

Sulfid-Ion komplexchemisch zu stabilisieren, das von sechs äquivalenten Metallatomen umgeben ist. Mit dem ( $\mu_6$ -S) $\text{Ni}_6$ -Fragment haben wir einen etwas verzerrten Ausschnitt aus der Struktur des hexagonalen NiS vorliegen. Die mittlere ( $\mu_6$ -S)-Ni-Bindungslänge beträgt 2.179 Å. Sie ist damit trotz der hohen Koordinationszahl des Schwefelatoms sogar geringfügig kleiner als die mittlere (SR)-Ni<sup>k-</sup>-Bindungslänge von 2.196 Å. Dagegen ist die (SR)-Ni<sup>p-</sup>-Bindung im Mittel nur 2.157 Å lang.

Ebenso ungewöhnlich wie der Oxidationszustand der Nickelzentren ist auch deren Koordination. Die Liganden sind so angeordnet, daß jedes Nickelatom annähernd trigonal-planar von Schwefelatomen umgeben ist. Die Abweichung der Metallposition von der Ebene der Schwefelatome ist dabei für die überkappenden Nickelatome, vermutlich wegen der Bindungen zu den Metallnachbarn, mit 0.439 Å sehr groß. Ein ähnlicher Effekt ist für die Nickelatome des zentralen Metallprismas nicht zu verzeichnen, da ihre direkten Metallnachbarn in der gleichen Ebene wie die Schwefelliganden liegen. In diesem Fall beträgt die Abweichung nur noch 0.095 Å.

Bei der Reaktion von  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$  mit  $\text{NaSiPr}$  bildet sich in Aceton oder Acetonitril auch bei großem Thiolatüberschuß kein einkerniges Nickelthiolat-Ion, sondern der cyclische Neutralkomplex **3**, der in Form schwarzer Kristalle isoliert wird<sup>[7]</sup>. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> handelt es sich bei **3** um ein vierkerniges Moleköl (Symmetrie  $D_{4h}$ , verzerrt) mit cubanartigem  $\text{Ni}_4\text{S}_8$ -Gerüst (Abb. 3). Analoge Kondensationsprinzipien beobachtet man auch in den Nickelthiolaten  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]$ <sup>[11]</sup>. Es fällt als gemeinsames Merkmal aller drei Verbindungen auf, daß sie Liganden vom Typ sekundärer Thiolate (2-Propanthiolat, N-Methylpiperidin-4-thiolat, Cyclohexanthiolat) enthalten. Die bevorzugte Bildung von vierkernigen, neutralen Nickelthiolat-Komplexen könnte daher mit komplexchemischen Eigenschaften zusammenhängen, die für sekundäre Thiolatliganden spezifisch sind.

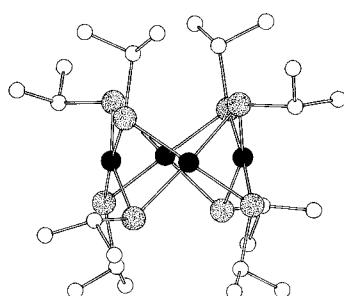


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Nickel: schwarz; Schwefel: gepunktet; Kohlenstoff: weiß.

Bei der Reaktion von  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$  mit  $\text{NaSiPr}$  bildet sich in Aceton oder Acetonitril auch bei großem Thiolatüberschuß kein einkerniges Nickelthiolat-Ion, sondern der cyclische Neutralkomplex **3**, der in Form schwarzer Kristalle isoliert wird<sup>[7]</sup>. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> handelt es sich bei **3** um ein vierkerniges Moleköl (Symmetrie  $D_{4h}$ , verzerrt) mit cubanartigem  $\text{Ni}_4\text{S}_8$ -Gerüst (Abb. 3). Analoge Kondensationsprinzipien beobachtet man auch in den Nickelthiolaten  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_5\text{H}_9\text{NMe})_8]$ <sup>[10]</sup> und  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]$ <sup>[11]</sup>. Es fällt als gemeinsames Merkmal aller drei Verbindungen auf, daß sie Liganden vom Typ sekundärer Thiolate (2-Propanthiolat, N-Methylpiperidin-4-thiolat, Cyclohexanthiolat) enthalten. Die bevorzugte Bildung von vierkernigen, neutralen Nickelthiolat-Komplexen könnte daher mit komplexchemischen Eigenschaften zusammenhängen, die für sekundäre Thiolatliganden spezifisch sind.

Eingegangen am 19. Juli 1988 [Z 2871]

- [1] P. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins, Part 1 und Part 2*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, zit. Lit.
- [2] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037, zit. Lit.
- [3] C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry* 26 (1987) 4901, zit. Lit.
- [4] P. A. Lindahl, N. Kojima, R. P. Hausinger, J. A. Fox, B. K. Teo, C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3062.
- [5] M. Teixeira, I. Moura, A. V. Xavier, B. H. Huynh, D. V. Der Vartanian, H. D. Peck, Jr., J. LeGall, J. J. G. Moura, *J. Biol. Chem.* 260 (1985) 8942.
- [6] a) W. Tremel, M. Krieg, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3886; b) W. Tremel, G. Henkel, *ibid.* 27 (1988) 3896.
- [7] *Arbeitsvorschriften*: Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgasten Lösungsmitteln und in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt. - **2**: Zu einer Lösung von 1.15 g (50 mmol) Natrium in 70 mL Methanol werden im Stickstoffgegenstrom 4.50 g (50 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol *t*BuSH gegeben. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Reaktion 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 1.30 g (10 mmol)  $\text{NiCl}_2$  versetzt. Nach 3 d Röhren wird die Lösung filtriert. Auf Zugabe von ca. 1 g  $\text{Ph}_3\text{PBr}$  fallen innerhalb von 12 h nadelförmige Kristalle von **2** aus. Ausbeute: 0.62 g (29.6%). Korrekte C, H-Analyse. - **3**: Zu einer Suspension von 2.45 g (25 mmol) Natrium-2-propanthiolat  $\text{NaSiPr}$  in 40 mL Aceton wird langsam eine Aufschämmung von 3.19 g (5 mmol)  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$  in 70 mL Aceton gegeben. Nach 16 h Röhren wird die tiefdunkelbraune Lösung filtriert und bei Raumtemperatur stehengelassen. Innerhalb von 24 h bilden sich schwarze, tafelförmige Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.27 g (25.8%). Korrekte C, H-Analyse.
- [8] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $T=150$  K, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Anpassung. - **2**: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a=14.893(6)$ ,  $b=15.389(6)$ ,  $c=32.790(10)$  Å,  $\alpha=87.92(3)$ ,  $\beta=89.77(3)$ ,  $\gamma=89.65(3)$ °,  $V=7510.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{ber}=1.48$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_K)=22.7$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0.12 \times 0.14 \times 0.32$  mm,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{max}=44$ °, 18417 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)=0.056$  (0.051) für 13731 Reflexe mit  $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$  [1459 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Phenyl-H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ( $U(H)=1.2 U_{eq}(C)$ ), Methyl-H- sowie Hydroxyl-H-Atome nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor]. - **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2/n$ ,  $a=12.746(2)$ ,  $b=10.067(2)$ ,  $c=14.494(2)$  Å,  $\beta=93.78(2)$ °,  $V=1855.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_{ber}=1.50$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_K)=24.3$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.25 \times 0.35$  mm,  $\theta-2\theta$ -Scan,  $2\theta_{max}=54$ °, 4096 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)=0.024$  (0.023) für 3416 Reflexe mit  $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$  [164 Variable, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ( $U(H)=1.2 U_{eq}(C)$ ), alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor]. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [10] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briansó, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 39.
- [11] M. Krieg, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.

einer Lösung von 1.15 g (50 mmol) Natrium in 70 mL Methanol werden im Stickstoffgegenstrom 4.50 g (50 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol *t*BuSH gegeben. Die Lösung wird bis zur Beendigung der Reaktion 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 1.30 g (10 mmol)  $\text{NiCl}_2$  versetzt. Nach 3 d Röhren wird die Lösung filtriert. Auf Zugabe von ca. 1 g  $\text{Ph}_3\text{PBr}$  fallen innerhalb von 12 h nadelförmige Kristalle von **2** aus. Ausbeute: 0.62 g (29.6%). Korrekte C, H-Analyse. - **3**: Zu einer Suspension von 2.45 g (25 mmol) Natrium-2-propanthiolat  $\text{NaSiPr}$  in 40 mL Aceton wird langsam eine Aufschämmung von 3.19 g (5 mmol)  $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiBr}_4]$  in 70 mL Aceton gegeben. Nach 16 h Röhren wird die tiefdunkelbraune Lösung filtriert und bei Raumtemperatur stehengelassen. Innerhalb von 24 h bilden sich schwarze, tafelförmige Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.27 g (25.8%). Korrekte C, H-Analyse.

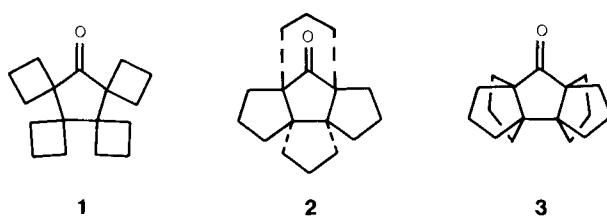
- [8] Kristallstrukturanalysen: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler,  $T=150$  K, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Anpassung. - **2**: triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a=14.893(6)$ ,  $b=15.389(6)$ ,  $c=32.790(10)$  Å,  $\alpha=87.92(3)$ ,  $\beta=89.77(3)$ ,  $\gamma=89.65(3)$ °,  $V=7510.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{ber}=1.48$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_K)=22.7$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0.12 \times 0.14 \times 0.32$  mm,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{max}=44$ °, 18417 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)=0.056$  (0.051) für 13731 Reflexe mit  $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$  [1459 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Phenyl-H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ( $U(H)=1.2 U_{eq}(C)$ ), Methyl-H- sowie Hydroxyl-H-Atome nicht berücksichtigt, ein Skalierungsfaktor]. - **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2/n$ ,  $a=12.746(2)$ ,  $b=10.067(2)$ ,  $c=14.494(2)$  Å,  $\beta=93.78(2)$ °,  $V=1855.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ,  $\rho_{ber}=1.50$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_K)=24.3$  cm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen  $0.05 \times 0.25 \times 0.35$  mm,  $\theta-2\theta$ -Scan,  $2\theta_{max}=54$ °, 4096 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)=0.024$  (0.023) für 3416 Reflexe mit  $F_0 > 3.92\sigma(F_0)$  [164 Variable, H-Atome auf idealisierten Positionen berechnet ( $U(H)=1.2 U_{eq}(C)$ ), alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor]. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 311.
- [10] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briansó, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 39.
- [11] M. Krieg, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1121.

## Von Tetraspiranen zu Bispropellanen\*\*

Von Lutz Fitjer\* und Ulrike Quabeck

*In memoriam David Ginsburg*

Das Tetraspiroketon **1** lagert sich bei Einwirkung von Säure unter fünffacher 1,2-Verschiebung zum pentacyclischen Keton **2** ( $\Delta H_f = -53.1$  kcal mol<sup>-1</sup>) um<sup>[1]</sup>. Das isomere Bispropellanon **3** ( $\Delta H_f = -53.5$  kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[1]</sup> wird selbst dann nicht beobachtet, wenn äquilibrierende Bedingungen eingehalten werden. Wir haben nun gefunden, daß sich die relativen Stabilitäten von **2** und **3** durch Ersatz des Carbonylsauerstoffs gegen Alkylidengruppen so stark verändern lassen, daß Umlagerungen entsprechender Tetraspirane (**4a**, **b**) zu Bispropellanen (**8a**, **b**) möglich werden.



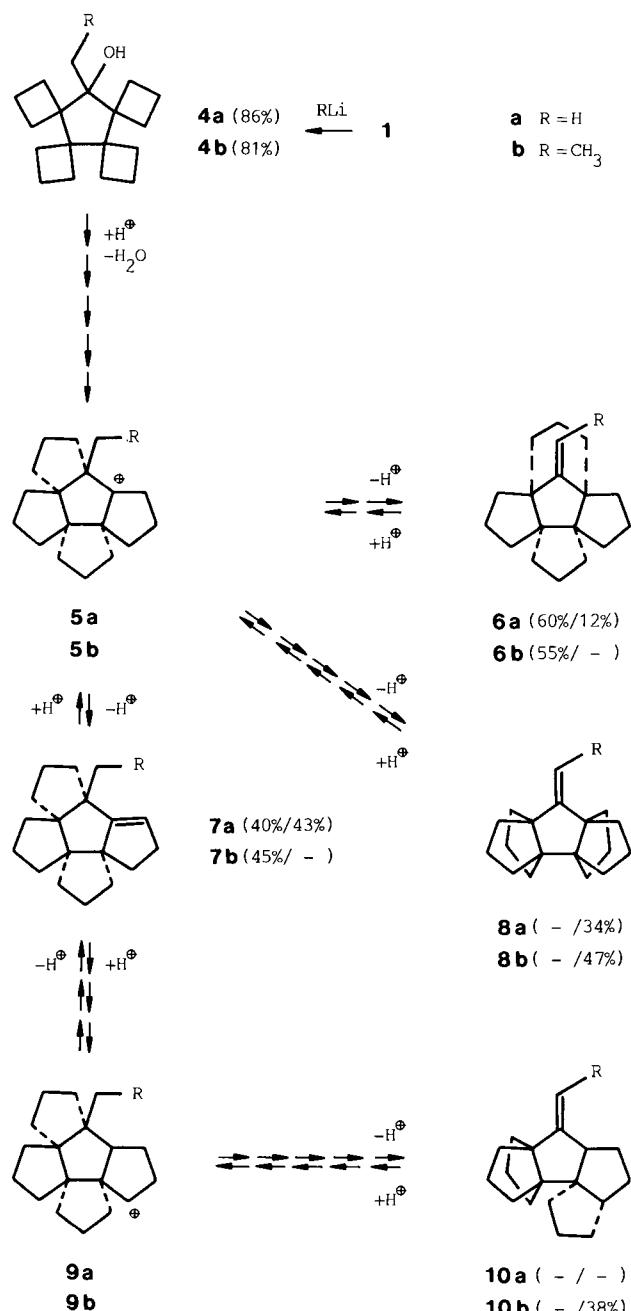
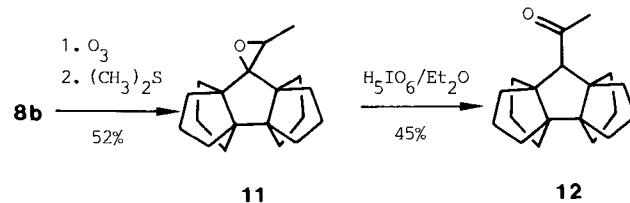
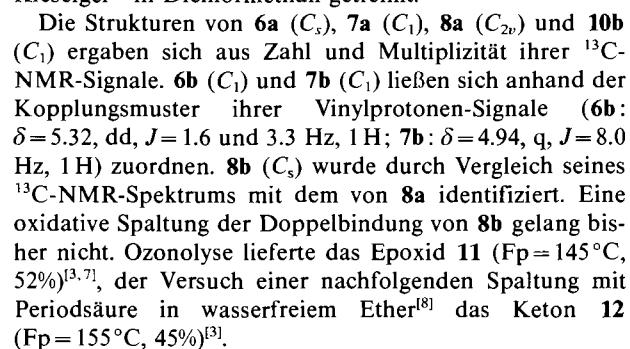
[\*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. U. Quabeck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Polyspirane, 18. Mitteilung, Umlagerungskaskaden, 13. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 17. bzw. 12. Mitteilung: L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5525.

Hinweise hierauf gaben Kraftfeldrechnungen<sup>[2]</sup> an **6a, b**, **7a, b** und **8a, b** als potentiellen Produkten einer Umlagerung von **4a, b** über **5a, b** (siehe Schema 1). Demnach sind **8a** ( $\Delta H_f = -5.80$  kcal mol<sup>-1</sup>) und **8b** ( $\Delta H_f = -13.07$  kcal mol<sup>-1</sup>) gegenüber ihren Isomeren **6a** und **7a** ( $\Delta H_f = -2.32$  bzw.  $-3.82$  kcal mol<sup>-1</sup>) bzw. **6b** und **7b** ( $\Delta H_f = -5.80$  bzw.  $-5.86$  kcal mol<sup>-1</sup>) so deutlich begünstigt, daß wir **4a** und **4b** hergestellt und in Umlagerungsversuche eingesetzt haben.

Wir erhielten **4a** ( $F_p = 110\text{--}111^\circ\text{C}$ , Ausb. 86%)<sup>[3]</sup> und **4b** ( $F_p = 25\text{--}27^\circ\text{C}$ , Ausb. 81%)<sup>[3]</sup> durch Umsetzung des Tetraspiroketon **1**<sup>[1]</sup> mit Methyl- bzw. Ethyllithium. Zur Umlagerung wählten wir Bedingungen, die kinetisch (A) und thermodynamisch kontrollierten Reaktionen (B) nahekommen. Nach (A) wurden 0.38 molare benzolische Lösungen von **4a** und **4b** mit 2 Grammäquivalenten Nafion NR 50<sup>[4]</sup> 30 min auf 70°C, nach (B) 0.10 molare benzolische Lösungen mit 40 Grammäquivalenten Nafion NR 50 6 h auf 70°C erhitzt. Nach (A) erhielt man aus **4a** und **4b** Gemische aus **6a** (12%), **7a** (43%) und **8a** ( $F_p = 176\text{--}178^\circ\text{C}$ , 34%)<sup>[3]</sup> und aus **4b** ein Gemisch aus **8b** ( $F_p = 121\text{--}123^\circ\text{C}$ , 47%)<sup>[3]</sup> und **10b** ( $F_p = 156\text{--}160^\circ\text{C}$ , 38%)<sup>[3]</sup>. Die Bildung von **10b** war unerwartet. Sie erfordert das sekundäre Carbenium-Ion **9b** als Zwischenstufe und dürfte mit einer weitaus höheren Aktivierungsenergie verbunden sein als die aller anderen Produkte<sup>[5]</sup>. Sämtliche Umlagerungsprodukte wurden dickschichtchromatographisch an mit Silbernitrat dotiertem Kieselgel<sup>[6]</sup> in Dichlormethan getrennt.

Die Strukturen von **6a** ( $C_s$ ), **7a** ( $C_1$ ), **8a** ( $C_{2v}$ ) und **10b** ( $C_1$ ) ergaben sich aus Zahl und Multiplizität ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Signale. **6b** ( $C_1$ ) und **7b** ( $C_1$ ) ließen sich anhand der Kopplungsmuster ihrer Vinylprotonen-Signale (**6b**:  $\delta = 5.32$ , dd,  $J = 1.6$  und 3.3 Hz, 1H; **7b**:  $\delta = 4.94$ , q,  $J = 8.0$  Hz, 1H) zuordnen. **8b** ( $C_s$ ) wurde durch Vergleich seines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums mit dem von **8a** identifiziert. Eine oxidative Spaltung der Doppelbindung von **8b** gelang bisher nicht. Ozonolyse lieferte das Epoxid **11** ( $F_p = 145^\circ\text{C}$ , 52%)<sup>[3,7]</sup>, der Versuch einer nachfolgenden Spaltung mit Periodandsäure in wasserfreiem Ether<sup>[8]</sup> das Keton **12** ( $F_p = 155^\circ\text{C}$ , 45%)<sup>[3]</sup>.



Schema 1.

Unsere Versuche zeigen, daß geeignete substituierte Tetraspirane zur Darstellung von Bispropellananen genutzt werden können. Die Realisierbarkeit derartiger Transformationen wurde bereits von *Ginsburg*<sup>[9]</sup> prognostiziert. Eine Verifizierung der angegebenen Gleichgewichte über Äquilibrierungsversuche mit **6a, b**, **7a, b**, **8a, b** und **10b** steht noch aus. Der Weg zu Trispropellananen erscheint jedoch offen.

Eingegangen am 18. Juli,  
ergänzte Fassung am 16. September 1988 [Z 2870]

[1] L. Fitjer, U. Quabeck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1023.

[2] Programm MM2: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1977) 8127. Symmetriebedingt mußten bei **6a** (**6b**) 6 (8), bei **7a** (**7b**) 8 (24) und bei **8a** (**8b**) 7 (10) Konformationen in ihrer Geometrie optimiert und bezüglich ihrer Bildungsenthalpie untersucht werden, ehe die jeweiligen globalen Minima feststanden. Bei **6a** und **6b** wurden nur Sesselkonformationen berücksichtigt.

[3] Alle neuen Verbindungen (**4a, b**, **6a, b**, **7a, b**, **8a, b**, **10b**, **11**, **12**) geben korrekte Analysenwerte und/oder hochauflöste Massenspektren. IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie MS-Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Die für **10b** angegebene Stereochemie beruht auf Kraftfeldrechnungen und ist vorläufig. <sup>13</sup>C-NMR-Daten [20 bzw. 50 MHz (**4a**, **7a, b**): **4a** ( $C_{6D_6}$ ):  $\delta = 16.59$ , 17.03, 25.61, 25.64, 25.81 ( $C_{sek}$ ), 25.88 ( $C_{prim}$ ), 27.18 ( $C_{sek}$ ), 54.55, 57.56, 80.68 ( $C_{quart}$ ); **4b** ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 8.65$  ( $C_{prim}$ ), 16.39, 16.70, 25.62, 25.67, 26.01, 26.65, 31.29 ( $C_{sek}$ ), 55.02, 57.75, 81.82 ( $C_{quart}$ ); **6a** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 19.07$ , 25.37, 27.83, 33.31, 34.32, 38.02, 38.35 ( $C_{sek}$ ), 59.46, 62.00 ( $C_{quart}$ ), 96.82 ( $C_{sek}$ ), 169.32 ( $C_{quart}$ ); **6b** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 12.97$  ( $C_{prim}$ ), 19.14, 24.80, 26.03, 27.72, 33.18, 34.32, 35.41, 35.75, 36.94, 38.56, 39.09, 39.53 ( $C_{sek}$ ), 60.07, 60.89, 62.19, 62.78 ( $C_{quart}$ ), 108.18 ( $C_{tert}$ ), 159.18 ( $C_{quart}$ ); **7a** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 24.51$  ( $C_{prim}$ ), 25.14, 25.90, 26.39, 33.74, 38.09, 38.22, 38.52, 38.78, 39.27, 39.81, 41.41 ( $C_{sek}$ ), 50.30, 61.72, 68.37, 71.19 ( $C_{quart}$ ), 116.55 ( $C_{tert}$ ), 165.08 ( $C_{quart}$ ); **7b** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 10.12$  ( $C_{prim}$ ), 24.80, 26.14, 26.71, 28.99, 33.77, 34.87, 37.39, 38.05, 38.58, 39.37, 39.85, 40.27 ( $C_{sek}$ ), 54.40, 61.63, 68.38, 71.27 ( $C_{quart}$ ), 117.16 ( $C_{tert}$ ), 164.36 ( $C_{quart}$ ); **8a** ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 26.93$ , 39.12, 43.66 ( $C_{sek}$ ), 65.08, 71.13 ( $C_{quart}$ ),

104.15 (C<sub>sek</sub>), 173.91 (C<sub>quart</sub>); **8b** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 15.22 (C<sub>prim</sub>), 27.21, 27.73, 39.32, 39.66, 43.10, 44.45 (C<sub>sek</sub>), 64.78, 67.03, 69.47, 72.15 (C<sub>quart</sub>), 114.91 (C<sub>tert</sub>), 164.32 (C<sub>quar</sub>); **10b** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.24 (C<sub>prim</sub>), 19.56, 24.02, 25.64, 28.34, 28.75, 31.12, 34.54, 36.71, 38.40, 39.18, 40.27, 46.26 (C<sub>sek</sub>), 50.22, 55.43 (C<sub>quar</sub>), 58.13 (C<sub>tert</sub>), 59.35 (C<sub>quart</sub>), 109.91 (C<sub>tert</sub>), 149.31 (C<sub>quar</sub>); **11** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.27 (C<sub>prim</sub>), 25.82, 26.34, 26.95, 27.26, 34.90, 37.12, 37.91, 38.56, 38.64 (Koizidenz zweier Linien), 40.46, 41.00 (C<sub>sek</sub>), 54.24 (C<sub>tert</sub>), 65.47, 66.78, 67.75, 68.85, 73.67 (C<sub>quar</sub>); **12** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.21, 26.41, 31.56, 37.78, 37.93 (Koizidenz zweier Linien), 41.82, 67.07, 67.12, 69.29, 209.62.

- [4] Nafion NR 50 (Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim) wurde unmittelbar vor Gebrauch 12 h bei 105°C/20 Torr aktiviert.
- [5] M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York 1980, S. 4.
- [6] W. K. Wilson, G. J. Schroepfer, Jr., *J. Org. Chem.* 53 (1988) 1713.
- [7] Vgl. hierzu P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 197 ff.
- [8] L. F. Fieser, M. Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York 1967, S. 817.
- [9] D. Ginsburg, *Top. Curr. Chem.* 137 (1987) 1.

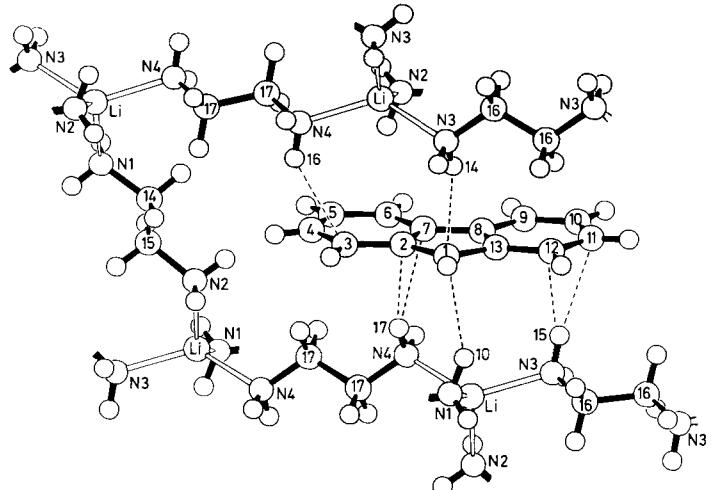


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Fluorenyllithium · 2 Ethylenediamine]<sub>n</sub>, **1** [8] mit N—H···C-Wasserstoffbrücken <280 pm. Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen EDA-Moleküle liegen auf Inversionszentren. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1—C2 139.9(4), C2—C3 142.6(5), C3—C4 136.3(6), C4—C5 139.6(6), C5—C6 139.9(6), C6—C7 138.7(4), C7—C8 143.6(4), C8—C9 141.7(4), C9—C10 137.7(5), C10—C11 139.8(5), C11—C12 138.0(4), C12—C13 141.4(4), C13—C1 142.7(4), C14—C15 152.0(4), C16—C16' 152.9(4), C17—C17' 151.9(4), C14—N1 148.4(4), C15—N2 148.0(4), C16—N3 146.9(4), C17—N4 146.7(4), Li—N1 207.1(5), Li—N2 209.8(5), Li—N3 208.0(5), Li—N4 207.7(5), Li···C13 403.6(6), Li···C2 406.0(6), Li···C3 407.5(7); N—H···C-Wasserstoffbrücken mit H···C-Abständen <280 pm: C1—N3' 331.1(4), C1—H14' 250(4), H14'—N3' 87(4), C7—N4 332.9(4), C7—H17 259(3), H17—N4 90(3), C1—N1 342.9(5), C1—H10 257(3), H10—N1 97(3), C3—N4' 349.5(4), C3—H16' 274(3), H16'—N4' 90(3), C12—N3 350.8(4), C12—H15 271(3), H15—N3 95(3), C2—N4 357.0(4), C2—H17 269(3), H17—N4 90(3), C11—N3 359.4(9), C11—H15 267(3), H15—N3 95(3); Bindungswinkel [ $\theta$ ]: N1—Li—N2 126.2(3), N1—Li—N3 101.2(2), N1—Li—N4 102.5(2), N2—Li—N3 103.5(2), N2—Li—N4 99(2), N3—Li—N4 127.5(3); N—H···C-Wasserstoffbrücken: C1—H14—N3 156(3), C7—H17—N4 140(3), C1—H10—N1 148(2), C3—H16'—N4' 141(3), C12—H15—N3 142(2), C2—H17—N4 166(3), C11—H15—N3 164(2); Torsionswinkel [ $\phi$ ]: N1—C14—C15—N2 175.5(2), N3—C16—C16'—N3' 180, N4—C17—C17'—N4' 180.

## Modell eines solvens-verbrückten Ionenpaars mit N—H···C-Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Carbanion – Kristallstruktur von [Fluorenyllithium · 2 Ethylenediamine]<sub>n</sub>\*\*

Von Stefan Buchholz, Klaus Harms, Michael Marsch, Werner Massa und Gernot Boche\*

Bei den meisten lithiomorganischen Verbindungen ist Li<sup>+</sup> im Festkörper direkt an C- oder Heteroatome (N, O, S) des Carbanions gebunden („Kontaktionenpaare“)<sup>[1]</sup>. In wenigen Ausnahmen wird Li<sup>+</sup> von zwei 12-Krone-4<sup>[2]</sup> oder Tetramethylethylenediamin(TMEDA)-Molekülen<sup>[3]</sup> chelatisiert. Im folgenden berichten wir über die Festkörperstruktur von [Fluorenyllithium · 2 Ethylenediamine]<sub>n</sub>, **1**<sup>[4]</sup>. Hierbei bilden die Ethylenediamin(EDA)-Liganden mit den vierfach koordinierten Li<sup>+</sup>-Ionen eine Raumnetzstruktur aus, in die die „nackten“ Fluorenyl-Anionen eingebettet sind; stabilisiert wird die Struktur durch N—H···C-Wasserstoffbrücken (Abb. 1)<sup>[5]</sup>.

Jedes Li<sup>+</sup>-Ion ist von vier EDA-Molekülen umgeben, die in antiperiplanarer Konformation vorliegen (Torsionswinkel 180, 180 bzw. 175.5°). Die N-Li-N-Bindungswinkel kommen mit 99.0 bis 127.5° dem Tetraederwinkel näher als in einem Chelat<sup>[9]</sup>. Li<sup>+</sup> ist nicht an ein C-Atom des Fluorenyl-Anions gebunden, der kürzeste Abstand Li—C13 beträgt 403.6 pm (in der Festkörperstruktur des Kontaktionenpaars Fluorenyllithium · 2 Chinuclidin<sup>[10]</sup> wurden folgende Li-C-Abstände gefunden: 233.3, 247.1 und 279.4 pm). Dagegen weist das Fluorenyl-Anion in **1** Wasserstoffbrückenbindungen mit den Amin-Wasserstoffatomen des EDAs auf, von denen in Abbildung 1 nur diejenigen mit einem H···C-Abstand <280 pm eingezeichnet sind. Insbesondere die Bindungen H14—C1 (250 pm), H10—C1 (257 pm) und H17—C7 (259 pm) sind gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von H und C (290 pm)<sup>[11]</sup> deutlich verkürzt. C1 weist nach semiempirischen Rechnungen<sup>[10, 12]</sup> die höchste und C7 eine hohe Ladungsdichte auf.

Bislang wurde überwiegend aus kinetischen Untersuchungen auf das Vorliegen von H-Brücken zu Carbanionen geschlossen<sup>[13]</sup>, nur in wenigen Fällen gelang der spek-

trokopische Nachweis<sup>[14]</sup>. Welche Bedeutung N—H-verbrückten Amid-, Ester- und Ketonenolaten, die durch Deprotonierung mit Lithiumamiden hergestellt wurden, bei der Alkylierung oder der Deuterierung (Deuterierungsgrad bis zu <1%) zukommt, zeigen Untersuchungen von Seebach et al.<sup>[15]</sup> und Tamm et al.<sup>[17]</sup>. In dem Lithiumenolat [tBuC(OLi)CH<sub>2</sub> · TriMEDA]<sub>2</sub> fanden Dunitz und Seebach et al. röntgenographisch erstmals eine N—H···C-Brücke<sup>[15b]</sup>.

Unsere Befunde sind in Übereinstimmung mit dem UV/VIS-Spektrum von Fluorenyllithium in Ethylenediamin, aus dem schon früher auf das Vorliegen von N—H···C-Wasserstoffbrücken geschlossen wurde<sup>[18]</sup>. Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ <sup>[19]</sup> ist gegenüber dem des solvensgetrennten Ionenpaars (Fl<sup>0</sup>, THF, Li<sup>+</sup>, -30°C,  $\lambda_{\text{max}} = 373$ ) hypsochrom verschoben<sup>[20]</sup>, und das Kontaktionenpaar (Fl<sup>0</sup>Li<sup>+</sup>, THF, 25°C) absorbiert bei 349 nm<sup>[19]</sup>. Marcus<sup>[21]</sup> unterscheidet neuerdings zwischen „solvent-separated“, „contact“ und „solvent-shared“ Ionenpaaren. Während in einem solvens-getrennten Ionenpaar jedes Ion seine eigene Solvathülle hat, teilen sich in einem solvens-verbrückten (solvent-shared) Ionenpaar beide Ionen die Solvensmoleküle. Die Festkörperstruktur von **1** ist somit ein Modell für ein solvens-verbrücktes Ionenpaar. Speziell in diesem Fall ist auch zu erwarten, daß die an H-Brücken beteiligten N—H-Bindungen durch die Li<sup>+</sup>-N-Wechselwirkung zusätzlich polarisiert und so zu besseren Wasserstoffbrückendonatoren werden. Solvens-verbrückten Ionenpaaren des hier beschriebenen Typs sollte daher bei polaren metallorganischen Verbindungen in Lösungsmitteln, die

[\*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. S. Buchholz, Dr. K. Harms, M. Marsch, Priv.-Doz. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. S. B. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium.