

- 104.15 (C_{sek}), 173.91 (C_{quart}); **8b** (C_6D_6): 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_{quart}); **10b** ($CDCl_3$): 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_{quart}), 58.13 (C_{tert}), 59.35 (C_{quart}), 109.91 (C_{tert}), 149.31 (C_{quart}); **11** ($CDCl_3$): 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_{quart}); **12** ($CDCl_3$): 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. 197ff.
- [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.

Modell eines solvens-verbrückten Ionenpaares mit N—H...C-Wasserstoffbrücken zwischen Amin und Carbanion – Kristallstruktur von [Fluorenyllithium·2 Ethylendiamin] $_{\infty}$ **

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

Bei den meisten lithiumorganischen Verbindungen ist Li^{\oplus} im Festkörper direkt an C- oder Heteroatome (N, O, S) des Carbanionen gebunden („Kontaktionenpaare“)^[1]. In wenigen Ausnahmen wird Li^{\oplus} von zwei 12-Krone-4,^[2] oder Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-Molekülen^[3] chelatisiert. Im folgenden berichten wir über die Festkörperstruktur von [Fluorenyllithium·2 Ethylendiamin] $_{\infty}$ **1**^[4]. Hierbei bilden die Ethylendiamin(EDA)-Liganden mit den vierfach koordinierten Li^{\oplus} -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^{\oplus} -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^{\oplus} ist nicht an ein C-Atom des Fluorenyl-Anions gebunden, der kürzeste Abstand Li—C13 beträgt 403.6 pm (in der Festkörperstruktur des Kontaktionenpaares 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-

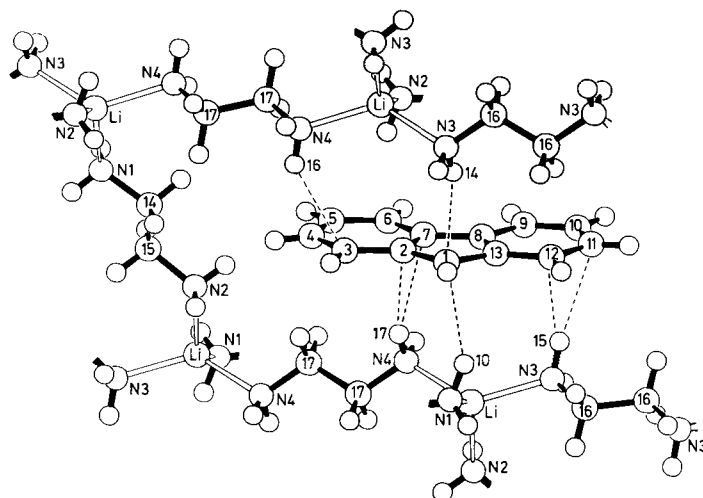


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Fluorenyllithium·2 Ethylendiamin] $_{\infty}$ **1** [8] mit N—H...C-Wasserstoffbrücken < 280 pm. Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen EDA-Moleküle liegen auf Inversionszentren. Wichtige Bindungslängen [pm]: C1—C2 139.9(4), C2—C3 142.6(5), 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 [°]: 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 [°]: N1—C14—C15—N2 175.5(2), N3—C16—C16'—N3' 180, N4—C17—C17'—N4' 180.

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 [*t*BuC(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 Ethylendiamin, aus dem schon früher auf das Vorliegen von N—H...C-Wasserstoffbrücken geschlossen wurde^[18]. Das Absorptionsmaximum λ_{max} = 368 nm^[19] ist gegenüber dem des solvens-getrennten Ionenpaares (Fl[⊖], THF, Li^{\oplus} , −30°C, λ_{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^{\oplus} -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.

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] $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{Li}^-(12\text{-Krone-4})_2$ und $\text{Ph}_2\text{CH}^+\text{Li}^-(12\text{-Krone-4})_2$: M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; $^\circ\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(3,5\text{-Me}_2)(4\text{-BMes}_2)\text{Li}^-(12\text{-Krone-4})_2$: R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; $^\circ\text{CH}_2\text{BMes}_2\text{Li}^-(12\text{-Krone-4})_2$: 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] $\text{BH}_3(\text{Me}_2)\text{P}-\text{C}^+\text{H}-(\text{P}(\text{Me}_2)\text{BH}_3)\text{Li}^-(\text{TMEDA})_2$: H. Schmidbaur, F. Weiß, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* 91 (1979) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 782; $^\circ\text{CH}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Li}^-(\text{TMEDA})_2$: 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.) Ethylendiamin versetzt. In ca. 15 h bildeten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Li} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2$, $M = 292.35$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1472.4(3)$, $b = 856.1(2)$, $c = 1326.7(3)$ pm, $\beta = 104.11(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.197 \text{ g cm}^{-3}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei -65°C ; 2119 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und $\Theta = 3\text{--}60^\circ$. 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 $\text{LiBr} \cdot 2\text{EDA}$ beträgt der N-Li-N-Chelatwinkel $86.0(\pm 1.3)^\circ$, bei $\text{LiCl} \cdot 2\text{EDA}$ $88.3(\pm 0.6)^\circ$; in den Kristallstrukturen beider Verbindungen liegen neben chelatisierten auch nicht-chelatisierte EDA-Moleküle vor; P. F. Duromt, P. Piret, M. Van Meerse, *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. Buncl, 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. Nazzari, 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. Aebio, *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 $\text{N}_3\text{--H}_{14}\cdots\text{C}_1$ -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. B* 39 (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 Ethylendiamin 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].

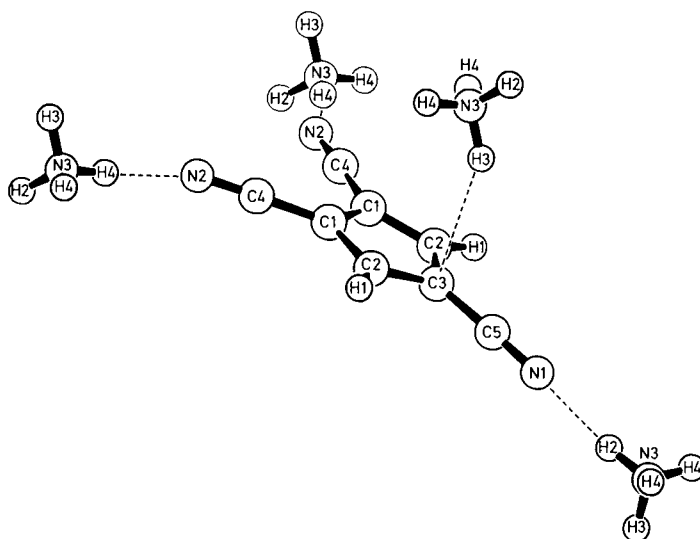


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur [5] von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1 [8], der die Wechselwirkungen eines 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid-Ions mit den vier nächsten Ammonium-Ionen zeigt (mit gleichen Zahlen benannte Atome sind symmetrieäquivalent); Kation und Anion liegen auf kristallographischen Spiegelebenen, 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 Stiftungsstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium.