

- [8] Röntgenstrukturdaten von 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluorophosphat ($\text{Fe}_2\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{PF}_6$): monoklin, $C2/c$, $a = 14.640(2)$, $b = 12.938(2)$, $c = 15.463(3)$ Å, $\beta = 93.70(1)^\circ$, $V = 2922.7(8)$ Å³, $Z = 4$, $R = 0.048$, $R_w = 0.055$ für 2139 beobachtete Reflexe mit $I_0 > 3\sigma(I_0)$; Nicolet-R3-Diffraktometer (MoK_α , 296 K). – 1',1''-Dibenzyl(biferrocen)iumhexafluoroantimonat ($\text{Fe}_2\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{SbF}_6$): monoklin, $P2_1$, $a = 10.899(2)$, $b = 11.969(3)$, $c = 12.145(5)$ Å, $\beta = 102.88(2)^\circ$, $V = 1544(1)$ Å³, $Z = 2$; $R = 0.039$, $R_w = 0.047$ für 1955 beobachtete Reflexe mit $I_0 > 2.58\sigma(I_0)$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK_α , 299 K). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. D. Cannon: *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, Boston 1980; K. V. Middelsten, M. A. Ratner, *Chem. Rev.* 87 (1987) 113; R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
- [10] D. De Vault: *Quantum-Mechanical Tunneling in Biological Systems*, 2. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge 1984; J. Jorner, *Biochim. Biophys. Acta* 594 (1980) 193; G. Williams, G. R. Moore, R. J. P. Williams, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 55; R. J. P. Williams, D. Concar, *Nature (London)* 332 (1986) 213; B. P. S. N. Dixit, J. M. Vanderkooi, *Curr. Top. Bioenerg.* 13 (1984) 159.

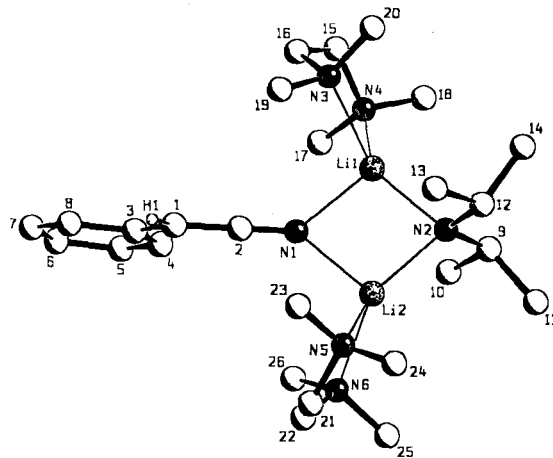


Abb. 1. Struktur von $4 \cdot 2$ TMEDA im Kristall [10]. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Li1-N1 207.5(9), Li1-N2 203.5(8), Li1-N3 234.7(8), Li1-N4 220.6(9), Li2-N1 210.9(8), Li2-N2 203.5(9), Li2-N5 220(1), Li2-N6 232.0(9), C1-C3 143.2(8), C1-C2 138.3(8), C2-N1 117.3(7), C1-C2-N1 179.5(7), N1-Li1-N2 99.2(3), Li1-N2-Li2 82.7(3), N2-Li2-N1 98.1(4), Li2-N1-Li1 80.0(3), N1-Li1-N3 100.1(3), N2-Li1-N3 135.2(4), N1-Li1-N4 111.3(3), N2-Li1-N4 126.8(4), N1-Li2-N5 107.0(4), N2-Li2-N5 128.4(4), N1-Li2-N6 100.2(3), N2-Li2-N6 137.6(4).

Röntgenstrukturanalyse von α -Lithiophenylacetonitril · Lithiumdiisopropylamid · 2 Tetramethylethylendiamin – ein „Quasi-Dianion-Komplex“**

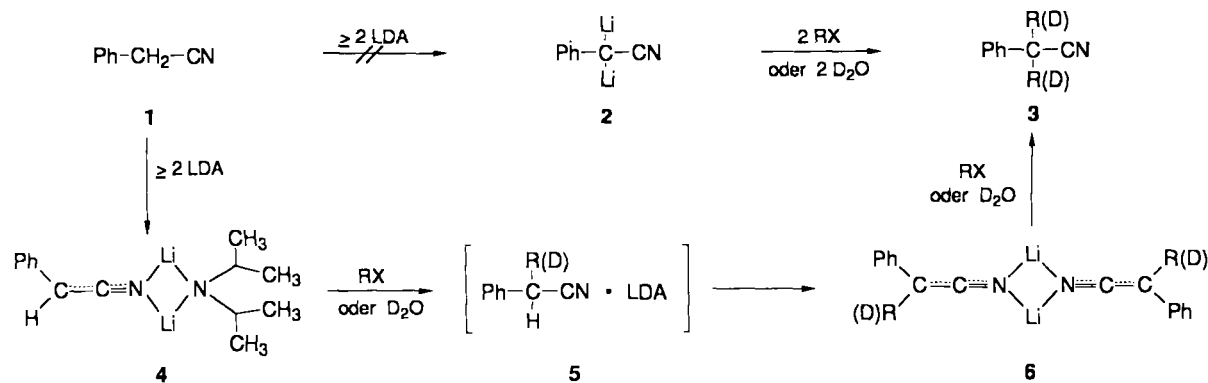
Von Wolfgang Zarges, Michael Marsch, Klaus Harms und Gernot Boche*

Die Umsetzung von Phenylacetonitril 1 (oder anderen CH-aciden Verbindungen mit Acceptorsubstituenten) mit ≥ 2 Moläquivalenten Base wie Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) verleitet zu der Annahme, daß „Dianionen“ des Typs 2 entstünden, da die nachfolgende Alkylierung mit 2 Moläquivalenten RX oder die Deuterierung mit 2 Moläquivalenten D_2O dialkylierte bzw. dideuterierte Produkte 3 in ca. 80% Ausbeute lieferte^[1].

Tatsächlich reagiert das jüngst von uns durch Röntgenstrukturanalyse als „Dianion“ charakterisierte Lithium-

DACs“ der Struktur 4 vorliegen sollten^[5]. Wenn dies der Fall ist, ergibt sich für die Weiterreaktion von 4 folgendes: 1. RX oder D_2O (!) reagieren selektiv mit dem PhCHCNLi -Teil von 4, wobei 5 entsteht^[6]; 2. 5 muß als LDA-Addukt vorliegen, da nur eine Umprotonierung innerhalb eines Addukts zum Anion 6 mit der intermolekularen Reaktion von LDA mit RX oder D_2O (!) konkurrieren kann^[7]. Bei der abschließenden Alkylierung (Deuterierung) von 6 bildet sich 3. Die Annahme, daß PhCR(D)CNLi als Dimer 6 vorliege^[5], wurde durch die Festkörperstruktur von $[(\text{PhCHCNLi} \cdot \text{TMEDA})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$ 7 (Darstellung ohne mitkristallisierendes C_6H_6) bestätigt^[8].

Im folgenden zeigen wir anhand der Festkörperstruktur von $4 \cdot 2$ TMEDA^[9], daß auch die Annahme von QUA-DACs richtig war^[5]. Abbildung 1 zeigt die Komplexierung

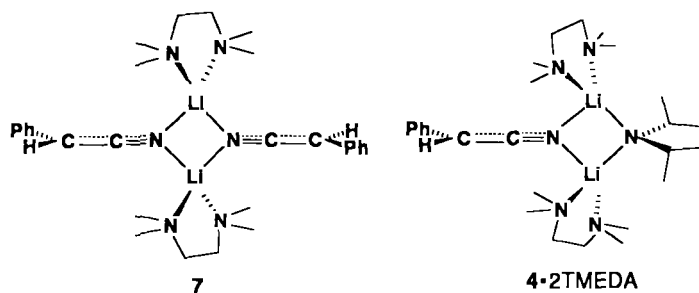


salz $(\text{CH}_3)_3\text{SiCCNLi}_2$ mit Methyljodid in 86% Ausbeute zu 2-Methyl-2-trimethylsilylpropiononitril^[2]. *Meth-Cohn, Wakefield* et al. zeigten jedoch kürzlich anhand von ^{13}C -NMR-Untersuchungen, daß unter den eingangs erwähnten Bedingungen „Monoanionen“ gebildet werden, die mit einem Molekül Base als „Quasi-Dianion-Komplexe (QUA-

über einen Li-N-Li-N-Vierring, wie er auch im Dimer 7 (und in anderen α -Lithionitrilen^[2b]) gefunden wird. Die Bindungslängen Li1-N2 und Li2-N2 im Vierring von $4 \cdot 2$ TMEDA entsprechen mit 203.5(8) bzw. 203.5(9) pm in etwa denjenigen im Vierring von 7 (Mittelwert: 204(3) pm); die Abstände Li1-N1 und Li2-N1 sind mit 207.5(9) bzw. 210.9(8) pm geringfügig länger. Da sich auch die Bindungslängen im PhCHCN -Teil von $4 \cdot 2$ TMEDA und 7 weitgehend entsprechen [z. B. $d(\text{C1-C2}) = 138.3(8)$ gegenüber 137.8(8) pm und $d(\text{C2-N1}) = 117.3(7)$ gegenüber 117.9(8) pm], sind die PhCHCN -Anionen in $4 \cdot 2$ TMEDA und 7 ähnlich strukturiert und an Lithium gebunden. Im

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. W. Zarges, M. Marsch, Dr. K. Harms Fachbereich Chemie der Universität Huns-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. W. Z. bedankt sich für ein Graduierten-Stipendium.



Gegensatz dazu unterscheiden sich die Bindungen der TMEDA-Moleküle an Lithium in beiden Verbindungen völlig. So ist der Mittelwert der Li-N(TMEDA)-Abstände bei **7** mit 205(4) pm normal, und die TMEDA-Moleküle weisen praktisch gleiche Abstände zu beiden PhCHCN-Anionen auf. In **4 · 2 TMEDA** sind die Li-N(TMEDA)-Abstände dagegen erheblich länger [220(1), 220.6(9), 232.0(9) und 234.7(8) ppm^[17]]. Zugleich sind die TMEDA-Moleküle vom *i*Pr₂N-Teil weg- und zum PhCHCN-Teil hingebogen. Die Winkel N1-Li1-N3 und N2-Li1-N3 mit 100.1(3)° bzw. 135.2(4) zeigen dies beispielhaft. Ohne Zweifel sind die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen Ursache für die langen Li-N(TMEDA)-Abstände wie auch für das Wegbiegen der TMEDA-Moleküle^[18, 19].

Mit **4 · 2 TMEDA** wurde erstmals ein Addukt vom QUA-DAC-Typ strukturell charakterisiert^[20]. Erste Umsetzungen mit Elektrophilen bestätigen die eingangs geschilderte Reaktionssequenz. Über Details hierzu, aus denen hervorgeht, daß Addukte wie **4 · 2 TMEDA** ganz andere Eigenschaften haben als die beiden „Anionen“, aus denen sie entstehen, werden wir in einer ausführlichen Arbeit berichten.

Eingegangen am 23. Juni 1989 [Z 3411]

- [1] Übersichtsartikel: E. M. Kaiser, J. D. Petty, L. A. Knutson, *Synthesis* 1977, 509.
- [2] a) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1307; b) Zusammenfassung: G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277; siehe auch [3, 4].
- [3] Dilitioacetonitril: G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1714.
- [4] NMR-Daten von Lithium-natrium-malononitril: H. H. Vogt, R. Gompfer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2884.
- [5] P. J. Crowley, M. R. Leach, O. Meth-Cohn, B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2909.
- [6] Wenngleich die p*K*_a-Werte von **1** [21.9 in DMSO, F. G. Bordwell, G. E. Drucker, G. J. McCullum, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2505] und Diisopropylamin [35.7 in THF, R. R. Fraser, T. S. Mansour, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 331] nicht direkt vergleichbar sind, besteht zwischen den beiden korrespondierenden Basen auf jeden Fall ein „großer“ Basizitätsunterschied, so daß zumindest die selektive Deuterierung erstaunlich ist.
- [7] a) Ähnliche außergewöhnliche Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen: R. Polt, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2622; b) Zusammenfassung: D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624.
- [8] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* 98 (1986) 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 373; siehe auch [2b].
- [9] Synthese von **4 · 2 TMEDA**: Zu 1.9 mmol LDA in 3.5 mL Diethylether (hergestellt aus 200 mg Diisopropylamin und 1.2 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (in Hexan) gab man bei 20°C 100 mg (0.85 mmol) **1** und 230 mg (2.0 mmol) TMEDA. Einkristalle von **4 · 2 TMEDA** ließen sich nach 6–8 h bei 6°C isolieren; Ausbeute 0.12 g (31%).
- [10] Strukturdaten von **4 · 2 TMEDA**: C₂₆H₅₂N₆Li₂, *M*_r = 462.62; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 9.968(2), *b* = 11.966(3), *c* = 14.171(2) Å, α = 77.24(2), β = 73.47(1), γ = 87.16(2)°, *Z* = 2, ρ_{ber} = 0.972 g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha)$ = 4.1 cm⁻¹. 4235 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (CuK α -Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = -10°C) gemessen, von denen 3955 unabhängig waren und 2732 mit *F*_o > σ (*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [11]), Verfeinerung (SHELX-76 [12]) zu *R* = 0.084, *R*_w = 0.062, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotro-

- pen Temperaturfaktoren, mit Ausnahme von H1 auf berechneten Lagen. 311 Parameter. Korrektur der Daten mit dem Programm DIFABS [13]. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II durchgeführt [14–16].
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986.
 - [12] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
 - [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A* 39 (1983) 158.
 - [14] A. L. Spek, Platon 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht 1988.
 - [15] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988.
 - [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320008, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [17] Mit 232.0(9) und 234.7(9) pm sind die Li-N(TMEDA)-Abstände in **4 · 2 TMEDA** die längsten bisher bekannten. In drei von siebenundneunzig Li-TMEDA-Verbindungen des Cambridge Data Files wurden Abstände zwischen 230 und 231 pm gefunden: a) D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5403; b) P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622; c) W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 98 (1986), 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1103.
 - [18] Auf „local overcrowding“ werden auch in [17a] die langen Li-N(TMEDA)-Abstände zurückgeführt.
 - [19] Die Raumerfüllung der Isopropylgruppen im Dimer [(LDA)₂(THF)]₂, in dem die Isopropylamid-Anionen ebenfalls über einen Li-N-Li-N-Viererring verknüpft sind, führt dazu, daß nur mehr ein THF-Molekül an das damit nur dreifach koordinierte Li gebunden ist (P. G. Williard, zitiert als [8] in [7b]); eine vergleichbare Situation findet man bei [(Me₂Si)₂NLi]₂ · 2 OEt₂ vor [M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302].
 - [20] Ein gemischter Komplex aus dem Lithiumenolat von 5-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-3,3-dimethylpentan-2-on und LDA wurde beschrieben: P. G. Williard, M. J. Hintze, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5539.

Aktivierter Aminocarbon-Komplexe des Fischer-Typs: Synthese, Struktur und Anellierungsreaktionen**

Von Karl Heinz Dötz*, Douglas Grotjahn und Klaus Harms

Die Anellierung von Alkoxycarbon-Komplexen des Fischer-Typs^[1] **1** (M = Cr, Do = OR) mit Alkinen führt zu 4-Alkoxyphenolen^[2] und ist aufgrund ihrer Regioselektivität und der milden Reaktionsbedingungen auch für die Naturstoffsynthese interessant^[3]. Die entsprechenden Aminocarbon-Komplexe (**1**: Do = NR₂) erfordern höhere Reaktionstemperaturen (90–125°C) und werden dabei ausschließlich *ohne* Einbau eines CO-Liganden anelliert^[4]. Offenbar verstärkt der bessere Donor Stickstoff die Metall-CO-Bindung und verlangsamt somit den Einbau des Alkins in **1** oder verhindert eine CO-Insertion in **2/2'**. Wir versuchten nun, den ausgeprägten Donorcharakter des Stickstoff-Carbensubstituenten durch dessen Acylierung abzuschwächen, und hofften gleichzeitig, daß die Amidfunktion eine Decarbonylierung von **1** (Do = NC(=O)R) unter Bildung eines Tetracarbonyl-Chelatcarbon-Komplexes begünstigt. Chelatcarbon-Komplexe haben sich als Edukte für die Carbenanellierung hervorragend bewährt^[5].

Nach ersten Versuchen mit Carbonsäurechloriden, die über die erwartete *Mono-N*-acyl-Stufe **4** hinaus sofort zum *Bisacylierungsprodukt*^[6] führten, fanden wir, daß *Di-tert*-

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. D. Grotjahn, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. G. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium. – 36. Mitteilung: K. H. Dötz, H.-G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 692.