivat 1 beschrieben<sup>[1]</sup>.



Ein bereits 1956 von Adams und Brower gefundener Zugang zum monocyclischen 1*H*-Azepin 2a blieb bisher verborgen, weil die Autoren die Konstitution 2a damals nicht erkennen konnten. Bei Einwirkung von Triethylammoniumcyanid auf das linear konjugierte 6-Benzolsulfonylimino-cyclohexadienylacetat 3a erhielten sie – außer dem erwarteten 3-Cyan-anilid-Derivat 5a (18.5% Ausbeute) – eine blaßgelbe Verbindung (55% Ausbeute)<sup>[2]</sup>. Die vermutete Konstitution des 6-Cyan-cyclohexadienylidenamids 4a<sup>[3]</sup> ist nach unseren jetzigen Befunden durch die 1*H*-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-1*H*-azepinen 2 analog auf die Imine 3b–d übertragen<sup>[4]</sup>, die ihrerseits glatt durch Bleitetraacetat-Oxidation entsprechender Anilide zu erzeugen sind<sup>[5]</sup>.

Durch Cyanid-Angriff am Imin-Kohlenstoffatom von 3 gefolgt von Stickstoff-Nachbargruppen-Beteiligung unter Austritt des Acetat-Restes resultieren die 1*H*-Azepine 2a–d (via Azanorcaradien-Zwischenstufen)<sup>[6]</sup>. 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 <sub>2</sub>	58
b	Me	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	61
c	Me	Me-SO <sub>2</sub>	59
d	Ph	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	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.