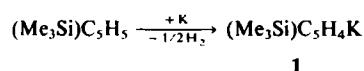


Zur Struktur eines kristallinen Alkalimetallcyclopentadienids

Von Peter Jutzi*, Wilhelm Leffers, Bernd Hampel †, Siegfried Pohl* und Wolfgang Saak

Alkalimetallsalze von Cyclopentadien – schon seit der Jahrhundertwende bekannt^[1] – sind durch die stürmische Entwicklung der Metallocen-Chemie in den fünfziger Jahren unersetzbliche Agentien zur Übertragung von Cyclopentadienylgruppen geworden. Trotz der offenkundigen Bedeutung dieser Verbindungen gibt es kaum Informationen über deren Festkörperstruktur. Basenfreie Alkalimetallcyclopentadienide sind in Nicht-Donor-Solventien praktisch unlöslich, wurden unseres Wissens^[2] bisher stets nur als röntgenamorphe Substanzen erhalten und wurden deshalb auch nicht näher untersucht.

Vor kurzem haben wir berichtet, daß durch den Einbau von Trimethylsilylgruppen die Löslichkeit von Cyclopentadienyllithiumverbindungen in unpolaren Solventien merklich gesteigert werden kann; so löst sich beispielsweise Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium sogar in Hexan^[3,4]. Kristalline Addukte dieser Verbindung mit Aminen^[5] und Ethern^[5] sind ebenfalls gut löslich und liegen im festen Zustand, in Lösung und in der Gasphase monomer vor. Bei systematischen Untersuchungen an silylierten Alkalimetallcyclopentadieniden ist es uns nun gelungen, erstmals auch eine basenfreie Verbindung kristallin herzustellen. Aus Trimethylsilylcyclopentadien und Kalium oder Kaliumhydrid in Toluol als Lösungsmittel erhielten wir Kalium-trimethylsilylcyclopentadienid **1** in Form farbloser, äußerst luftrandsfindlicher Plättchen, die sich in immer feinere Fasern aufspalten lassen^[6].



Eine schon anhand dieser Eigenschaft für **1** vermutete Struktur mit parallel angeordneten, eindimensional-unendlichen Einheiten wird durch die Röntgen-Strukturanalyse^[7] bestätigt (siehe Abb. 1). In jeder dieser Einheiten liegt ein „Supersandwich-Komplex“ vor, der aus einer sich wiederholenden Abfolge von Kaliumatomen und beidseits pentahapto-gebundenen Cyclopentadienylringen besteht. Die cyclopentadienylständigen Trimethylsilylgruppen sind dabei jeweils „auf Lücke“ angeordnet.

Der gemittelte Abstand zwischen den Kaliumatomen und den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Einheiten beträgt etwa 3.0 Å; das entspricht einem Abstand zwischen Kalium und Ringzentrum von etwa 2.78 Å. Betrachtet man entsprechende Werte für das Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium-Chinuclidin-Addukt^[3] (2.16 und 1.79 Å) und berücksichtigt man die Zunahme des Ionenradius^[8] um 0.73 Å beim Übergang von Lithium zu Kalium, so sind die für **1** gefundenen Abstände recht groß; sie sprechen für eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den anionischen π -Systemen und den Kalium-Ionen^[9].

Interessanterweise wird in der Kristallstruktur von **1** eine zusätzliche schwache Bindungsbeziehung zwischen Kaliumatomen und Cyclopentadienyleinheiten aus Nach-

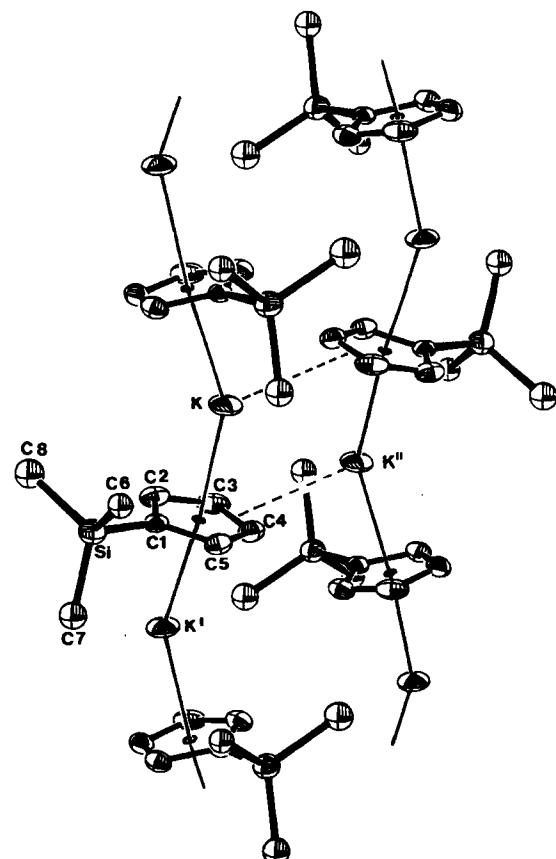


Abb. 1. Kristallstruktur von **1** sowie Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: K-C1 3.006 (0.010), K-C2 2.988, K-C3 3.049, K-C4 3.079, K-C5 3.036, K'-C1 3.022, K'-C2 3.001, K'-C3 3.011, K'-C4 3.074, K'-C5 3.006, K''-C3 3.666, K''-C4 3.678, mittlerer CC-Abstand im C₅-Ring 1.408, Si-C1 1.820; C5-C1-Si 126.3, Si-C1-C2 128.1.

barsträngen beobachtet (Abstand K-C etwa 3.7 Å). Diese Wechselwirkung führt zu einer Verzerrung der Geometrie um das jeweilige Kaliumatom, woraus für das polymere Kalium-trimethylsilylcyclopentadienid **1** letztlich eine Zickzackkettenstruktur resultiert; der Winkel zwischen den Cyclopentadienylring-Normalen (am Kaliumatom) beträgt 150.7°. Wir vermuten, daß die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Strängen in **1** die Bereitschaft zur Kristallisation entscheidend fördern^[10].

Aufgrund der Empfindlichkeit von **1** sind Molekulargewichtsbestimmungen in benzolischer Lösung nur schlecht reproduzierbar; sie bestätigen jedoch eindeutig den Abbau des Polymers zu niedermolekularen Einheiten. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen geht **1** monomer in die Gasphase. Zugabe von Tetrahydrofuran zu einer Toluollösung von **1** führt zu $(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}_5\text{H}_4\text{K} \cdot \text{THF}$, einem kristallinen 1:1-Addukt, dessen Struktur noch nicht geklärt ist.

Eingegangen am 6. Februar,
veränderte Fassung am 5. März 1987 [Z 2093]

- [1] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 68.
- [2] Eine Ausnahme ist das kristalline Kalium-dinitrotrichlorcyclopentadienid; die Struktur wird durch Kalium-Sauerstoff-Kontakte bestimmt und ist somit untypisch für ein Kaliumcyclopentadienid: Y. Otaka, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1590.
- [3] P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1959.
- [4] Bei höheren Konzentrationen an Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium erstarrt eine Hexanlösung zu einem Gel.
- [5] P. Jutzi, W. Leffers, unveröffentlicht.
- [6] Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von 2.00 g (51.2 mmol) Kalium in 150 mL Toluol werden unter Eiskühlung 7.25 g (52.4 mmol) Trimethylsilyl-

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, W. Leffers, Dr. B. Hampel

Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Prof. Dr. S. Pohl, W. Saak

Anorganische Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

lylcyclopentadien getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung filtriert; durch Einengen und Kühlen des klaren Filtrats und anschließende mehrfache Umkristallisation des Rohproduktes werden farblose Nadeln erhalten; $F_p = 203^\circ\text{C}$. - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = 0.31$ (s, 9 H), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 5.85$ (AA'BB', 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = 1.16$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 108.9$, 112.7, 110.1; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{SiMe}_3) = -13.9$; MS (70 eV): m/z 176 (M^+ , 6%), 73 (SiMe_3^+ , 17%); 39 (K^+ , 100%).

[7] **1** kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 7.967(1)$, $b = 10.776(1)$, $c = 24.661(1)$ Å, $V = 2117.2$ Å 3 , $Z = 8$; 1261 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 518 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); $R_w = 0.057$ (Messung: Siemens AED2; Lösung: SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52381, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Ionenradien für die Koordinationszahl 6 nach Pauling.

[9] Auch in Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium ist Lithium vermutlich vorwiegend elektrostatisch gebunden; kovalente Bindungsanteile könnten bisher nicht nachgewiesen werden. Dies gilt auch für andere π -Komplexe des Lithiums (siehe hierzu: D. Seebach, R. Hässig, I. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308).

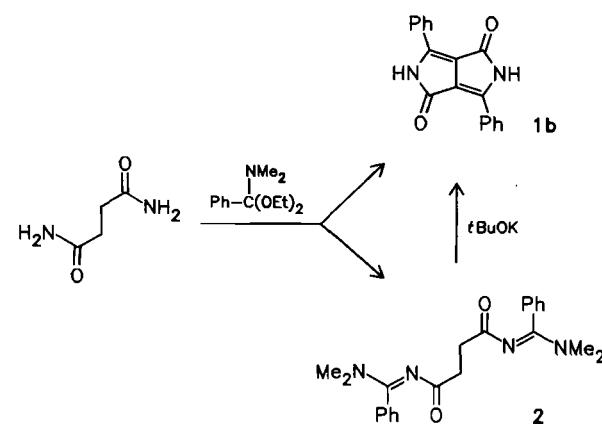
[10] In Kalium-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienid ist eine derartige Wechselwirkung aus sterischen Gründen nicht möglich. Dies erklärt, warum wir keine Kristalle dieser Verbindung erhalten konnten.

2,5-Diazapentalene**

Von Fritz Closs und Rudolf Gompper*

Pentalen ist eine thermisch instabile Verbindung, die den destabilisierten und damit antiaromaticen^[1-3] π -Systemen zuzurechnen ist. Eine Stabilisierung des Pentalensystems kann durch sterische Abschirmung, z. B. durch *tert*-Butylgruppen^[4], oder durch Einführung von Donorresten in 1(3,4,6)-Position und Acceptorresten in 2(5)-Position erreicht werden^[5-9].

Nach MO-Rechnungen^[3, 10] sollte 2,5-Diazapentalen-(Pyrrolo[3,4-c]pyrrol) (vgl. **7** und **8**) nichtaromatisch sein, 2-Azapentalen aber antiaromatisch, wenn auch schwächer antiaromatisch als Pentalen. 2,5-Diazapentalen-1,4(2H,5H)-dione **1**^[11], die interessante Pigmenteigenschaften aufweisen^[12] und durch Umsetzung von Bernsteinsäureestern mit Arylcyaniden einfach zugänglich sind, eröffnen nun einen Weg zu 2,5-Diazapentalenen. Eine weitere einfache Synthese für Verbindungen des Typs **1** haben wir am Beispiel von **1b** in der Umsetzung von Bernsteinsäurediamid mit *N,N*-Dimethylbenzamiddiethylacetal gefunden. Nach Erhitzen der Komponenten fällt **1b** in 30% Ausbeute aus.



[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. F. Closs
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

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

Aus der Mutterlauge lässt sich das Succinylbenzamidin **2** abtrennen (35%, $F_p = 160-161^\circ\text{C}$) und mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) nahezu quantitativ in **1b** überführen (Gesamtausbeute ca. 60%, UV/VIS-Daten siehe Tabelle 1).

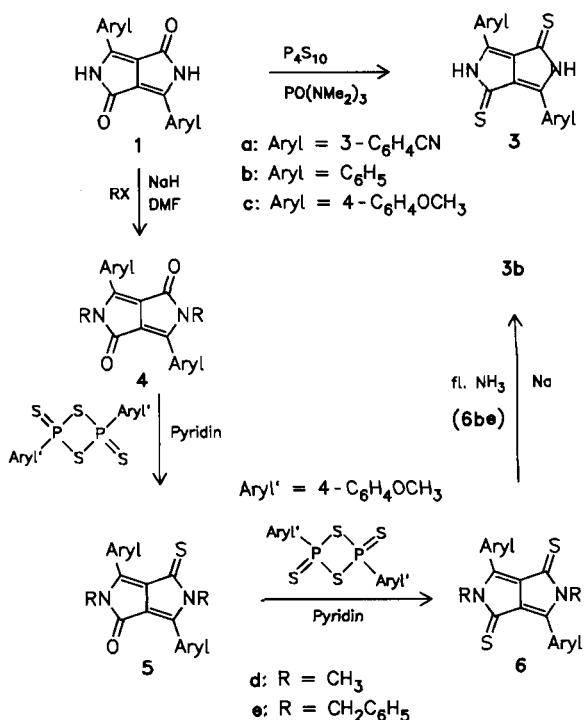


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **5-9**, **12-14**. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 80 MHz, CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: 20 MHz, CDCl_3 ; IR-Spektren: KBr ; UV/VIS-Spektren: (a) Dimethylformamid (DMF), (b) CHCl_3 .

1a: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm (sh), 477, 512
1b: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 443$ nm (sh), 469 (4.21), 503 (4.33)
1c: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 450$ nm (sh), 477 (4.07), 512 (4.25)
3a: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 596$ nm (sh), 642 (3.66), 718 (3.77)
3b: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 360$ nm (4.00), 582 (sh), 624 (4.44)
3c: UV/VIS (a): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 580$ nm (sh), 630 (3.94)
5b: $F_p = 252-254^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 290$ nm (4.29), 534 (4.05)
6b: $F_p = 224^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 292$ nm (4.32), 348 (3.92), 593 (4.04)
7: $F_p = 197-198^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.48$ (s, 12 H), 1.06 (s, 18 H), 7.28-7.48 (m, 6 H), 8.12-8.40 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -3.93$, 18.06, 25.78, 121.01, 128.22, 129.67, 131.37, 133.58, 163.05, 168.14
8a: $F_p = 223^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 307$ nm (4.24), 390 (4.35), 515 (sh), 554 (4.48)
8b: $F_p = 212^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.50$ (t, 6 H), 3.45 (q, 4 H), 7.35-7.46 (m, 6 H), 8.03-8.17 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.90$, 26.84, 128.36, 129.88, 131.58, 133.15, 134.88, 161.47, 168.74; IR: $\bar{\nu} = 1595$ cm $^{-1}$, 1538, 1478, 1287, 1247, 1122, 691; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 294$ nm (4.59), 400 (4.78), 510 (sh), 543 (4.53)
8c: $F_p = 198^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 294$ nm (4.33), 403 (sh), 424 (4.77), 551 (4.62)
9: $F_p = 187^\circ\text{C}$; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 288$ nm (4.37), 384 (4.09)
12: $F_p = 355^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOH): $\delta = 7.55-7.75$ (m, 6 H), 7.78-8.27 (m, 7 H), 8.76-8.92 (m, 1 H); UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 253$ nm (4.53), 279 (4.55), 310 (sh), 380 (4.53)
13: $F_p = 188^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (t, 6 H), 1.57-1.82 (m, 4 H), 2.77-3.15 (m, 4 H), 3.39 (q, 4 H), 6.44-6.68 (m, 2 H), 6.90-7.45 (m, 10 H), 8.02-8.25 (m, 2 H); IR: $\bar{\nu} = 2970$ cm $^{-1}$, 2191, 1601, 1529; UV/VIS (b): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 265$ nm (4.31), 318 (4.29), 455 (4.28), 580 (4.11)
14: $F_p = 185^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (t, 6 H), 3.42 (q, 4 H), 6.65 und 8.17 (AA'BB', 4 H), 7.17-7.62 (m, 10 H); IR: $\bar{\nu} = 2200$ cm $^{-1}$, 1602, 1483; UV/VIS (CF_3COOH): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 436$ nm (sh), 515 (4.56); (Hexan) 285 nm, 362, 538; (b) 305 nm (4.17), 383 (3.99), 506 (sh), 588 (4.58); (Methanol) 300 nm (4.19), 372 (3.98), 486 (3.97), 603 (4.66)