

- d) S. R. Angle, K. D. Turnbull, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1136; e) S. R. Angle, M. S. Louie, H. L. Mattson, W. Yang, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 1193; f) O. Crescenzi, C. Costantini, G. Prota, *ibid.* **31** (1990) 6095; g) S. R. Angle, W. Yang, *ibid.* **112** (1990) 4524.
- [10] Für kürzlich auf dem Gebiet der Anthracyclin-Antibiotica postulierte Chinonmethide siehe: a) M. Boldt, G. Gaudiano, T. H. Koch, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2146; b) G. Gaudiano, M. Egholar, M. J. Haddadin, T. H. Koch, *ibid.* **54** (1989) 5090; c) M. Egholm, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8291; d) K. Ramakrishnan, J. Fisher, *J. Med. Chem.* **29** (1986) 1215; e) M. Boldt, G. Gaudiano, M. J. Haddadin, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2283; f) G. Gaudiano, T. H. Koch, *ibid.* **112** (1990) 9423; g) K. Karabelas, H. W. Moore, *ibid.* **112** (1990) 5372; h) G. Gaudiano, M. Frigerio, P. Bravo, T. H. Koch, *ibid.* **112** (1990) 6704.
- [11] Aufgrund von ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des Monoacetats **32** [5] erhielt Struktur **31** den Vorzug gegenüber Struktur **31a** (Schema 4). Besonders aufschlußreich waren Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und in NOE-Daten, die mit den Strukturen **31** und **32** in Einklang waren.

Die Struktur des Trimethylenmethan-Dianions und die Frage der Y-Aromatizität**

Von Alberto Gobbi, Preston J. MacDougall und Gernot Frenking*

Die leichte Bildung des Trimethylenmethan-Dianions **1** aus Isobuten und Butyllithium^[1] wurde mit einer neuartigen Form konjugativer Stabilisierung („Y-Aromatizität“) erklärt, die in der D_{3h} -symmetrischen Struktur **1a** auftreten könnte (Abb. 1)^[2].

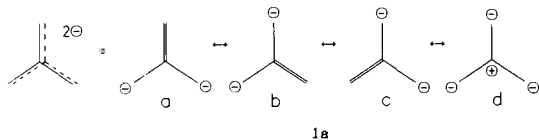
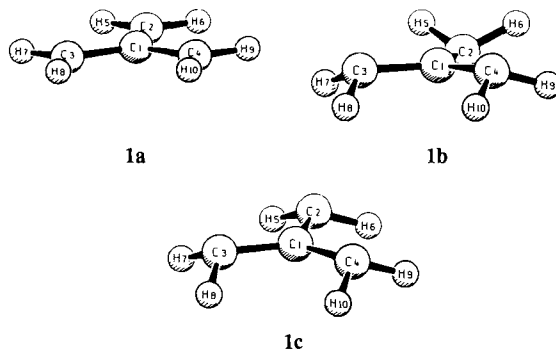


Abb. 1. Resonanzstrukturen des Trimethylenmethan-Dianions **1** in der D_{3h} -symmetrischen Form **1a**.

Agranat und Skancke^[3a] haben mehrere Isomere der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_6^{2-}$ mit ab-initio-Rechenmethoden untersucht und berichten, daß **1a** die stabilste Konformation sei. Die Stabilität von **1a** wurde alternativ auch auf günstige Ladungsalternanz zurückgeführt^[4]. Beide Erklärungsversuche wurden kürzlich von Wiberg^[5], der die Auswirkungen des Ersatzes der CH_2 -Gruppen in **1a** durch Sauerstoffatome untersuchte, zurückgewiesen.

Wir möchten nun berichten, daß alle bisherigen ab-initio-Untersuchungen von **1**^[2–5] einer Spezies gewidmet waren, die keinem Minimum auf der $\text{C}_4\text{H}_6^{2-}$ -Potentialhyperfläche entspricht^[1,7]. **1** ist vielmehr nichtplanar mit stark abgewinkelten CH_2 -Gruppen. Ab-initio-Rechnungen^[6] zeigen, daß die Kraftkonstantenmatrix von **1a** in Abhängigkeit vom Rechniveau drei oder vier negative Eigenwerte aufweist^[7]! Das bedeutet, daß **1a** einem Sattelpunkt höherer Ordnung auf der Potentialhyperfläche entspricht und nicht „die stabilste Konformation“^[3a] ist. Geometrieoptimierungen ohne Symmetriezwang führen zu den beiden Konformationen **1b** und **1c** als Energieminima auf der $\text{C}_4\text{H}_6^{2-}$ -Potentialhyperflä-



che. Die Strukturdaten von **1a**, **1b** und **1c** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Methylengruppen in **1b** und **1c** sind stark pyramidalisiert, die vier Kohlenstoffatome nahezu planar. Die Abweichungen des C2-C1-C3-C4 -Torsionswinkels von 180° sind klein, sie betragen bei **1b** 2.9° und bei **1c** 9.2° (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Berechnete Strukturen von **1a**, **1b** und **1c** auf dem MP2/6-31G(d)-Niveau. Bindungslängen in Å, Winkel in $^\circ$, Relative Energie E_{rel} auf dem MP2/6-31+ + G(d)//HF/6-31G(d)-Niveau in kcalmol $^{-1}$. Die Werte in Klammern wurden auf dem HF/6-31G(d)-Niveau berechnet. Die Partialladungen q wurden auf dem HF/6-31G(d)-Niveau mit der NBO-Analyse [8] erhalten.

	1a (D_{3h})	1b (C_{2v})	1c (C_{2v})
C1-C2	1.434 (1.431)	1.451 (1.451)	1.447 (1.445)
C1-C3	1.434 (1.431)	1.444 (1.442)	1.447 (1.445)
C2-C1-C3	120.0 (120.0)	119.8 (119.8)	119.8 (119.9)
H5-C2-H6	116.5 (116.6)	109.1 (109.0)	110.1 (110.3)
H7-C3-H8	116.5 (116.6)	110.0 (110.1)	110.1 (110.3)
C2-C1-C3-C4	180.0 (180.0)	177.1 (177.9)	170.8 (173.1)
α_1 [a]	0.0 (0.0)	48.5 (47.4)	42.1 (40.8)
α_2 [b]	0.0 (0.0)	44.5 (43.0)	42.1 (40.8)
E_{rel} [c]	4.3 (7.8)	0.0 (0.0)	2.0 (2.5)
i [d]	4 (3)	0 (0)	0 (0)
$q(\text{C1})$	0.087	0.130	0.128
$q(\text{C2})$	-0.923	-0.922	-0.913
$q(\text{C3})$	-0.923	-0.911	-0.913
$q(\text{H5})$	0.114	0.101	0.102
$q(\text{H7})$	0.114	0.105	0.102
$q(\text{H9})$	0.114	0.101	0.102

[a] Interplanarwinkel zwischen den Ebenen H5-C2-H6 und C2-C3-C4. [b] Interplanarwinkel zwischen den Ebenen H7-C3-H8 und C2-C3-C4. [c] Die berechnete Gesamtenergie von **1b** beträgt -155.21544 Hartree (MP2/6-31+ + G(d)//HF/6-31G(d)) bzw. -154.55975 Hartree (HF/6-31G(d)). [d] Zahl der imaginären Frequenzen.

Winkel α zwischen den CH_2 -Ebenen und den Ebenen der terminalen Kohlenstoffatome betragen 48.5° und 44.5° in **1b** sowie 42.1° in **1c**. Die Natürliche-Bindungsorbital(NBO)-Analyse^[8] der Wellenfunktion ergibt folgende Hybridisierungen an den terminalen Kohlenstoffatomen von **1b**: $\text{sp}^{2.93}$ (C2-H5), $\text{sp}^{2.83}$ (C3-H7), $\text{sp}^{2.84}$ (C3-H8). In **1c** sind die terminalen Kohlenstoffatome $\text{sp}^{2.46}$ hybridisiert. Dies weist auf eine Hybridisierung in Richtung sp^3 an den C-Atomen der CH_2 -Gruppen hin. In Übereinstimmung mit der Verschiebung der Hybridisierung von sp^2 in Richtung sp^3 sind die C-C- und die C-H-Bindungen in **1b** und **1c** länger als in **1a**. Die NBO-Analyse ergibt außerdem, daß die optimale Lewis-Struktur von **1a** neun bindende (drei C-C- und sechs C-H-) und drei nichtbindende Orbitale aufweist. Letztere sind an C3 und C4 mit 1.75 und an C2 mit 1.77 freien Elektronen besetzt. Das Nicht-Lewis- $\text{p}(\pi)$ -Orbital an C1 ist mit 0.72 Elektronen besetzt, was auf eine starke π -Donorwirkung der freien Elektronenpaare in das formal leere $\text{p}(\pi)$ -Orbital an C1 hindeutet. Die somit „beste“ Resonanzstruktur von **1** ist

[*] Prof. Dr. G. Frenking, A. Gobbi
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Dr. P. J. MacDougall
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Computerfirmen Silicon Graphics und Convex gefördert.

die Struktur d in Abbildung 1, jedoch mit abgewinkelten CH₂-Gruppen.

Weitere Details der C-C-Bindung und der elektronischen Struktur von **1a** und **1b** werden durch die Analyse der Elektronendichte $\rho(r)$ und ihrer zweiten Ableitung (Laplace-Verteilung) $\nabla^2\rho(r)$ ^[12] sichtbar.

Die Laplace-Verteilung in Abbildung 2^[13] zeigt, daß die π -Elektronendichte der C-C-Bindung in **1a** und **1b** in Richtung auf das terminale Kohlenstoffatom (C2) verschoben ist. Am zentralen Kohlenstoffatom tritt im Bereich der π -Bindung keine Konzentration, sondern eine Abnahme der Elektronendichte auf ($\nabla^2\rho(r) > 0$, gestrichelte Linien). Die Laplace-Verteilung von **1b** zeigt, daß ein nichtbindender Bereich erhöhter Elektronendichte an C2 existiert, welcher als Aufenthaltsraum eines freien Elektronenpaares zu interpretieren ist^[12]. Die Verschiebung der Elektronendichte wird auch durch die Lage der bindungskritischen Punkte r_b deutlich (Abb. 2)^[14]. In **1a** ist r_b 0.755 Å vom zentralen und

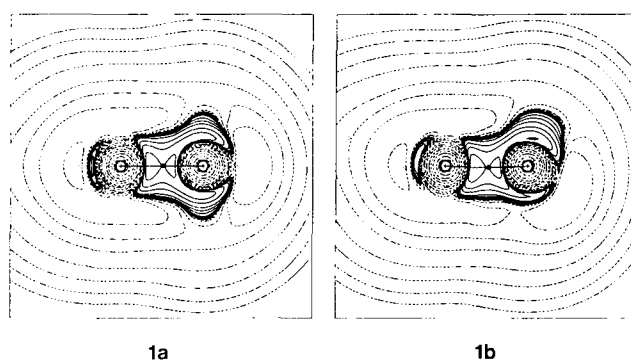


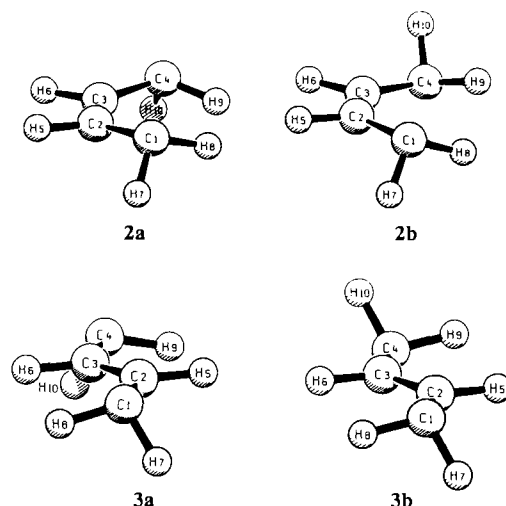
Abb. 2. Konturliniendiagramme der zweiten Ableitung der Elektronendichte, $-\nabla^2\rho(r)$, von **1a** und **1b** in der vertikalen Ebene (σ_v) der CH₂-Gruppe (C-C- π -Bindung). Gestrichelte Linien zeigen Verdünnung, durchgezogene Linien Konzentration der Ladung an. Die durchgezogene Linie zwischen den Kernen markiert die Bindungsachse, der ausgefüllte Kreis darauf den bindungskritischen Punkt. In beiden Zeichnungen ist C1 links und C2 rechts.

0.679 Å vom terminalen Kohlenstoffatom entfernt. In **1b** betragen diese Werte 0.777 bzw. 0.675 Å^[13]. Daraus folgt, daß beim Übergang von **1a** zu **1b** die σ -Elektronendichte stark auf das zentrale Kohlenstoffatom hin verschoben wird und zugleich die π -Elektronendichte eine gegenläufige Verschiebung auf das terminale Kohlenstoffatom hin erfährt. Dieses σ/π -Gleichgewicht wurde bereits bei Allyl-Anionen beobachtet und erklärt^[15].

Die Rechnungen weisen darauf hin, daß **1** eine Struktur einzunehmen versucht, in der die Ladungsabstoßung minimal ist. In **1b** sind zwei freie Elektronenpaare auf einer Seite der Molekülebene und eines auf der anderen Seite^[11]. In **1c** sind alle drei freien Elektronenpaare auf einer Seite. Daher ist **1b** 2.0 kcal mol⁻¹ stabiler als **1c** (Tabelle 1). Die beiden Minimastrukturen sind nur 4.3 kcal mol⁻¹ (**1b**) bzw. 2.3 kcal mol⁻¹ (**1c**) stabiler als **1a**, was auf eine niedrige Inversionsbarriere hindeutet.

Das Trimethylenmethan-Dianion **1** ist stabiler als die dazu isomeren *cis*- und *trans*-Butadien-Dianionen **2** bzw. **3**, allerdings ist der energetische Unterschied deutlich geringer als bisher angenommen^[3]. **2** und **3** haben ebenfalls nichtplanare Konformationen mit stark abgewinkelten Methylengruppen. Die Geometrieoptimierung^[7] ergibt jeweils zwei Energieminima, bei denen die Wasserstoffatome in die gleiche Richtung (**2a**, **3a**) bzw. in entgegengesetzte Richtungen (**2b**, **3b**) bezüglich der Kohlenstoffebene gerichtet sind. Die planaren Strukturen von **2** und **3** haben nach den Rechnungen zwei bzw. drei negative Eigenwerte in der Kraftkonstanten-

matrix (HF/6-31G(d)). Die vier Minima **2a**, **2b**, **3a** und **3b** sind 6.1–7.3 kcal mol⁻¹ energiereicher als **1b** (Tabelle 2). Die früheren Untersuchungen^[3a], die sich nur auf die planaren Strukturen von **1**, **2** und **3** bezogen, ergaben Energieunterschiede von 26.4 und 30.6 kcal mol⁻¹ für **2** bzw. **3** relativ zu **1**. Die etwas höhere Stabilität der *cis*-Isomere **2a** und **2b**



gegenüber den *trans*-Isomeren **3a** und **3b** kann analog wie beim isoelektronischen Difluorethylen^[9] mit der besseren Wechselwirkung der n -Kombination der terminalen Elektronenpaare mit dem π^* -Orbital der mittleren C-C-Bindung erklärt werden. In Übereinstimmung mit dieser Erklärung sind die terminalen C-C-Bindungen in **2a** und **2b** kürzer und die mittlere C-C-Bindung länger als in **3a** und **3b** (Tabelle 2). Tatsächlich sind die relativen Energien der stabilsten Konformationen von **1**, **2** und **3** nahezu gleich denen von 1,1-, 1,2-*cis*- bzw. 1,2-*trans*-Difluorethylen^[9b].

Tabelle 2. Berechnete Strukturen von **2a**, **2b**, **3a** und **3b** auf dem HF/6-31G(d)-Niveau. Für Einzelheiten siehe Tabelle 1.

	2a (C _s)	2b (C ₂)	3a (C ₂)	3b (C _i)
C1-C2	1.503	1.504	1.511	1.513
C2-C3	1.354	1.355	1.347	1.347
C1-C2-C3	135.1	135.4	132.7	132.8
H7-C1-H8	104.0	103.6	103.2	102.8
C1-C2-C3-C4	0.0	9.1	166.6	180.0
α_1 [a]	61.2	61.4	62.8	63.0
E_{rel} [b]	6.1 (9.9)	6.7 (10.3)	6.9 (5.3)	7.3 (5.6)
i	0	0	0	0
q(C1)	-0.976	-0.982	-0.972	-0.975
q(C2)	-0.289	-0.288	-0.285	-0.284
q(H5)	0.101	0.102	0.116	0.117
q(H7)	0.059	0.063	0.063	0.065
q(H8)	0.104	0.105	0.078	0.078

[a] Interplanarwinkel zwischen den Ebenen H7-C1-H8 und C1-C2-C3.
[b] Bezogen auf die Energie von **1b** (siehe Tabelle 1).

Warum sind die Y-förmigen Dianionen **1b** und **1c** stabiler als die *cis*- und *trans*-Isomere **2a–3b**? Ein Vergleich der energieärmsten Strukturen liefert eine Erklärung. Die negative Ladung in **1b** ist über drei Kohlenstoffatome verteilt, während sie in den linearen Dianionen **2** und **3** nur auf zwei Kohlenstoffatome verteilt ist. Die Berechnung der Ladungsverteilung in **1b** und **1c** mit Hilfe der NBO-Analyse^[8] ergibt sogar eine kleine positive Ladung am zentralen Kohlenstoffatom (Tabelle 1)^[10]. Dies weist auf eine anziehende Wechselwirkung zwischen C1 und den terminalen Kohlenstoffato-

men hin. Interne Coulomb-Anziehung wurde schon von Klein^[4] als Grund für die höhere Stabilität von **1** vorgeschlagen, obwohl er sich nur auf die D_{3h} -Form **1a** bezog. Wiberg^[5] verwarf diese Idee wegen der nur geringen positiven Ladung an C1. Wichtig ist jedoch nicht die absolute Größe der positiven Ladung, sondern sind die Unterschiede in den Ladungswchselwirkungen zwischen **1b** und den Isomeren **2a–3b**. In **1b** gibt es schwache, aber *anziehende* Wechselwirkungen zwischen allen verbundenen Kohlenstoffatomen. In **2a**, **2b**, **3a** und **3b** sind alle Kohlenstoffatome negativ geladen (Tabelle 2), so daß die Coulomb-Wechselwirkungen *abstoßend* sind. Obwohl **2** und **3** eine π -Bindung aufweisen, die in **1** fehlt, ist die Stabilisierung durch die zusätzliche π -Bindungsenergie geringer als die Summe der Stabilisierungen durch die Ladungswchselwirkung in **1**. In diesem Zusammenhang sei auch auf kürzlich veröffentlichte Studien verwiesen, die zeigen, daß die π -Delokalisierung in Benzol und anderen Ringverbindungen destabilisierend ist, während die Energie der σ -Bindungen für den Ausgleich der Bindungslängen ursächlich ist^[16].

Die Analyse der Geometrien und elektronischen Strukturen der Energieminima **1b–3b** zeigt eindeutig, daß die *höhere Stabilität der Y-Isomeren Dianionen 1b und 1c relativ zu den cis- und trans-Isomeren 2a–3b auf den maximalen Abstand der π -Elektronen und nicht auf Delokalisierung oder gar Aromatizität zurückzuführen ist*. Alle Isomere sind nichtplanar mit stark pyramidalisierten Methylengruppen, um die freien Elektronenpaare zu separieren, was am besten in **1b** erreicht wird. Es gibt keine Y-Aromatizität im Trimethylenmethan-Dianion!

Eingegangen am 4. Februar 1991 [Z 4423]

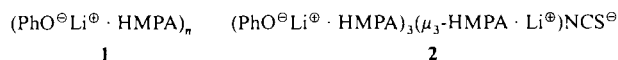
CAS-Registry-Nummer:
1, 41792-83-0.

- [1] J. Klein, A. Medlik-Balan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 275.
- [2] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.
- [3] a) I. Agranat, A. Skancke, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 867; b) S. Inagaki, Y. Hirabayashi, *Chem. Lett.* 1982, 709; c) S. Inagaki, H. Kawata, Y. Hirabayashi, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2928.
- [4] J. Klein, *Tetrahedron* 39 (1983) 2733; *ibid.* 44 (1988) 503.
- [5] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4177.
- [6] Die Convex-Version der Programme CADPAC 4.0 (1987) und GAUSSIAN 90 (1990) wurden verwendet.
- [7] Die Strukturen und die Kraftkonstantenmatrizen von **1a**, **1b** und **1c** wurden auf folgenden Niveaus berechnet (die Zahl der imaginären Frequenzen von **1a** ist jeweils in Klammern angegeben): HF/3-21G (3), HF/6-31G(d) (3), HF/6-31 + G(d) (4), MP2/6-31G(d) (4). Da sich die optimierten Strukturen nur wesentlich unterschieden, wurden **2a**, **2b**, **3a** und **3b** nur auf dem HF/6-31G(d)-Niveau optimiert.
- [8] Für eine Beschreibung des NBO 3.0-Verfahrens siehe A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [9] a) N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3087; b) G. Frenking, W. Koch, M. Schaale, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 189.
- [10] Eine kleine positive Ladung am zentralen Kohlenstoffatom wurde für **1b** und **1c** auf allen Rechenniveaus gefunden und resultierte auch für **1a** mit einem anderen Verfahren zur Untersuchung der Gesamtelektronenwellenfunktion [5].
- [11] In [5] wurde eine ebenfalls nichtplanare Struktur für das Dilithio-Derivat des Isobutens veröffentlicht. Diese zu **1b** sehr ähnliche Struktur weist leicht pyramidalisierte CH_2 -Gruppen auf. In [5] wurde dies auf die Coulomb-Anziehung zwischen dem Anion und dem Lithium-Kation zurückgeführt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß **1** eine noch stärkere Pyramidalisierung bevorzugt.
- [12] R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [13] Das $\nabla^2 \rho(r)$ -Diagramm in Abbildung 2 stellt die C1-C2-Bindung dar. Für die C1-C3-Bindung ergibt sich ein fast identisches Diagramm.
- [14] r_s bezeichnet einen Punkt mit minimaler Elektronendichte $\rho(r)$ in Bindungsrichtung und maximaler Elektronendichte $\rho(r)$ in allen dazu senkrechten Richtungen [12].
- [15] T. S. Slee, P. J. MacDougall, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 2961.
- [16] a) S. S. Shaik, P. C. Hiberty, J.-M. Lefour, G. Ohanessian, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 363; b) K. Jug, A. M. Köster, *ibid.* 112 (1990) 6772.
- [17] Eine nichtplanare Struktur ergab sich für **1** bei semiempirischen Rechnungen: M. N. Glukhotsev, B. Ya. Simkin, *Izv. Sev. Kavk. Nauchn. Tsentra Vyssh. Shk. Estestv. Nauki* 1989, 115; *Chem. Abstr.* 113 (1990) 5348f.

Gemischte Anionenaggregate in metallierten organischen Verbindungen: das gemischt-anionische Tetramer $(\text{PhO}^\ominus \text{Li}^\oplus \cdot \text{HMPA})_3 (\mu_3\text{-HMPA} \cdot \text{Li}^\oplus) \text{NCS}^\ominus$ **

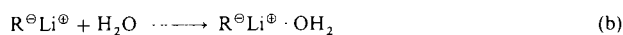
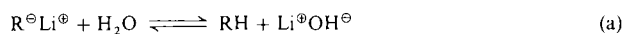
Von Paul R. Raithby, David Reed, Ronald Snaith* und Dominic S. Wright

Wir berichten hier über die gezielten Synthesen und die Strukturen zweier ungewöhnlicher Lithiumverbindungen. Der Lithiumphenoxid-Komplex **1** [$\text{HMPA} = \text{OP}(\text{NMe}_2)_3$] ist *feuchtigkeitsstabil* und in aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Tetramer ($n = 4$), wie durch Molmassenbestimmung sowie ^7Li - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte. **1** diente des weiteren als Templat um einen Weg zu metallierten, *gemischt-anionischen* Verbindungen auszuarbeiten. Durch Reaktion von Phenol und einer anorganischen Anionen-Quelle, Ammoniumthiocyanat NH_4NCS , mit Butyllithium (Molverhältnis 3:1:4) in Toluol unter Zusatz von HMPA erhält man **2**, das im Kristall ebenfalls ein (Cuban-ähnliches) würfelförmiges Tetramer ist. Das NCS^\ominus -Ion verbrückt allerdings die Li^\oplus -Ionen nicht μ_3 -artig (wie das die PhO^\ominus -Ionen tun). Statt dessen wirkt ein HMPA-Ligand μ_3 -verbrückend, und das NCS^\ominus -Ion ist terminal an Li^\oplus gebunden.



Unser Interesse an Komplex **1** beruhte auf der Erkenntnis, daß Wasser ein Ligand in lithiierten organischen Verbindungen $\text{R}^\ominus \text{Li}^\oplus$ sein kann ($\text{R}^\ominus = \text{Alkyl, Aryl, Alkynyl, Amido, Enolato, Alkoxy etc.}$). Solche Verbindungen sind bekanntlich feuchtigkeitsempfindlich, d.h. das Gleichgewicht der Reaktion (a) liegt auf der rechten Seite.

Für Komplexe wie $\text{OxLi} \cdot \text{TMEDA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{OxH} = 2$ -Mercaptobenzoxazol; $\text{TMEDA} = \text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$]^[1a], ($\text{OxLi} \cdot \text{HMPA} \cdot \text{H}_2\text{O}$)₂ und ($\text{OxLi} \cdot \text{HMPA}$)₂ · H_2O ^[1b] gilt dagegen Gleichung (b). Diese Aquakomplexe sind stabil,



weil der pK_a -Wert von OxH geringfügig kleiner ist als der von H_2O und durch die Insertion von H_2O das S-Atom des NCS-Li -Chelattrings im wasserfreien Komplex verdrängt wird, was zu stabilisierenden $\text{S}^\delta\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen führt.

Daraus folgerten wir, daß ein $\text{R}^\ominus \text{Li}^\oplus$, dessen Vorläufer RH beträchtlich acider ist als H_2O und welches keine funktionellen Gruppen enthält, die aus dem Komplex verdrängt und an intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zum inserierten H_2O beteiligt werden, feuchtigkeitsstabil sein sollte. Für solche Verbindungen liegt das Gleichgewicht von Reaktion (a) auf der linken Seite. Phenol ist ein naheliegender Kandidat für ein derartiges RH. Durch Reaktion von

[*] Dr. R. Snaith, Dr. P. R. Raithby, Dr. D. S. Wright
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. D. Reed
Department of Chemistry
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von dem Gonville- und Caius-College, Cambridge, (Stipendium für D. S. W.), der Associated Octel Co. Ltd. (R. S.) und dem Science and Engineering Research Council gefördert.