

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; $^\ominus\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(3,5\text{-Me}_2)(4\text{-BMes}_2)\text{Li}^\ominus$ (12-Krone-4)₂: R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; $^\ominus\text{CH}_2\text{BMes}_2\text{Li}^\ominus$ (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] $\text{BH}_3(\text{Me}_2)\text{P}-\text{C}^\ominus\text{H}-\text{P}(\text{Me}_2)\text{BH}_3\text{Li}^\ominus$ (TMEDA)₂: H. Schmidbaur, F. Weiß, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* 91 (1979) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 782; $^\ominus\text{CH}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Li}^\ominus$ (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 $\Theta=3\text{-}60^\circ$. 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 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 Fluorenly-Anion von ca. 450 pm an. Dies bedeutet, daß im UV/VIS-Spektrum von Fluorenlylithium 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^\oplus -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].

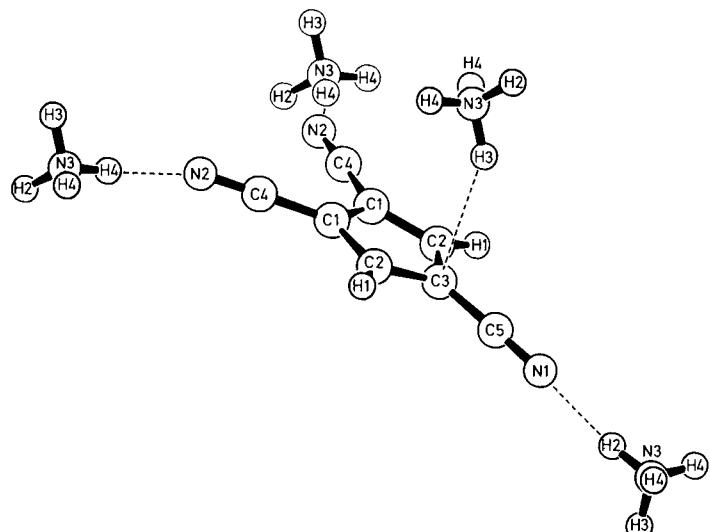


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur [5] von Ammonium-1,2,4-tricyanocyclopentadienid 1 [8], der die Wechselwirkungen eines 1,2,4-Tricyanocyclopentadienid-Ions mit den vier nächsten Ammonium-Ionen zeigt (mit gleichen Zahlen benannte Atome sind symmetriekäquivalent); Kation und Anion liegen auf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

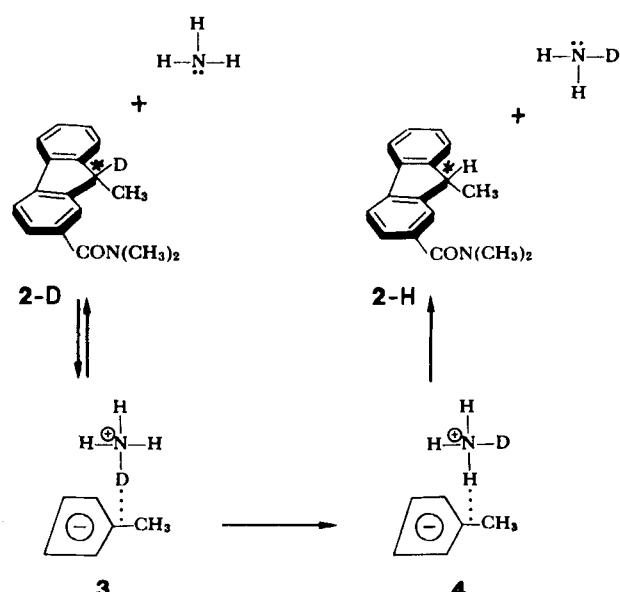
[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. S. Buchholz, Dr. K. Harms, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] 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.

NH_4^+ -Ion bildet drei Wasserstoffbrücken zu Nitril-N-Atomen sowie eine zu einem Cyclopentadienid-C-Atom (C3). Die $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken sind fast linear ($\text{N}3-\text{H}2\cdots\text{N}1 171(3)^\circ$; $\text{N}3-\text{H}4\cdots\text{N}2 174(2)^\circ$), und die $\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstände sind gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von H und N (275 pm)^[9] deutlich verkürzt ($\text{H}2\cdots\text{N}1 195(4)$, $\text{H}4\cdots\text{N}2 206(2)$ pm). Die N-Atome der an den $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücken beteiligten NH_4^+ -Ionen liegen „unterhalb“ der Fünfringe-Ebene^[10] ($\text{N}3 47.4(5)$, $\text{N}3' 52.2(8)$ pm), so daß auch die Nitrilgruppen nach „unten“ abgebogen 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^[11]), ist in Einklang mit der Kristallstruktur von $[(\alpha\text{-Cyanbenzylolithium}\cdot\text{TMEDA})_2\cdot\text{Benzol}]^{12}$ und unterstreicht die vorwiegend induktive Stabilisierung einer negativen Ladung.

Bemerkenswert an der Struktur von **1** ist auch die Wasserstoffbrückenbindung eines NH_4^+ -Ions an ein C-Atom des 1,2,4-Tricyclopentadienids ($\text{N}3-\text{H}3\cdots\text{C}3$)^[13]. Der Bindungswinkel beträgt $144(3)^\circ$, und die Abstände $\text{N}3-\text{H}3$ und $\text{H}3\cdots\text{C}3$ belaufen sich auf 98(4) bzw. 258(4) pm. Der $\text{H}3\cdots\text{C}3$ -Abstand gleicht den bei [Fluorenyllithium \cdot 2Ethylendiamin]_n gemessenen $\text{H}\cdots\text{C}$ -Abständen^[14]. 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_3 (0.3 mol L⁻¹ NH_3 in THF bei 145°C : $k_A/k_{\text{Rac}} = 148!$) mit Deuterium(Wasserstoff)brückenbindungen von NDH_3^+ an das Fluorenyl-Anion (siehe Schema 1; ähnliche Beobachtungen wurden mit Propyl- und Dipropylamin als Basen gemacht)^[15a].



Schema 1. D/H-Austausch unter Retention (vorwiegend) bei der Umsetzung des optisch aktiven **2-D** mit NH_3 [15a].

Während die $\text{N}-\text{D}\cdots\text{C}$ -Brücke in **3** zurück zum optisch aktiven **2-D** führt, erhält man durch Rotation des NDH_3^+ -Ions um eine N-H-Achse ein $\text{N}-\text{H}\cdots\text{C}$ -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: $k_A/k_{\text{Rac}} = 0.05!$) spielen Wasserstoffbrücken eine entscheidende Rolle; das tertiäre Amin nimmt das D^+ -Ion auf einer „conducted tour“ von der einen Seite des Moleküls über eine $\text{Nitril-N}\cdots\text{DN}^+\text{Pr}_3$ -Brücke (!) auf die andere, ohne daß D^+ ins Lösungsmittel wandert^[15b]. Obwohl Vorsicht angebracht ist, bietet die Kristallstruktur von **1** damit ein geeignetes Festkörper-Modell für beide D/H-Austauschreaktionen in Lösung. Im Sinne des Korrelationsprinzips^[16] stellt die Festkörperstruktur von **1** die Anfangsphase des Protonentransfers von N3 nach C3 (bzw. die Endphase der Deprotonierung der entsprechenden CH-Säure durch NH_3) 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_4^+ -Verbindungen: $\text{NH}_4\text{C}(\text{CN})_3$; R. Desiderato, R. L. San, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 1; $\text{NH}_4(\text{NC})_2\text{C}(\text{NC})-\text{(CH)}_2\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})_2$; J. Edmonds, J. K. Herklotz, R. L. Sasse, *ibid.* B26 (1970) 1355; $\text{NH}_4\text{C}(\text{CN})_2\text{NO}_2$; O. Simonsen, *ibid.* B37 (1981) 344; Ammonium-5-chlordinotrimethyl-tetrazol: E. A. Goiko, N. V. Grigor'eva, G. V. Makarenko, N. V. Margolis, A. A. Mel'nikov, T. K. Strochkina, I. V. Tselinskii, *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 einem mit NH_4^+ beladenem Kationenaustauscher (Lewatit S100; Säulenvolumen ca. 150 mL) in das Ammoniumsalz **1** überführt (Ausbeute 88%). Durch zweimalige Umkristallisation aus Wasser (unter N_2) wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Zers. bei 230°C ; 300 MHz-¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 7.08$ (s, 4H), 6.66 (s, 2H); 75 MHz-¹³C-NMR: $\delta = 122.1$ (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: $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4$, $M = 158.16$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, $a = 1294.1(2)$, $b = 945.0(1)$, $c = 645.9(1)$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.330 \text{ g cm}^{-3}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) bei -120°C ; 603 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und $\Theta = 3\text{--}60^\circ$. Lösung mit direkten Methoden [6], Verfeinerung [7] zu $R = 0.0434$, $R_w = 0.0364$, 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 Zeitschriftentitels 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_4^+ -Ions zu C3 durch die an jedem NH_4^+ -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.