

Auch die elektrochemischen Eigenschaften von **1** sind bemerkenswert. Anders als die [2Fe-2S]-Cluster vom Typ I kann **1** mehrere Elektronen aufnehmen oder abgeben und weist fünf Redoxstufen im Cyclovoltammogramm auf (Abb. 3).

**1** ergibt eine positive Methylenblau-Reaktion<sup>[9]</sup>. Dieser Befund ist deswegen von Interesse, weil er zeigt, daß offensichtlich auch  $\mu$ -S<sub>2</sub>-Liganden diese Reaktion eingehen, die als typische Nachweisreaktion für S<sup>2-</sup>-Liganden gilt. So nimmt es nicht wunder, daß in vielen [Metall-Sulfid]-Proteinen die exakte Zahl von S<sup>2-</sup>-Liganden unbekannt ist. Über die Schwierigkeiten, in solchen Proteinen den S<sup>2-</sup>-Gehalt zu ermitteln, wurde kürzlich zusammenfassend berichtet<sup>[10]</sup>. Ähnlich wie die H-Cluster von Fe/Fe-Hydrogenasen<sup>[2]</sup> reagiert **1** unter Normalbedingungen außerdem irreversibel mit CO. Aus **1** entsteht dabei  $[\{\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-S}_4')\}_2]$ <sup>[6]</sup>, dessen Bildung erkennen läßt, daß die koordinativ gesättigten Fe-Zentren von **1** noch reaktiv genug sind, um unter Abspaltung der S<sub>2</sub>-Brücke CO anzulagern.

Diese Ergebnisse sind von Bedeutung für die nähere Charakterisierung strukturell ungeklärter [Fe-S]-Zentren von Proteinen. Dazu zählen vor allem die sogenannten M<sup>N</sup>-, P- sowie S-Cluster von Nitrogenasen und die H-Cluster von Hydrogenasen. Für die M<sup>N</sup>-Cluster, die wahrscheinlich den Fe-Mo-Cofaktor enthalten, wurden z. B. Mößbauer-Werte von  $\delta = 0.41$  und  $\Delta E_Q = 0.8 \text{ mms}^{-1}$  ermittelt<sup>[3]</sup>, die sich mit oktaedrischen Low-spin-Fe<sup>II</sup>-Zentren in schwefeldominierten Koordinationssphären wie in **1** oder  $[\{\text{Fe}(\text{CO})(\mu\text{-S}_4')\}_2]$  oder  $[\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{NO})(\mu\text{-S}_4')_2]$ <sup>[6]</sup> vergleichen lassen. Die H-Cluster von Hydrogenasen in der reduzierten Form des Proteins sind bei äußeren Magnetfeldern bis 6.0 T diamagnetisch und sie weisen außerdem EXAFS-Untersuchungen zufolge Fe-Fe-Abstände von 3.3 Å auf<sup>[2]</sup>. Beide Eigenschaften stimmen mit denen von **1** überein, sind aber unvereinbar mit dem Vorliegen konventioneller [Fe-S]-Cluster vom Typ I–III.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Operationen wurden unter Inertgas (N<sub>2</sub>) in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Eine weiße Suspension von 2060 mg (6.7 mmol) S<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> und 728 mg (13.4 mmol) NaOMe in 100 mL THF wurde unter Rühren mit 1320 mg (6.7 mmol) FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O versetzt. Bei anschließender Zugabe von 215 mg (6.7 mmol) elementarem Schwefel verfärbt sich die rotbraune Reaktionsmischung unter Bildung von **1** allmählich schwarzgrün. **1** wird nach 24 h abfiltriert, mit CS<sub>2</sub> sowie MeOH gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 80 %; korrekte Elementaranalysen; MS(FD):  $m/z$  792 (M<sup>+</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz):  $\delta = 7.8$ –6.8 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; in [D<sub>2</sub>]DMF); 2.9 (m), 2.6 (m, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren wurden wegen zu geringer Löslichkeit von **1** nicht erhalten.

Eingegangen am 13. Mai 1991 [Z 4625]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 136489-55-9; Hydrogenase, 9027-05-8.

- [1] a) J. B. Berg, R. H. Holm in T. G. Spiro (Hrsg.): *Metal Ions in Biology*, Vol. 4 (Iron Sulfur Proteins), Wiley, New York 1982; b) C. R. Kissinger, E. T. Adman, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8721.
- [2] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1020** (1990) 115.
- [3] W. H. Orme-Johnson, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **14** (1985) 419.
- [4] a) G. T. Kubas, T. G. Spiro, A. Terzis, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 273; b) R. Weberg, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *Organometallics* **4** (1985) 1315; c) H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1060.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **1**:  $P\bar{1}$ ,  $a = 1093.8(4)$ ,  $b = 1113.2(4)$ ,  $c = 1384.1(10) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 111.36(5)$ ,  $\beta = 97.60(5)$ ,  $\gamma = 100.71(3)^\circ$ ;  $V = 1504(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ .  $T = 200 \text{ K}$ , MoK $\alpha$ -Strahlung;  $\omega$ -Scan;  $3.0 < \omega < 15^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $3^\circ < 2\theta < 54^\circ$ . 6025 unabhängige Reflexe, davon 3287 mit  $F > 6\sigma(F)$ . SHELXTL-PLUS, Direkte Methoden,  $R = 0.084$ ,  $R_w = 0.066$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2,

unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] D. Sellmann, R. Weiss, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4107.
- [7] Prof. Dr. G. Ritter und Dipl.-Phys. J. Dengler, Institut für Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.
- [8] P. Collins, J. Travis in I. Gruverman (Hrsg.): *Mössbauer Effect Methodology*, Vol. 3, Plenum, New York 1967, S. 123.
- [9] a) J. K. Fogo, M. Popowsky, *Anal. Chem.* **21** (1949) 732; b) W. Lovenberg, B. B. Buchanan, J. C. Rabinowitz, *J. Biol. Chem.* **238** (1963) 3899; c) K. Sahara, S. Takemori, M. Katagiri, K. Wada, H. Kobayashi, H. Matsubara, *Anal. Biochem.* **68** (1975) 632.
- [10] B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1377.

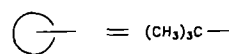
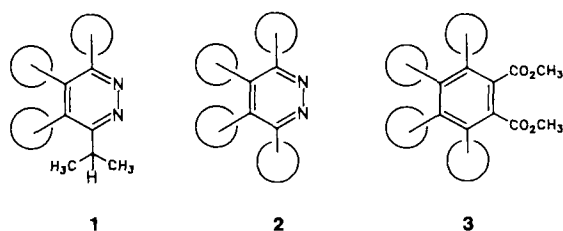
## Ringinversion in sterisch gehinderten Arenen

Von Günther Maier\*, Frank Fleischer,  
Hans-Otto Kalinowski und Roland Boese

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Anhäufung von *tert*-Butylgruppen in einem Molekül begünstigt die Bildung sphärischer Strukturen<sup>[1]</sup>. Das überzeugendste Beispiel dafür ist der „Korsett-Effekt“, dem das Tetra-*tert*-butyltetrahydrofuran seine überraschend hohe Stabilität verdankt<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über ein anderes Phänomen, das gleichfalls auf die abstoßende Wechselwirkung von benachbarten *tert*-Butylgruppen zurückgeht und uns bei der Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von 3,4,5-Tri-*tert*-butyl-6-isopropylpyridazin **1** begegnet ist.

Das Pyridazin **1** ist analog zum Tetra-*tert*-butyl-Derivat **2**<sup>[3]</sup> durch Erwärmen von (Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)isopropylidiazomethan auf 80 °C in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich. Die Diazoverbindung selbst entsteht in 12 % Ausbeute bei der Reaktion von lithiiertem Isopropylidiazomethan mit Tri-*tert*-butylcyclopropenylum-tetrafluoroborat<sup>[4]</sup>.

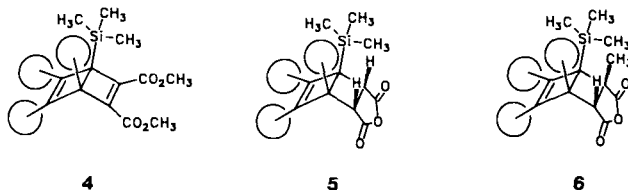


Bei Raumtemperatur erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1**<sup>[5]</sup> die Signale der beiden Methylgruppen des Isopropylrests als zwei getrennte Dubletts ( $J = 6.5 \text{ Hz}$ ) bei  $\delta = 1.26$  und 1.55; die dazugehörigen <sup>13</sup>C-NMR-Signale<sup>[5]</sup> bei  $\delta = 22.6$  und 25.2. Für die Methylgruppen der drei *tert*-Butylsubstituenten findet man dagegen jeweils ein einziges, scharfes Signal. Erhitzt man eine Probe von **1** in Pentadeuterionitrobenzol oder [D<sub>18</sub>]Cyclosilan (1,1,3,3,5,5-Hexakis(tri-

\* Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. F. Fleischer, Dr. H.-O. Kalinowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen  
Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität-Gesamthochschule Essen

deuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan), so verbreitern sich die zuvor getrennten Dubletts der Methylgruppen des Isopropylsubstituenten. Bei 181 °C (Nitrobenzol) und 190 °C (Cyclosilan) ist der Koaleszenzpunkt erreicht. Aus der Koaleszenztemperatur und der Verschiebungsdifferenz der bei Raumtemperatur getrennten Signale läßt sich für den zugrundeliegenden dynamischen Prozeß eine Aktivierungsbarriere von  $\Delta G^\ddagger = 91.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  abschätzen.

Es liegt zunächst nahe, das Auftreten von zwei Signalen für die Methylgruppen bei Raumtemperatur auf eine gehin-derte Rotation des Isopropylsubstituenten zurückzuführen. Ein solches Verhalten ist für den Fall der Drehung um C-C-Bindungen wohl bekannt<sup>[6]</sup>. So nimmt es nicht wunder, daß z. B. in den Addukten **4**, **5** und **6** von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien<sup>[7]</sup> an Acetylendicarbonsäureester, Malein- bzw. Citraconsäureanhydrid die am  $\text{sp}^3$ -C-Atom stehenden *tert*-Butylgruppen beim Abkühlen drei getrennte <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Methylgruppen ergeben. Neu ist, daß eine sterische Hinderung – wie sich anhand der Tieftemperatur-Spektren von **4**–**6** belegen läßt – auch für die Rotation um die beträchtlich längere (5: 188 pm) C-Si-Bindung zu beobachten ist. Die Koaleszenztemperaturen für die C-Si-Rotation betragen – 80 °C (**4**), – 93 °C (**5**) und – 23 °C (**6**). Die entsprechenden, für **4**–**6** ermittelten freien Aktivierungsenthalpien liegen bei 35.3 (**4**) 32.5 (**5**) und 50.2 (**6**)  $\text{kJ mol}^{-1}$ <sup>[8]</sup>.



Vor diesem Hintergrund wäre es nur konsequent anzunehmen, daß der aromatische Ring in **1** planar ist und die Substituenten bevorzugt eine Konfiguration einnehmen, in der die  $C_s$ -Symmetrie des Gesamtmoleküls aufgehoben ist. Allerdings sollte dann auch das Signal der zur Isopropylgruppe benachbarten *tert*-Butylgruppe verbreitert sein. Wir ziehen daher eine andere Erklärung vor: Infolge der Anhäufung der vier voluminösen Gruppen liegt der Sechsring in twist-Konformation vor (die C4-C5-Achse kreuzt die N1-N2-Achse). Aufgrund der dadurch verursachten Symmetrierniedrigung des Rings sind die beiden Methylgruppen des Isopropylrests diastereotop und erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum getrennt. Dies sollte auch für höhere Temperaturen gelten. Wenn trotzdem eine Koaleszenz auftritt, so muß diese dadurch zustande kommen, daß der Ring samt den Substituenten beim Erwärmen invertiert, und zwar oberhalb 180 °C auf der NMR-Zeitskala schnell. Dadurch erscheint das Aren im zeitlichen Mittel planar und achiral.

Folgende zusätzliche Befunde stützen diese Hypothese: Während sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** bei der Zugabe von racemischem Pirke-Reagens [1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol **7**] nicht ändert, spalten bei Addition von optisch aktivem (S)-(+)-**7** alle Signale nochmals auf; d. h. **1** ist chiral. Dieselbe Beobachtung macht man auch beim Tetra-*tert*-butylpyridazin **2**<sup>[3]</sup> (in Gegenwart von (S)-(+)-**7** erscheinen beide <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *tert*-Butylgruppen verdoppelt) und beim Tetra-*tert*-butylphthalsäuredimethylester **3**<sup>[9]</sup> (eines der beiden Signale der *tert*-Butylgruppen spaltet auf, bei den Ester-Methylgruppen ist eine Signalverbreiterung zu erkennen).

Die Art und das Ausmaß der Verzerrung von **1** sind der Röntgenstrukturanalyse – unseres Wissens der ersten eines alkylsubstituierten Pyridazins – zu entnehmen (Abb. 1). Es liegt eine Konformation vor, in der die Ebenen aus den Atomlagen N1, N2, C3, C4 und C4, C5, C6, N1 einen Winkel von 24.6° bilden<sup>[10]</sup>. Ähnlich wie beim Tetra-*tert*-bu-

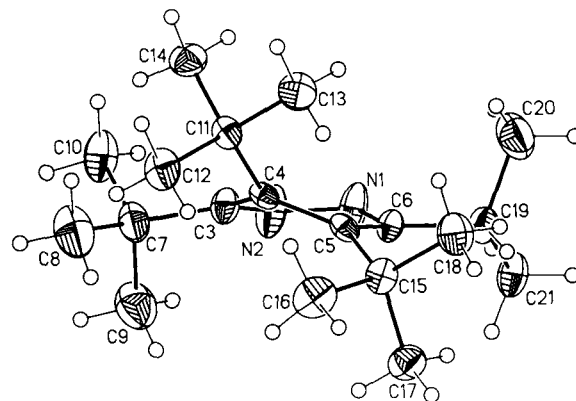


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Seitenansicht). Wichtige Abstände [Å]: N1-N2 1.334(6), N1-C6 1.333(5), N2-C3 1.332(5), C3-C4 1.449(6), C4-C5 1.402(6), C5-C6 1.426(5), C3-C7 1.533(7), C4-C11 1.572(6), C5-C15 1.562(6), C6-C19 1.519(6)<sup>[11]</sup>.

tylcyclopentadienon<sup>[1, 2]</sup> sind die Ring-C-Atome nahezu planar umgeben, die Winkelsumme beträgt an C3, C4, C5 und C6 359.6, 358.2, 359.4 bzw. 358.9°. Es ist demnach leichter, das Ringsystem zu deformieren als die Ring-C-Atome aus einer planaren Umgebung zu bringen. Die intramolekularen H...H-Kontakte zwischen den *tert*-Butylgruppen und der Isopropylgruppe liegen zwischen 1.75 und 2.16 Å. Eine zusätzliche Verzerrung wird besonders an den Atomen C7 und C19 beobachtet; die Winkel C7-C3-N2 und C7-C3-C4 betragen 109.6 bzw. 129.7°, die Winkel C19-C6-N1 und C19-C6-C5 110.0 bzw. 127.4°.

Eingegangen am 26. Juni 1991 [Z 4748]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 136445-37-9; **4**, 136445-38-0; **5**, 136445-39-1; **6**, 136445-40-4.

- [1] Übersicht: G. Maier, H. Rang, D. Born, in G. A. Olah (Hrsg): *Cage Hydrocarbons*, Wiley, New York 1990, S. 219–259.
- [2] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309–332.
- [3] G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 57.
- [4] Analog zu der Reaktion des Salzes mit lithiertem *tert*-Butyldiazomethan: G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845.
- [5] Vollständige NMR-Daten von **1**: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 3.56$  (sept,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.55 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.48 (s, 9 H, *t*Bu), 1.45 (s, 9 H, *t*Bu), 1.37 (s, 9 H, *t*Bu); 1.26 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta = 163.5$  (C3), 161.5 (C6), 149.9/149.8 (C4/C5), 41.4/40.2/39.2 (CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 34.9/33.8/32.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.2/22.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).
- [6] M. Oki, *Angew. Chem.* 88 (1976) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 87; *Methods in Stereochemical Analysis* 4, Verlag Chemie, Weinheim 1985.
- [7] G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1050.
- [8] D. Born, *Dissertation*, Universität Gießen 1989.
- [9] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022.
- [10] Bootförmig deformierte Arene treten bereits beim Vorliegen eines vic-Tri-*tert*-butyl-Substitutionsmusters auf: G. Maas, J. Fink, H. Wingert, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 819. – Dasselbe gilt für 1,3,5-Tris(dialkyl-

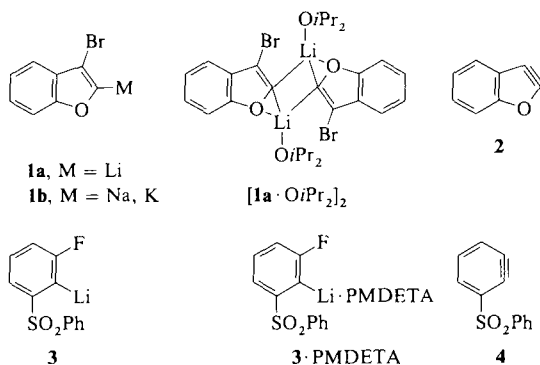
amino)-2,4,6-trinitrobenzole: J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5940.

- [11] Strukturbestimmung von **1**: Kristallgröße  $0.38 \times 0.27 \times 0.18 \text{ mm}^3$ , vermessene bei 110 K auf einem R3m/V Nicolet-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Monoklin,  $a = 12.127(2)$ ,  $b = 9.547(3)$ ,  $c = 16.085(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.97(2)^\circ$ ,  $V = 1860.3(7) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.037 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ , 3193 unabhängige Intensitäten, davon 2091 beobachtet ( $F_o \geq 4\sigma(F)$ ), 196 Parameter bei der Verfeinerung mit Wasserstoffatomen in fixierten Positionen mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren. Die anisotropen Versetzungsfaktoren, besonders von N1 und C4, lassen auf Fehlernordnungen schließen, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten.  $R = 0.088$ ,  $R_w = 0.090$ ,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 0.00068 F_o^2)$ , maximale Restelektroendichte  $0.77 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320273, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### [3-Brom-2-lithiobenzofuran-Diisopropylether]<sub>2</sub> und 3-Fluor-2-lithio-1-phenylsulfonylbenzol-Pentamethyldiethylentriamin: Kristallstrukturen von Verbindungen mit Lithium und Halogen an benachbarten Kohlenstoffatomen\*\*

Von Ferdinand Bosold, Peter Zulauf, Michael Marsch, Klaus Harms, John Lohrenz und Gernot Boche\*

Die Abspaltung eines Metallhalogenids MX ( $M = \text{Li, Na, K, MgX}$  etc.;  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) von benachbarten  $\text{sp}^3$ - oder  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen („ $\beta$ -Eliminierung“) ist eine Standardreaktion zur Herstellung von (Cyclo)Olefinen und (Cyclo)Acetylenen. Ähnliches gilt für die Erzeugung von Arinen (Dehydroarenen)<sup>[1]</sup> und Hetarinen<sup>[2]</sup>. Erwartungsgemäß korreliert die Stabilität der metallorganischen Verbindung mit  $\alpha$ -ständigem Halogenatom mit der Instabilität der entsprechenden ungesättigten Verbindung, so etwa beim Übergang von Sechsring- zu Fünfringverbindungen mit einer „Dreifach“-Bindung<sup>[1–3]</sup>. Es ist historisch von Interesse, daß 2,3-Dehydrobenzofuran **2** als erstes (Het)Arin überhaupt bereits 1902 von Stoermer und Kahlert postuliert worden ist, wobei es aus 3-Brom-2-natrio/kaliobenzofuran **1b** entstanden sein soll<sup>[4]</sup>. Wittig und Kolb<sup>[5]</sup> beobachteten dagegen, daß 3-Brom-2-lithiobenzofuran **1a** – wie andere Fünfringverbindungen dieses Strukturtyps auch<sup>[6–9]</sup> – bei 20 °C stabil ist. Daß sich **2** bei Umsetzungen von **1a, b** bei



[\*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dipl.-Chem. P. Zulauf, M. Marsch, Dr. K. Harms, Dipl.-Chem. J. Lohrenz  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 260 und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

höherer Temperatur abfangen läßt<sup>[4, 5]</sup>, ist inzwischen wohl auszuschließen<sup>[2]</sup>.

Geradezu Legion sind dagegen die erfolgreichen Versuche zur Herstellung von Dehydrobenzol und substituierten Dehydrobenzolen aus den entsprechenden  $\alpha$ -Halogen-substituierten metallorganischen Benzolderivaten. So zerfällt 1-Fluor-2-lithiobenzol bei  $-60^\circ\text{C}$  in LiF und Dehydrobenzol<sup>[11]</sup>. Einen bemerkenswerten Substituenteneffekt beobachtet man bei 3-Fluor-2-lithio-1-phenylsulfonylbenzol **3**, das erst beim Erwärmen auf  $+60^\circ\text{C}$  LiF abspaltet und das Phenylsulfonyl-substituierte Dehydrobenzol **4** ergibt<sup>[1, 10]</sup>.

Im folgenden berichten wir über die Kristallstrukturen von **1a**, das aus Diisopropylether als  $[\mathbf{1a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  auskristallisiert, und **3**·PMDETA (Abb. 1 bzw. 2).

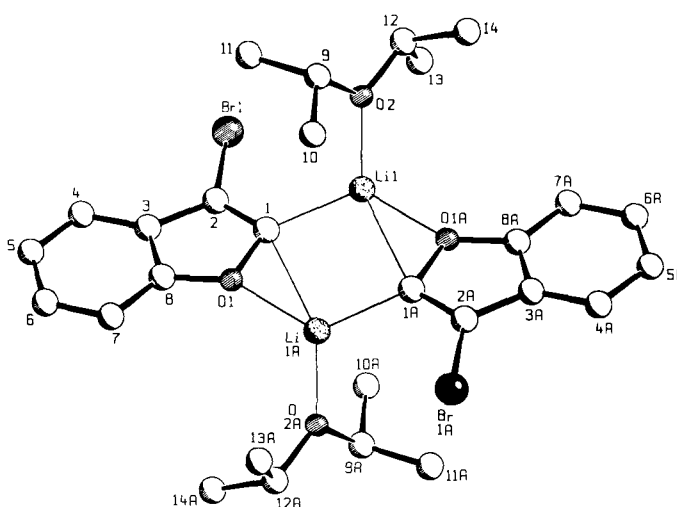


Abb. 1. Struktur von  $[\mathbf{1a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  im Kristall [11, 13]. Einige wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel  $^\circ$ : Li1A–O1 195.4(6), O1–C1 147.0(4), C1–C2 134.9(4), C2–Br1 189.3(3), C1–Li1 212.2(7), C1–Li1A 250.2(6), Li1–O2 194.7(6), O1–C8 137.5(4), C2–C3 144.4(5), C3–C8 139.4(4), Li1–Br1 386.7(6), Li1A–Br1 533.3(6), C8–O1–C1 109.6, O1–C1–C2 102.9(3), C1–C2–C3 113.9(3), C1–C2–Br1 124.2(3), Li1–C1–C2 130.3(3), C1–O1–Li1A 92.8(2), O1–C1–Li1A 51.3(2), Li1–C1–C2–Br1 28.9(5), Li1A–C1–C2–Br1  $-151.5(4)$ , O1–C1–C2–Br1  $-179.5(2)$ , C2–C1–O1–Li1A 162.4(3).

Wie Abbildung 1 zeigt, liegt  $[\mathbf{1a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  als *trans*-Dimer vor, dessen anionische C-Atome durch Lithium überbrückt sind. Dabei ist C1–Li1 mit 212.2(7) pm deutlich kürzer als Li1–C1A mit 250.2(6) pm. Die bevorzugte Tetrakoordination der Li-Atome wird durch je eine Bindung an das Sauerstoffatom des Diisopropylethers (Li1–O2 194.7(6) pm) sowie das Sauerstoffatom des Brombenzofuran-yl-Anions (Li1–O1A 195.4(6) pm) erreicht. Diese intramolekulare O–C-Verbrückung durch Li wird auch in  $[\mathbf{2}\text{-Lithiobenzofuran} \cdot \text{TMEDA}]_2$  gefunden, dort an einem der beiden Anionen, wobei das verbrückende Li pentakoordiniert ist<sup>[18, 19]</sup>. Die beiden Brombenzofuran-yl-Anionen von  $[\mathbf{1a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  liegen in derselben Ebene; die Achse Li1–Li1A ist in einem Winkel von  $62.7^\circ$  aus dieser Ebene herausgedreht. Die C1–O1-Bindung ist mit 147.0(4) pm vergleichsweise lang – O1–C8 beträgt 137.5(4) pm<sup>[20]</sup>, was der Situation bei  $[\mathbf{2}\text{-Lithiobenzofuran} \cdot \text{TMEDA}]_2$  (145.3 pm)<sup>[18]</sup> und unseren Beobachtungen bei zwei anderen  $\alpha$ -Sauerstoff-substituierten Organolithiumverbindungen entspricht<sup>[21]</sup>. Eine Verlängerung dieser Bindung wie auch die Überbrückung von O1 und anionischem C1-Atom durch Li steht in Einklang mit Modellrechnungen an  $\text{LiCH}_2\text{OH}$ <sup>[22]</sup>.