

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  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei  $-65^\circ\text{C}$ ; 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 $\text{NH}_4^+$ -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<sup>[1]</sup>, liegt über Carbanionen mit Ammonium-Gegenionen wenig Information vor<sup>[2]</sup>. Im folgenden berichten wir über die Kristallstruktur von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1<sup>[3]</sup>.

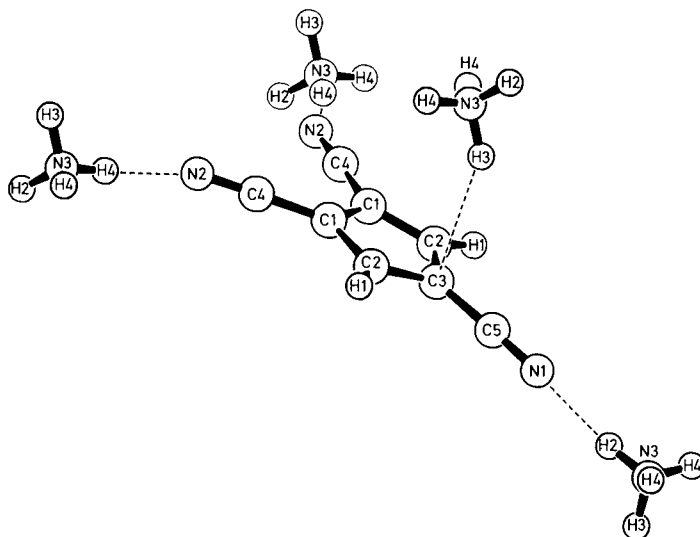


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur [5] von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1 [8], der die Wechselwirkungen eines 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid-Ions mit den vier nächsten Ammonium-Ionen zeigt (mit gleichen Zahlen benannte Atome sind symmetrieäquivalent); Kation und Anion liegen auf kristallographischen 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  $^\circ$ : 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  $^\circ$ : 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  $\text{NH}_4^+$ -Ion gebunden, und jedes

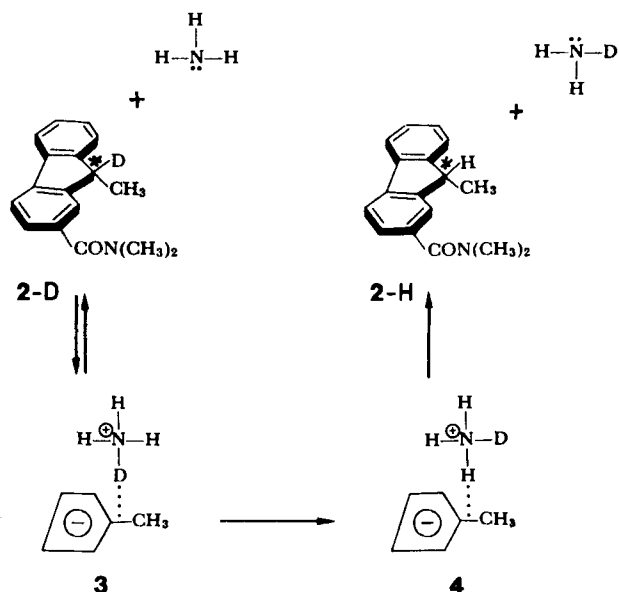
\*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. S. Buchholz, Dr. K. Harms, Priv.-Doz. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

\*\*] 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.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion bildet drei Wasserstoffbrücken zu Nitril-N-Atomen sowie eine zu einem Cyclopentadienid-C-Atom (C3). Die N—H...N-Wasserstoffbrücken sind fast linear (N3—H2...N1 171(3)°; N3—H4...N2 174(2)°), und die H...N-Abstände sind gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von H und N (275 pm)<sup>[9]</sup> deutlich verkürzt (H2...N1 195(4), H4...N2 206(2) pm). Die N-Atome der an den N—H...N-Brücken beteiligten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen liegen „unterhalb“ der Fünfringebene<sup>[10]</sup> (N3 47.4(5), N3' 52.2(8) pm), so daß auch die Nitrilgruppen nach „unten“ abgelenkt sind (Abstände zur Ringebene: C4 7.0(4), N2 16.4(0.4), C5 9.0(6), N1 18.4(7) pm). Daß die Nitrilgruppen mit 115.3(2) pm praktisch genauso lang sind wie in Acetonitril (115.7 pm<sup>[11]</sup>), ist in Einklang mit der Kristallstruktur von [(α-Cyanbenzyl)lithium·TMEDA]<sub>2</sub>·Benzol<sup>[12]</sup> und unterstreicht die vorwiegend induktive Stabilisierung einer negativen Ladung.

Bemerkenswert an der Struktur von **1** ist auch die Wasserstoffbrückenbindung eines NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions an ein C-Atom des 1,2,4-Tricyclopentadienids (N3—H3...C3)<sup>[13]</sup>. Der Bindungswinkel beträgt 144(3)°, und die Abstände N3—H3 und H3...C3 belaufen sich auf 98(4) bzw. 258(4) pm. Der H3...C3-Abstand gleicht den bei [Fluorenyllithium·2-Ethylendiamin]<sub>∞</sub> gemessenen H...C-Abständen<sup>[14]</sup>. Die H-Brücke zu C3 ist in Einklang mit den Ergebnissen einer MNDO-Rechnung, derzufolge C3 (−0.196) eine deutlich höhere negative Ladung hat als C1 (−0.130) und C2 (−0.032).

Cram erklärte das hohe Ausmaß an D/H-Austausch unter Retention im Vergleich zur Racemisierung bei der Umsetzung des optisch aktiven Fluorenderivates **2-D** mit NH<sub>3</sub> (0.3 mol L<sup>−1</sup> NH<sub>3</sub> in THF bei 145°C: *k*<sub>A</sub>/*k*<sub>Rac</sub> = 148!) mit Deuterium(Wasserstoff)brückenbindungen von NDH<sub>3</sub><sup>+</sup> an das Fluorenyl-Anion (siehe Schema 1; ähnliche Beobachtungen wurden mit Propyl- und Dipropylamin als Basen gemacht)<sup>[15a]</sup>.



Schema 1. D/H-Austausch unter Retention (vorwiegend) bei der Umsetzung des optisch aktiven **2-D** mit NH<sub>3</sub> [15a].

Während die N—D...C-Brücke in **3** zurück zum optisch aktiven **2-D** führt, erhält man durch Rotation des NDH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ions um eine N—H-Achse ein N—H...C-verbrück-

tes Ionenpaar **4**, aus dem durch Protonentransfer unter Retention 2-H gebildet wird. Auch bei der Isoracemisierung (Beispiel: PhEtCDCN in THF/1.5 M *t*BuOH mit Tripropylamin als Base: *k*<sub>A</sub>/*k*<sub>Rac</sub> = 0.05!) spielen Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle; das tertiäre Amin nimmt das D<sup>+</sup>-Ion auf einer „conducted tour“ von der einen Seite des Moleküls über eine Nitril-N...DN<sup>+</sup>Pr<sub>3</sub>-Brücke (!) auf die andere, ohne daß D<sup>+</sup> ins Lösungsmittel wandert<sup>[15b]</sup>. Obwohl Vorsicht angebracht ist, bietet die Kristallstruktur von **1** damit ein geeignetes Festkörpermodell für beide D/H-Austauschreaktionen in Lösung. Im Sinne des Korrelationsprinzips<sup>[16]</sup> stellt die Festkörperstruktur von **1** die Anfangsphase des Protonentransfers von N3 nach C3 (bzw. die Endphase der Deprotonierung der entsprechenden CH-Säure durch NH<sub>3</sub>) dar, und die gefundene Struktur kann einem Punkt auf der Reaktionskoordinate zugeordnet werden.

Eingegangen am 3. August 1988 [Z 2903]

- [1] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353; P. Jutzi, *ibid.* **26** (1986) 217; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **27** (1987) 169; G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) im Druck.
- [2] Röntgenographisch charakterisierte NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Verbindungen: NH<sub>4</sub>C(CN)<sub>3</sub>: R. Desiderato, R. L. San, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 1; NH<sub>4</sub>(NC)<sub>2</sub>C(CN)C—(CH<sub>3</sub>)C(CN)C(CN)<sub>2</sub>: J. Edmonds, J. K. Herdclotz, R. L. Sass, *ibid.* **B26** (1970) 1355; NH<sub>4</sub>C(CN)<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>: O. Simonsen, *ibid.* **B37** (1981) 344; Ammonium-5-chlordinitromethyl-tetrazol: E. A. Goiko, N. V. Grigor'eva, G. V. Makarenko, N. V. Margolis, A. A. Mel'nikov, T. K. Storchkina, I. V. Tselinski, *Zh. Strukt. Khim.* **25** (1984) 180.
- [3] *Arbeitsvorschrift* für **1**: 1.0 g (5.5 mmol) Kalium-1,2,4-tricyclopentadienid [**4**] wurden in 50 mL Methanol gelöst und durch Chromatographie über einen mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> beladenen Kationenaustauscher (Lewatit S100; Säulenvolumen ca. 150 mL) in das Ammoniumsalz **1** überführt (Ausbeute 88%). Durch zweimalige Umkristallisation aus Wasser (unter N<sub>2</sub>) wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Zers. bei 230°C; 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid): δ = 7.08 (s, 4H), 6.66 (s, 2H); 75 MHz-<sup>13</sup>C-NMR: δ = 122.1 (2C; C2), 119.5 (1C; C3), 118.4 (2C; C1), 92.2 (2C; C4), 90.1 (1C; C5).
- [4] O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3045.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, *M* = 158.16, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, *a* = 1294.1(2), *b* = 945.0(1), *c* = 645.9(1) pm, *Z* = 4, ρ<sub>ber</sub> = 1.330 g cm<sup>−3</sup>. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit CuKα-Strahlung (Graphitmonochromator) bei −120°C; 603 unabhängige Reflexe mit *F* > 4σ(*F*) und Θ = 3–60°. Lösung mit direkten Methoden [6], Verfeinerung [7] zu *R* = 0.0434, *R*<sub>w</sub> = 0.0364, Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren (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-53217, 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] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [10] Kleinste-Quadrat-Ebene; die maximale Abweichung eines Ringatoms (C3) beträgt 0.2(5) pm; A. L. Spek, *Platon-88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.
- [11] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 864.
- [12] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **98** (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 373.
- [13] Man muß darauf hinweisen, daß die Wasserstoffbrücke des NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions zu C3 durch die an jedem NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion gleichfalls vorhandenen Wasserstoffbrücken zu drei Nitril-N-Atomen und der dadurch bedingten Anordnung (mit)verursacht werden könnte, zumal Kation und Anion auf kristallographischen Spiegelebenen liegen.
- [14] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 1.
- [15] a) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 88ff.; b) *ibid.* S. 98ff.
- [16] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 153.