

104.15 (C_{sek}), 173.91 (C_{quart}); **8b** (C₆D₆): δ = 15.22 (C_{prim}), 27.21, 27.73, 39.32, 39.66, 43.10, 44.45 (C_{sek}), 64.78, 67.03, 69.47, 72.15 (C_{quart}), 114.91 (C_{tert}), 164.32 (C_{quar}); **10b** (CDCl₃): δ = 14.24 (C_{prim}), 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_{sek}), 50.22, 55.43 (C_{quar}), 58.13 (C_{tert}), 59.35 (C_{quart}), 109.91 (C_{tert}), 149.31 (C_{quar}); **11** (CDCl₃): δ = 15.27 (C_{prim}), 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_{sek}), 54.24 (C_{tert}), 65.47, 66.78, 67.75, 68.85, 73.67 (C_{quar}); **12** (CDCl₃): δ = 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.

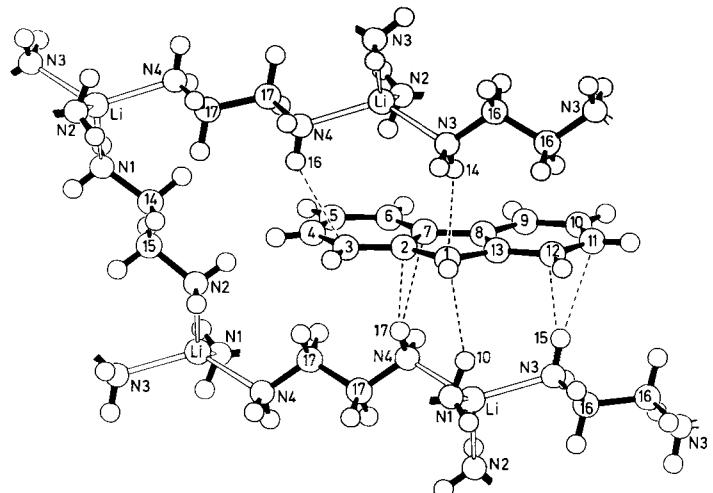


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Fluorenyllithium · 2 Ethylenediamine]_n, **1** [8] mit N—H···C-Wasserstoffbrücken <280 pm. Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen EDA-Moleküle liegen auf Inversionszentren. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1-C2 139.9(4), C2-C3 142.6(5), C3-C4 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-C14 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 [θ]: 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 [ϕ]: 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]_n**

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

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

Jedes Li⁺-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^[9]. Li⁺ 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^[10] 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)^[11] deutlich verkürzt. C1 weist nach semiempirischen Rechnungen^[10, 12] die höchste und C7 eine hohe Ladungsdichte auf.

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

trokopische Nachweis^[14]. 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.^[15] und Tamm et al.^[17]. In dem Lithiumenolat [tBuC(OLi)CH₂ · TriMEDA]₂ fanden Dunitz und Seebach et al. röntgenographisch erstmals eine N—H···C-Brücke^[15b].

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^[18]. Das Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ nm}$ ^[19] ist gegenüber dem des solvensgetrennten Ionenpaars (Fl⁺, THF, Li⁺, -30°C, $\lambda_{\text{max}} = 373$) hypsochrom verschoben^[20], und das Kontaktionenpaar (Fl⁺Li⁺, THF, 25°C) absorbiert bei 349 nm^[19]. Marcus^[21] 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⁺-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.

N-H- oder O-H-Gruppen enthalten, allgemeine Bedeutung zukommen.

Eingegangen am 3. August 1988 [Z 2902]

- [1] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; b) G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), im Druck.
- [2] $\text{Ph}_3\text{C}^\oplus\text{Li}^\ominus$ (12-Krone-4)₂ und $\text{Ph}_2\text{CH}^\oplus\text{Li}^\ominus$ (12-Krone-4)₂: M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; ${}^6\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(3,5\text{-Me}_2)(4\text{-BMes}_2)\text{Li}^\ominus$ (12-Krone-4)₂: R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; ${}^6\text{CH}_2\text{BMes}_2\text{Li}^\ominus$ (12-Krone-4)₂: M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541; Übersicht: P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 147.
- [3] $\text{BH}_3(\text{Me}_2)\text{P}-\text{C}^\oplus\text{H}-\text{P}(\text{Me}_2)\text{BH}_3\text{Li}^\ominus$ (TMEDA)₂: H. Schmidbaur, F. Weiß, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* 91 (1979) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 782; ${}^6\text{CH}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Li}^\ominus$ (TMEDA)₂: K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 621.
- [4] Arbeitsvorschrift für 1: 55 mg (0.33 mmol) Fluoren in 5.0 mL Dimethoxyethan wurden bei 20°C mit 2.2 mL (1 Äquiv.) *n*BuLi in Hexan und 0.8 mL (36 Äquiv.) Ethylen diamin versetzt. In ca. 15 h bildeten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$, $M=292.35$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=1472.4(3)$, $b=856.1(2)$, $c=1326.7(3)$ pm, $\beta=104.11(2)$ °, $Z=4$, $\rho_{\text{theor}}=1.197$ g cm⁻³. Messung auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei -65°C; 2119 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und $\Theta=3\text{--}60$ °. Lösung mit direkten Methoden [6], Verfeinerung [7] zu $R=0.0614$, $R_w=0.0557$, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren (alle H-Atome wurden lokalisiert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53270, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [8] E. Keller, *SCHAKAL-86B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- [9] Bei LiBr·2EDA beträgt der N-Li-N-Chelatwinkel 86.0(±1.3)°, bei LiCl·2EDA 88.3(±0.6)°; in den Kristallstrukturen beider Verbindungen liegen neben chelatisierten auch nicht-chelatisierte EDA-Moleküle vor; P. F. Duromt, P. Piret, M. Van Meerssche, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 780; siehe auch R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.
- [10] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7339.
- [11] A. Weiss, H. Witte: *Kristallstruktur und chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 329.
- [12] S. Buchholz, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1988.
- [13] D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 86–103; A. Streitwieser, J. A. Hudson, F. Mares, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 648; M. Schlosser, J. Hartmann, *ibid.* 98 (1976) 4674; H. F. Koch, D. B. Dahlberg, G. Lodder, K. S. Root, N. A. Touchette, R. L. Solsky, R. M. Zuck, L. J. Wagner, N. H. Koch, M. A. Kuzemko, *ibid.* 105 (1983) 2394; S. Hoz, M. Livneh, *ibid.* 109 (1987) 7483; H. F. Koch: *Reactions of Hydrogen-bonded Carbanion Intermediates* in E. Bunel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part C*, Elsevier, Amsterdam 1987.
- [14] L. Greifenstein, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3360; U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7678; G. Caldwell, M. D. Rozeboom, J. P. Kiplinger, J. E. Bartmess, *ibid.* 106 (1984) 4660; P. Ahlberg, B. Johnsson, I. McEwen, M. Rönneqvist, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1500.
- [15] a) D. Seebach, J. D. Aebo, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1507, zit. Lit.; b) T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *ibid.* 68 (1985) 1373; die Position des verbrückenden Wasserstoffatoms wurde berechnet; bei einem angenommenen N-H-Abstand von 101 pm resultierten H···C-Abstände von 262 und 273 pm. Die von uns gemessenen H···C-Abstände sind hiermit jedoch nicht zu vergleichen. Wird nämlich das H-Atom in einer N-H···C-Wasserstoffbrückenbindung röntgenographisch lokalisiert, ist zu erwarten, daß ein zu kurzer N-H- und somit ein zu langer H···C-Abstand herauskommt [16]. Dem entspricht, daß der gemessene N-H-Abstand z. B. bei der N3-H14···C1-Wasserstoffbrücke in 1 nur 87 pm beträgt. Übersicht: D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [16] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr.* B39 (1983) 133.
- [17] P. Strazewski, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1041.
- [18] J.-P. Pascault, J. Golé, *J. Chim. Phys.* 68 (1971) 442, 453.

- [19] R. Smyk, *M. S. Thesis*, College of Forestry, Syracuse University, Syracuse, NY, USA 1968, zitiert in J. Smid: *Spectrophotometric Studies of Ion-Pair Equilibria* in M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. 1*, Wiley-Interscience, New York 1972, S. 106.
- [20] Für das solvens-getrennte Ionenpaar nimmt Smid [19] einen Abstand des Kations vom Fluorenyl-Anion von ca. 450 pm an. Dies bedeutet, daß im UV/VIS-Spektrum von Fluorenyllithium in Ethylen diamin ein kürzerer Li-C-Abstand (Li-C13 403.6 pm!) die hypsochrome Verschiebung (mit)bestimmen könnte [19].
- [21] Y. Marcus: *Ion Solvation*, Wiley, New York 1985, S. 218 ff. Wir danken Herrn Prof. C. Reichardt, Universität Marburg, für diesen Hinweis.

Wasserstoffbrücken zwischen einem NH_4^+ -Ion und einem Carbanion – Kristallstruktur von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid**

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

Obwohl in den vergangenen Jahren viele Strukturen alkalimetallorganischer Verbindungen bekannt geworden sind^[1], liegt über Carbanionen mit Ammonium-Gegenionen wenig Information vor^[2]. Im folgenden berichten wir über die Kristallstruktur von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1^[3].

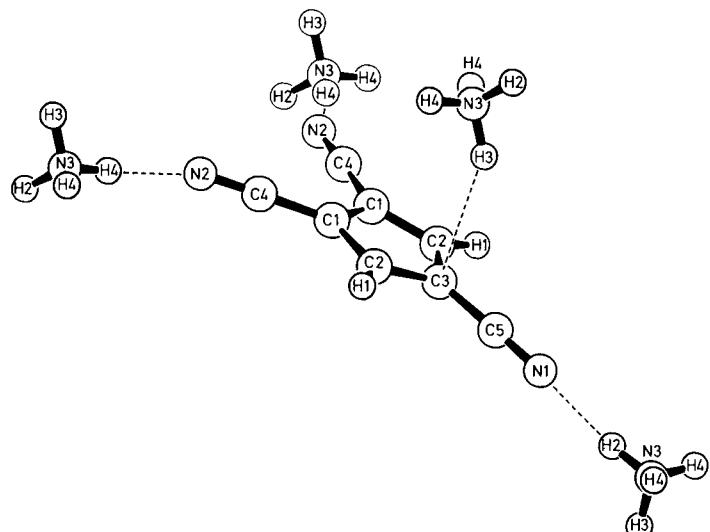


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur [5] von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1 [8], der die Wechselwirkungen eines 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid-Ions mit den vier nächsten Ammonium-Ionen zeigt (mit gleichen Zahlen benannte Atome sind symmetriekäquivalent); Kation und Anion liegen auf kristallographischen Spiegellebenen, wobei die des Anions senkrecht zur Ringebene liegt. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1-C1' 142.9(2), C1-C2 139.0(3), C2-C3 141.6(2), C1-C4 142.0(3), C4-N2 115.3(2), C3-C5 142.2(4), C5-N1 114.8(3); Wasserstoffbrückenbindungen [pm]: N3···N1 291.2(3), H2···N1 195(4), N3-H2 97(3), N3···N2 295.4(2), H4···N2 206(2), N3-H4 90(2), N3···C3 341.8(3), H3···C3 258(4), N3-H3 98(4); wichtige (Bindungs-)Winkel [°]: Ringebene-C1-C4 2.8(2), Ringebene-C3-C5 3.6(2), Ringebene-C4-N2 4.7(1), Ringebene-C5-N1 4.7(2), Ringebene-N2-N3 5.45(2), Ringebene-N1-N3 5.06(2); Wasserstoffbrückenwinkel [°]: N3-H2···N1 171(3), N3-H4···N2 174(2), N3-H3···C3 144(3).

Wie Abbildung 1 zeigt, ist jedes Nitril-N-Atom über eine Wasserstoffbrücke an ein NH_4^+ -Ion gebunden, und jedes

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. S. Buchholz,
Dr. K. Harms, 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.