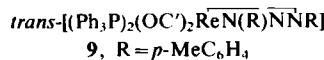
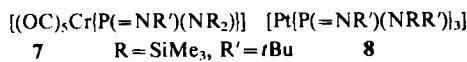
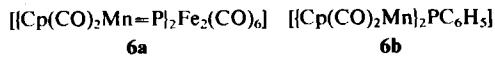


infolge sterischer und elektronischer Einflüsse energetisch ungünstiger. Die exocyclische Mn-P-Bindung ist bemerkenswert kurz (2.122(8) Å). Sie ist nur geringfügig länger als die von **6a**^[6a] (Mittelwert 2.10 Å), aber noch kürzer als die beim Phosphandiyl-Komplex **6b**^[6b] (Mittelwert 2.184 Å). Ihr kann – wie auch bei **6** diskutiert^[6] – Mehrfachbindungscharakter zugeschrieben werden.



Offensichtlich weist der $\text{Me}_3\text{SiNPNSiMe}_3^{\oplus}$ -Ligand, verstkt durch seine Anbindung an das $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Fragment, ein ausgeprteres π -Acceptorverhalten als die Amido(imino)phosphan-Liganden in den Komplexen des Typs 7^[8a] und 8^[8b] auf. Die Re-N- ($2.19(2)$ ) und die dazu *trans*-stndigen Re-C-Bindungen (C15, C17) sind etwa so lang wie die analogen Bindungen im Triazenido-Komplex 9^[9] (Mittelwerte: Re-N 2.19, Re-C 1.92 ). Der Mittelwert der P-N-Abstnde (1.61 ) liegt bei 5 in der Grenordnung, die man anhand der Werte des freien Liganden 2 ($\text{P}=\text{N}$ 1.545(2), $\text{P}-\text{N}$ 1.674(1) ^[10] erwarten wde.

Eingegangen am 6. September,
veränderte Fassung am 10. Oktober 1985 [Z 1453]

- [1] R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.

[2] Zum Beispiel F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 133; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York 1980, S. 131.

[3] *Arbeitsvorschrift*: 3: 1.197 g (4.18 mmol) 1 [11] und 1.165 g (4.18 mmol) 2 [12] werden in 20 mL Toluol ca. 3.5 h bei 90°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird noch mehrere Stunden im Ölumpenvakuum getrocknet. 3 fällt quantitativ als rotes, NMR-spektroskopisch reines Öl an, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (NMR- und IR-Daten [4]). 5: 1.901 g (4.18 mmol) 3 und 1.698 g (4.18 mmol) 4 werden in 30 mL Xylool ca. 15 h (¹H-NMR-Kontrolle des Reaktionsendes) unter Rückfluß gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird noch mehrere Stunden im Ölumpenvakuum getrocknet. Der gelbe, teilweise zähflüssige Rückstand wird in ca. 30 mL Toluol gelöst, über Filterflocken filtriert und jeweils 1 d auf 0 und -35°C gekühlt. Nach Abdekantieren des Toluols werden die gelben Kristalle mit ca. 3 mL kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum (10 Torr) getrocknet. Ausbeute 1.28 g (46%).

[4] ³¹P/[¹H]-NMR (81.0 MHz, 20°C, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ ext.). Bei der Umsetzung von 3 nach 5 tritt kurzzeitig ein Singulett bei δ = 234.9 auf, das wir der Zwischenstufe [Cp(CO)₂Mn⁺-P(NR₂)₂=NR] → Re(CO)₄Br zuordnen. ¹³C/[¹H]-NMR (50.28 MHz, [D₆]Aceton, TMS int.) 3 (-60°C): δ = 231.7 (d, CO, ²J(PC) = 34.2 Hz), 85.8 (s, C₅H₅), 4.10, 3.63 (s, SiCH₃). 5 (-40°C): δ = 232.9 (d, CO, Mn, ²J(PC) = 19.8 Hz), 197.7, 191.7 (s, CO, Re), 83.4 (s, C₅H₅), 1.6 (s, SiCH₃). ¹H-NMR (200 MHz, C₇D₈, TMS int.) 3 (80°C): δ = 4.19 (d, 5 H, ³J(PH) = 1.8 Hz), 0.32 (s, 18 H), 0.21 (s, 9 H). 5 (20°C): δ = 4.08 (d, 5 H, ³J(PH) = 1.5 Hz), 0.41 (s, 18 H). IR: 3 (x-Hexan) ν (CO) = 1970 (s), 1912 cm⁻¹ (s). 5 (C₆H₆): ν (CO) = 2020 (s), 1940 (sh), 1910 (vs, br), 1890 (s, br), 1840 cm⁻¹ (m, br).

[5] 5: P₂, 2, 2, 1, a = 18.070(6), b = 11.361(3), c = 12.325(4) Å, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.87 g·cm⁻³. 1417 beobachtete von 1893 unabhängigen Reflexen (M_{OK} , $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$, $2\theta \leq 45^\circ$); R = 0.059, R_w = 0.053. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51579, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1451; b) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *ibid.* 87 (1975) 714 bzw. 14 (1975) 705.

[7] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.

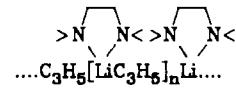
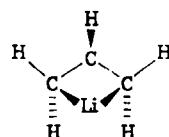
[8] a) S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) 185, 195; b) O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 115 (1982) 414.

- [9] R. Graziani, L. Toniolo, U. Casellato, R. Rossi, L. Magon, *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 119.
 - [10] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
 - [11] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Bd. 3. Enke*, Stuttgart 1981, S. 1887.
 - [12] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.

Kristallstruktur der η^3 -Allyllithium-Verbindung [1,3-Diphenylallyllithium · Diethylether]_n**

Von Gernot Boche, Heinz Etzrodt, Michael Marsch,
Werner Massa, Gerhard Baum, Hans Dierich und
Waruno Mahdi*

Allylübergangsmetall-Komplexe gehören zu den am besten untersuchten Spezies der Organometallchemie^[1]. Bei Allyllithium stand der Beweis einer bei den Übergangsmetall-Komplexen gefundenen η^3 -Struktur im Festkörper aus. Berechnungen zufolge weist monomeres Allyllithium eine η^3 -Struktur auf, in der die H-Atome, wie in einigen Übergangsmetall-Komplexen^{[1][2]}, charakteristisch aus der Ebene der C-Atome herausgebogen sind (vgl. 1)^[2-4].



1 [2]

2 [5]

Eine Kristallstrukturbestimmung von Allyllithium-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) vergab, daß Polymerketten vorliegen, in denen die mit TMEDA koordinierten Li-Atome jeweils zwei endständige Allyl-C-Atome verknüpfen (vgl. 2)^[5]. In Tetrahydrofuran existiert Allyllithium als monomeres^[6b] η^3 -Verbindung^[6].

Bei 1,3-Diphenylallyllithium·Diethylether 3 fanden wir erstmals auch im Festkörper η^3 -Allyllithium-Einheiten. Sie sind zu polymeren Ketten aggregiert^[7] (Abb. 1). Die Lithiumatome befinden sich annähernd symmetrisch ober- und unterhalb der Allylgruppe. Der im Vergleich zu Li-C1 und Li-C3 kürzere Abstand Li-C2 entspricht der Situation in den meisten Allylübergangsmetall-Komplexen^[1d,g]. Der Winkel C1-C2-C3 ist mit $131(1)^\circ$ stark aufgeweitet. Dies steht in Einklang mit der vergleichsweise geringen Kopplungskonstante ${}^1J({}^{13}\text{CH}_2)$ von Allylalkalimetall-Verbindungen in Lösung und mit quantenmechanischen Berechnungen^[1h,4]. Die in monomeren Allyllithium-Verbindungen erwartete Abbiegung der Substituenten (siehe 1) tritt bei 3 wohl wegen der Stapelung nicht in Erscheinung. Die 1,3-Diphenylallyl-Einheiten sind annähernd planar (maximale Abweichung von der besten Ebene: 8 pm) und entlang der Kettenrichtung um 120° gegeneinander geneigt. 3 kristallisiert aus einem Diethylether/Hexan/Benzol-Gemisch^[8]. In Diethylether weist Allyllithium einen Aggrega-

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. H. Etzrodt, M. Marsch,
Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. H. Dietrich, W. Mahdi
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. R. Altmann, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg, danken wir für hilfreiche Diskussionen und der NATO für ein Reisetipendium.

tionsgrad von wenigstens 10 auf^[9]. Da dieser in Diethylether/Hexan/Benzol größer sein und ähnliches für 1,3-Diphenylallyllithium gelten sollte, entspricht die Kristallstruktur von 3 möglicherweise weitgehend seiner Struktur in Lösung.

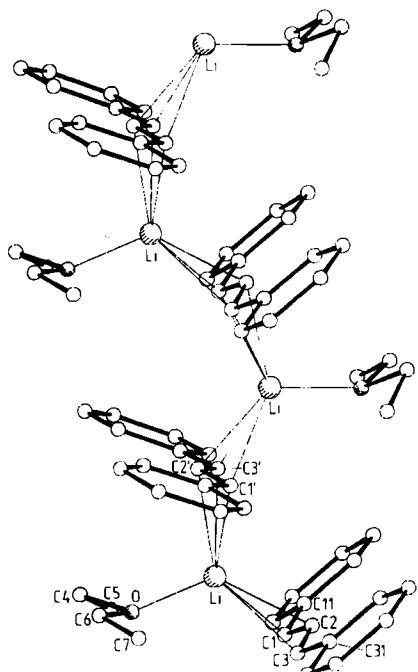


Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Kettenstruktur von 3. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radien dargestellt. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: Li-C1 248(3), Li-C2 230(3), Li-C3 250(3), Li-O 192(3), Li-C1' 240(3), Li-C2' 232(3), Li-C3' 252(3), C1-C11 147(1), C1-C2 139(1), C2-C3 138(2), C3-C31 145(1); C11-C1-C2 127(1), C1-C2-C3 131(1), C2-C3-C31 127(1).

Strukturen vom „ η^3 -Allyl-Typ“ kennt man, seit Stucky et al. die Kristallstruktur von Benzyllithium-Triethylendiamin aufgeklärt haben^[10a]. Interessanterweise wird der häufig auftretende^[2, 10b] und bei 3 ebenfalls mögliche Benzyllithium-Strukturtyp nicht gefunden. Die Energieunterschiede zwischen solchen Strukturen sollten allerdings gering sein, wie die Polymorphie bei Dilithium-1,2-diphenylbenzocyclobutadienid-2tmeda gezeigt hat^[11, 12].

Eingegangen am 2. September,
ergänzte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1445]

- [1] Wichtige Arbeiten: a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 151; b) R. Uttech, H. Dietrich, *Z. Kristallogr.* 122 (1965) 60; c) U. Franke, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) 305; d) J. A. Kaduk, A. T. Poulos, J. A. Ibers, *ibid.* 127 (1977) 245 (in dieser Arbeit wird die Struktur vieler Allylübergangsmetall-Komplexe diskutiert); e) T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4201; f) D. M. P. Mingos in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982; g) T. H. Cymbaluk, R. D. Ernst, V. W. Day, *Organometallics* 2 (1983) 963; h) R. Benn, A. Rufinska, *ibid.* 4 (1985) 209, zit. Lit.; i) R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield, X. Zhang, *ibid.* 4 (1985) 285, zit. Lit.; j) P. W. Jolly, *Angew. Chem.* 97 (1985) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 283.
- [2] a) T. Clark, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Organomet.* 150 (1978) 1; b) T. Clark, C. Rhode, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344; c) G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 31.
- [3] Zu anderen Abbiegungen der H-Atome kamen aufgrund von $^1J(C,H)$ - und $^3J(H,H)$ -Kopplungskonstanten: M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 145; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 198; siehe dazu [2b, 4].
- [4] H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 1. In dieser Arbeit werden auch weitere Berechnungen

zur Struktur von Allyl-„Anionen“ zitiert und $^1J(^3CH_2)$ -Kopplungskonstanten dieser Verbindungen diskutiert. Neueste Strukturberechnungen an Allyllithium, die eine sehr gute Übereinstimmung vergleichbarer Daten mit 3 zeigen, sind der Arbeit P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4793 zu entnehmen. Strukturdaten des Allylanioms in der Gasphase weichen dagegen stark ab, siehe J. M. Oakes, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7734.

- [5] H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3422.
- [6] Unsymmetrisch überbrückt: a) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; b) M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277; symmetrisch überbrückt: c) W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 198 (1980) C 1.
- [7] Röntgen-Strukturanalyse: 154 K, rote Nadel, ca. 0.6–0.09–0.07 mm³; $P_{2,2,2}, a = 1770.2(8)$, $b = 746.5(6)$, $c = 1231.0(7)$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.120$ g cm⁻³; wegen des sehr kleinen Kristalls konnten nur 570 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ (von insgesamt 905 Reflexen mit $\theta < 20^\circ$) vermessen werden (Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, graphitmonochromatisierte $Mg_K\alpha$ -Strahlung). Direkte Methoden, Verfeinerung wegen der geringen Reflexzahl unter Einsetzen der Phenylreste als starre Gruppen mit idealisierter Geometrie (C-C 139.5 pm), der H-Atome auf berechneten Lagen (C-H 95 pm) sowie mit isotropen Temperatursfaktoren für die Diphenylallyl-Einheit und anisotropen für die stärker schwingende oder etwas fehlgeordnete Ethergruppe. $R_e = 0.068$, $R_w = 0.074$ mit $w = 1.8/\sigma^2(F_0)$, 86 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51693, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Ähnliche polymere Strukturen findet man z. B. bei $[C_5H_5In]$ und $[C_5H_5Tl]$ (E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature (London)* 1963, 1087), $[(C_5H_5)_2Pb]$ (C. Panattoni, G. Bombieri, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 823), $[C_5H_4C(CN)C(CN)]^-Tl^+$ (M. B. Freeman, L. G. Sneddon, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5194), $[(C_5H_5Na-tmeda)]$ (T. Aoyagi, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Organomet. Chem.* 175 (1979) 21), siehe auch: E. Canadell, O. Eisenstein, *Organometallics* 3 (1984) 759. E. R. Tidwell, B. R. Russell, *J. Organomet. Chem.* 80 (1974) 175, berechneten mit Hilfe von CNDO/2 Allyllithium-Dimere und spekulierten dabei über eine polymere Struktur, die mit 3 gewisse Ähnlichkeiten hat. Die berechnete Struktur eines Allyllithium-Lithiumhydrid-Komplexes kann man ebenfalls als Modell für die Struktur von 3 betrachten (P. von R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7617).
- [8] Herstellung von 3: 100 mg (0.51 mmol) 1,3-Diphenylpropen wurden in 1 mL Benzol und 1 mL *n*-Hexan gelöst und mit 1.2 Moläquivalent Diethylether und dann mit 1.2 Moläquivalent *n*-Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur versetzt. Nach 16 h befreite man die roten, sehr dünnen Kristallnadeln mit einer Spritze vom Lösungsmittel, wusch mit 0.5 mL *n*-Hexan und trocknete bei 10^{-4} Torr.
- [9] P. West, J. I. Purmort, S. V. McKinley, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 797.
- [10] a) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1150; b) Übersicht: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [11] G. Boche, H. Etzrodt, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* 97 (1985) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 863.
- [12] Eine Struktur vom „ η^3 -Azallyl-Typ“ wurde kürzlich beschrieben: a) D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708; b) siehe auch P. von R. Schleyer, R. Häcker, H. Dietrich, W. Mahdi, *ibid.* 1985, 622.

Thianthren-5-oxid als mechanistische Sonde bei Sauerstofftransferreaktionen: Der nucleophile Charakter von Carbynyloxiden**

Von Waldemar Adam*, Heinz Dürr, Wolfgang Haas und Bhushan Lohray

Kurzlebige Zwischenstufen wie die Carbynyloxide (Criegee-Zwitterionen) werden gegenwärtig mechanistisch intensiv untersucht^[1]. Besonderes Interesse gilt der Frage,

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. B. Lohray [*], Dr. W. Haas
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Prof. Dr. H. Dürr
Institut für Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

[+] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat (1984/1985)

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