

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  $0.38 \times 0.27 \times 0.18$  mm<sup>3</sup>, vermessen bei 110 K auf einem R 3m/V Nicolet-Vierkreisdiffraktometer mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Monoklin,  $a = 12.127(2)$ ,  $b = 9.547(3)$ ,  $c = 16.085(4)$  Å,  $\beta = 92.97(2)$ °,  $V = 1860.3(7)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.037$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.05$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max.}} = 50$ °, 3193 unabhängige Intensitäten, davon 2091 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), 196 Parameter bei der Verfeinerung mit Wasserstoffatomen in fixierten Positionen mit gruppenweisen gleichen isotropen Versetzungs faktoren. Die anisotropen Versetzungs faktoren, besonders von N 1 und C 4, lassen auf Fehl-ordnungen schließen, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten.  $R = 0.088$ ,  $R_w = 0.090$ ,  $w^{-1} = (e^2(F_0) + 0.00068 F_0^2)$ , maximale Restelektronendichte 0.77 e Å<sup>-3</sup>. 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.

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  $-60$ °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  $+60$ °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  $[1a \cdot OiPr_2]_2$  auskristallisiert, und **3 · PMDETA** (Abb. 1 bzw. 2).

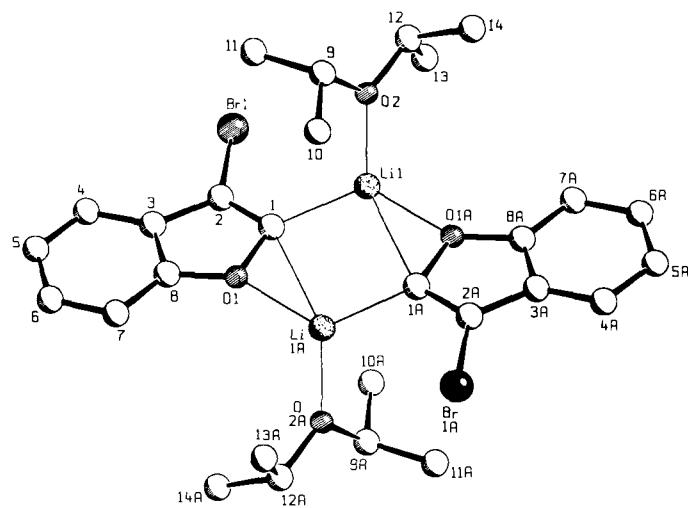
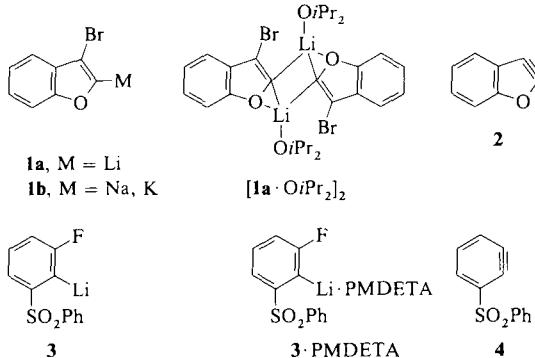


Abb. 1. Struktur von  $[1a \cdot OiPr_2]_2$  im Kristall [11, 13]. Einige wichtige Bindungsängen [pm] und Winkel [°]: Li1-A-O1 195.4(6), O1-C1 147.0(4), C1-C2 134.9(4), C2-Br1 189.3(3), C1-Li1 212.2(7), C1-Li1A 250.2(6), Li1-O2 194.7(6), O1-C8 137.5(4), C2-C3 144.4(5), C3-C8 139.4(4), Li1-Br1 386.7(6), Li1-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  $\sim$  151.5(4), O1-C1-C2-Br1  $\sim$  179.5(2), C2-C1-O1-Li1A 162.4(3).

## [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 = Li, Na, K, MgX etc.; X = F, Cl, Br, I) von benachbarten  $sp^3$ - oder  $sp^2$ -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 Heterarinen<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.

Wie Abbildung 1 zeigt, liegt  $[1a \cdot OiPr_2]_2$  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 Brombenzofuranyl-Anions (Li1-O1A 195.4(6) pm) erreicht. Diese *intramolekulare* O-C-Verbrückung durch Li wird auch in [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]<sub>2</sub> gefunden, dort an *einem* der beiden Anionen, wobei das verbrückende Li pentakoordiniert ist<sup>[18, 19]</sup>. Die beiden Brombenzofuranyl-Anionen von  $[1a \cdot OiPr_2]_2$  liegen in derselben Ebene; die Achse Li1-Li1A ist in einem Winkel von 62.7° 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 [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]<sub>2</sub> (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 LiCH<sub>2</sub>OH<sup>[22]</sup>.

Die Stabilität von  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  gegenüber einer  $\beta$ -Eliminierung von LiBr (wie auch die Stabilität von anderen lithiier-ten Fünfringverbindungen mit  $\alpha$ -Halogenatomen<sup>[1, 2, 6–9]) läßt erwarten, daß die Eliminierung strukturell noch nicht vorgebildet ist, was auch zutrifft. So entspricht die Bindungs-länge C2-Br1 mit 189.3(3) pm in etwa dem im nicht lithiier-ten 4-Brom-2-formylfuran gefundenen C-Br-Abstand (189.9 und 190.3 pm)<sup>[23, 24]</sup>. Außerdem ist noch keine Annäherung von Li an Br erkennbar, was man den Winkeln Br1-C2-C1 124.2(3) $^\circ$  und C2-C1-Li1 130.3(3) $^\circ$  sowie den Abständen Li1-Br1 386.7(6) pm und Li1A-Br1 533.3(6) pm entnehmen kann. Li1(Li1A) ist aus der Ebene Br1-C2-C1 herausgedreht, wie der Torsionswinkel Li1(Li1A)-C1-C2-Br1 von 28.9(5) (–151.5(4)) $^\circ$  zeigt.</sup>

Daß sich eine leichtere MX-Abspaltung auch struk-tuell bemerkbar macht, zeigt die Kristallstruktur von **3** · PMDETA (Abb. 2).

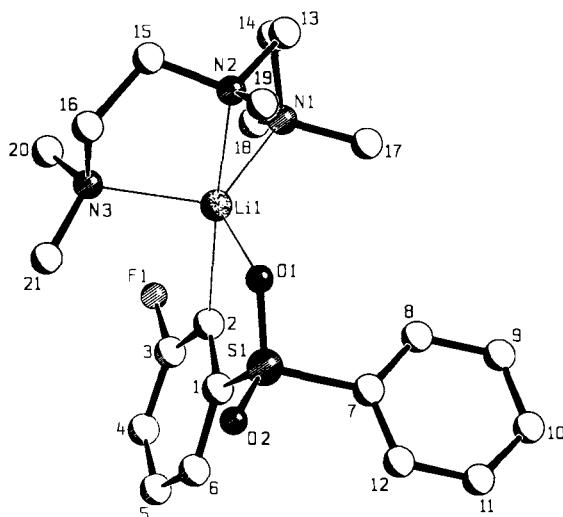


Abb. 2. Struktur von **3** · PMDETA im Kristall [25, 26]. Einige wichtige Bin-dungslängen [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Li1-N1 227.8(7), N2-Li1 228.6(8), N3-Li1 219.4(8), C1-C2 139.5(5), C2-C3 138.2(6), C3-C4 136.7(6), C4-C5 137.0(6), C5-C6 138.9(6), C1-C6 138.5(6), C1-S1 177.0(4), C7-S1 176.5(4), S1-O1 145.0(3), S1-O2 144.2(3), Li1-O1 217.0(8), C2-Li1 225.8(8), C3-F1 138.9(5), Li1-F1 367.2(7), F1-C3-C2 117.9(4), C3-C2-Li1 133.8(4), S1-C1-C2 116.3(3); F1-C3-C4-C5 – 179.3(4), Li1-C2-C3-F1 25.7(6), C2-C1-S1-O1 149.7(3).

**3** · PMDETA liegt als Monomer vor. Das Li1-Atom weist neben den drei Kontakten zu den N-Atomen des Aminligan-den noch Kontakte zum anionischen C2 (Li1-C2 225.8(8) pm) und zu O1 der Sulfonylgruppe auf (O1-Li1 217.0(8) pm). Li1 ist aus der Ebene von C1 bis C6 und F1 herausgedreht: Li1-C2-C3-F1 25.7(6) $^\circ$ . Eine Fünfringstruktur, wie sie von C2-C1-S1-O1-Li1 gebildet wird, haben wir auch bei anderer Gelegenheit gefunden<sup>[28a]</sup>. Auf diese Kom-plexierung von Lithium durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe ist es zurückzuführen, daß die LiF-Abspaltung in **3** erst bei +60°C stattfindet<sup>[1, 28b]</sup>. Trotz des sehr großen Li1-F1-Abstandes von 367.2(7) pm ist der C3-F1-Abstand mit 138.9(5) pm gegenüber dem Mittelwert aus 160 C<sub>Aryl</sub>-F-Abständen von 135.4 pm (Cambridge Structural Database) verlängert. Interessanterweise zeigt eine andere  $\alpha$ -Fluor-sub-stituierter metallorganische Verbindung ebenfalls einen ver-längerten C-F-Abstand: in Bis(2-fluorophenyl)triphenylbismut beträgt er 138.2 pm<sup>[29]</sup>. Damit kann man davon ausgehen, daß in der Kristallstruktur von **3** · PMDETA die in Lösung bei **3** beobachtete LiF-Eliminierung zu dem Arin **4** im Sinne des Korrelationsprinzips<sup>[30]</sup> strukturell angedeutet ist – ganz

im Gegensatz zu der bei  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  und **1a** gefundenen Situation.

Eingegangen am 3. Juli,  
ergänzte Fassung am 10. August 1991 [Z 4771]

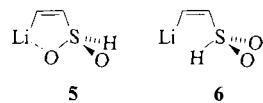
CAS-Registry-Nummern:

1, M = Br, 64150-61-4;  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$ , 136569-63-6; 3 (H statt Li), 40154-94-7; 3 · PMDETA, 136569-64-7.

- [1] R. W. Hoffmann: *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim/Academic Press, New York 1967.
- [2] M. G. Reinecke, *Tetrahedron* 38 (1982) 427.
- [3] a) Berechnungen von (Het)Ariinen: L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Under-wood, W.-K. Li, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 75; b) MNDO-Rechnungen an Fünf- und Sechsringverbindungen führten zu folgenden Dehydrie-rungsenergien [kcal mol<sup>-1</sup>]: Benzol 118.0, Cyclopentadien 148.7, Cyclo-pentadienyl-Anion 150.3, Furan 166.4.
- [4] R. Stoermer, B. Kahlert, *Chem. Ber.* 35 (1902) 1633: „Die Nichtauffind-barkeit der Acetylenverbindung (2), auf deren Isolierung wir viel Mühe verwendet haben, hat ihren Grund offenbar in der großen Instabilität infolge sehr starker Spannungen innerhalb des Moleküls. Vielleicht ist der stets beobachtbare, sonderbare, etwas zum Husten reizende Geruch des Reaktionsgemisches beim Öffnen des Autoklaven auf die Anwesenheit geringer Reste davon zurückzuführen“.
- [5] G. Wittig, G. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe Lit. [1], S. 291; siehe auch G. Wittig, M. Rings, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 719 (1968) 127; E. A. Karakhanov, S. K. Shapirova, M. I. Rozhkova, E. A. Vikorova, *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)* 14 (1978) 15.
- [6] 1-Brom-2-cyclopent-1-ynyllithium sowie andere Cyclopent(adi)ene dieser Art: siehe Lit. [1] sowie G. Wittig, H. Heyn, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1609; G. Wittig, J. Weinlich, E. R. Wilson, *ibid.* 98 (1965) 458; K. Rasheed, *Tetrahe-dron* 22 (1966) 2957.
- [7] 2-Chlor-3-bicyclo[2.1.1]hept-2-enyllithium: P. G. Gassman, J. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6864.
- [8] 2-Chlor(brom)-3-bicyclo[2.2.1]heptadienyllithium: J. W. Kenndorf, *Dissertation*, Universität München, 1990. Ich danke Herrn Professor Dr. G. Szeimies für die Überlassung dieser Arbeit; siehe auch J. Kenndorf, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6117.
- [9] 1-Chlor-5-tetracyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>0<sup>4,6</sup>]heptyllithium spaltet erst bei Raum-temperatur LiCl zu 1,5-Dehydroquadricyclan ab [8].
- [10] a) W. E. Truce, M. F. Amos, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3013; b) K. Grohmann, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1965.
- [11] Herstellung von  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$ : 250 mg (0.91 mmol) 2,3-Dibrombenzo-furan wurden in 3 mL Diisopropylether gelöst und bei –78°C mit 0.6 mL (0.96 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel von der ausgefallenen Li-Verbindung entfernt, der Feststoff zweimal mit 1 mL Hexan gewaschen und in 9 mL Diisopro-pylether bei 50°C gelöst. Nach 24 h bei 4°C hatten sich für die Röntgen-strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  gebildet. <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 293 K):  $\delta$  = 7.19 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 7.18 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H), 6.95 (t,  $J$  = 7 Hz, 1H), 6.86 (t,  $J$  = 7 Hz, 1H; H5-H8), 3.69 (sept,  $J$  = 7 Hz, 2H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.07 (d,  $J$  = 7 Hz, 12H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 173 K):  $\delta$  = 218.4 (q,  $J$  = <sup>13</sup>C, <sup>7</sup>Li) = 40 Hz; C2), 160.5 (C9), 130.4 (C4), 111.6 (C3), 120.4, 119.6, 116.2, 109.9 (C5-C8), 67.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). Das Quartett der <sup>13</sup>C-Li-Kopplung zeigt, daß nur noch eine C-Li-Bindung vorliegt, wenn man  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  auflöst und bei 173 K NMR-spektroskopisch untersucht. Wir wissen noch nicht, welche C1-Li-Bindung gebrochen wird oder ob ein Dimer oder ein Monomer vorliegt [12]. Anmerkung bei der Korrektur (24. September 1991): Eine kryoskopische Bestimmung des Aggregations-grades von  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$  in THF bei –108°C ergab das Vorliegen von monomeren [F. Haller, Universität Marburg 1991].
- [12] Zum Vergleich: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3-Brombenzofuran ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 173 K),  $\delta$  = 155.1 (C9), 144.7 (C2), 127.6 (C4), 126.5, 124.5, 120.2, 112.6 (C5-C8), 98.5 (C3).
- [13] Kristallstrukturdaten von  $[1\mathbf{a} \cdot \text{O}i\text{Pr}_2]_2$ :  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrLiO}_2$ ,  $M$  = 305.14; kri-stallisiert triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a$  = 8.200(4),  $b$  = 8.916(5),  $c$  = 11.315(4) Å,  $\alpha$  = 72.87(3),  $\beta$  = 69.01(3),  $\gamma$  = 74.97(4),  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.394 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 2.788 mm<sup>-1</sup>. 2761 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $T$  = 179°K) gemessen, von denen 2563 unabhängig waren ( $R_{\text{int.}}$  = 0.0194) und 2271 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  als beobachtet angesehen wurden. Empirische Ab-sorptionskorrektur. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus), Verfeinerung (SHELXTL Plus) zu  $R$  = 0.0314,  $wR$  = 0.0322,  $w$  = 1/  $\sigma^2(F_o)$ . Nichtwasserstoffatome anisotrop, Lage der Wasserstoffatome be-stimmt und in Gruppen mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert. 221 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer MicroVAX II durchgeführt [14–17].
- [14] SHELXTL PLUS Software, Siemens.
- [15] A. L. Spek: *Platon 88. Program for Geometrical Analysis of Crystal Struc-tures*, Utrecht 1988.
- [16] E. Keller: *SCHAKAL-88B. A Fortran Program for the Graphic Repre-sentation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.

- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320276, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] S. Harder, J. Beersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* 8 (1989) 1688.
- [19] Aus Modellrechnungen zur *intramolekularen* Solvatisierung in monomeren 2-Furanylolithium schloß Harder, daß die O-C-Verbrückung durch Li stark überschätzt und durch Solvensmoleküle (drei OH<sub>2</sub> an Li) aufgehoben wird; ich bedanke mich bei Herrn Dr. S. Harder für die Übersendung der *Dissertation*, Universität Utrecht 1990. Dieses Ergebnis ist mit den Kristallstrukturen von [1a · OiPr<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]<sub>2</sub> [18] somit nicht direkt vergleichbar, da im berechneten Monomer Li in der Ebene des Furaringes liegt, während in den kristallinen Dimeren die Li-Atome oberhalb bzw. unterhalb der Benzofuranringebenen liegen (S. Harder, persönliche Mitteilung, 7. September 91).
- [20] Die Mittelwerte der O1-C1 (O1-C8) entsprechenden Bindungslängen in 2-Benzofuranen betragen 138.5 (137.1) pm (Cambridge Structural Database).
- [21] M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* 103 (1991) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 321.
- [22] T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 579; P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [23] C. Riche, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 756.
- [24] Mittelwerte C-Br aus 1121 Bromarenen: 189.7 pm (Cambridge Structural Database).
- [25] Herstellung von 3 · PMDETA: 150 mg (0.63 mmol) 3-(Fluorophenyl)phenylsulfon wurden in 0.5 mL Tetrahydrofuran gelöst, bei -75 °C mit 0.4 mL (0.64 mmol) einer 1.6 M nBuLi-Lösung in Hexan deprotoniert und sofort mit 0.2 nL PMDETA versetzt. Nach 30 min wurde auf 20 °C erwärmt und 1 mL Hexan hinzugegeben. Nach 6 h bei 0 °C erhielt man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, 258 K) δ = 7.92 (d, <sup>1</sup>J = 7 Hz, 2H), 7.50 (m, 3H), 7.34 (dd, <sup>1</sup>J(H, H) = 7 Hz, <sup>1</sup>J(H, <sup>19</sup>F) = 2.6 Hz), 6.98 (dt, <sup>1</sup>J(H, <sup>19</sup>F) = 7 Hz, <sup>1</sup>J(H, <sup>19</sup>F) = 7 Hz), 6.72 (d, <sup>1</sup>J = 7 Hz, 1H), 2.53 (s, 4H; CH<sub>2</sub>-PMDETA), 2.52 (s, 4H; CH<sub>2</sub>-PMDETA), 2.44 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-PMDETA), 2.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>-PMDETA); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]THF, 253 K) δ = 176.2 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 133.3 Hz; C2), 172.2 (d, <sup>1</sup>J(C,F) = 217.5 Hz; C3), 153.9 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 39.0 Hz; C1), 145.0 (C7), 132.6 (C10), 129.4 (C9-C11), 128.0 (C8-C12), 126.2 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 5.0 Hz; C5), 122.4 (d, <sup>4</sup>J(C,F) = 3.8 Hz; C6), 114.2 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 42.7 Hz; C4), 57.7, 55.1, 46.1, 44.4 (PMDETA). Zum Vergleich: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3-(Fluorophenyl)phenylsulfon: ([D<sub>6</sub>]THF, 253 K): δ = 163.2 (d, <sup>1</sup>J(C,F) = 250.3 Hz; C3), 145.2 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 6.3 Hz; C1), 142.3 (C7), 134.4 (C10), 132.5 (d, <sup>3</sup>J(C,F) = 7.8 Hz; C5), 130.3 (C9-C11), 128.6 (C8-C12), 124.6 (d, <sup>4</sup>J(C,F) = 3.4 Hz; C6), 121.2 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 21.4 Hz; C4), 115.5 (d, <sup>2</sup>J(C,F) = 23.9 Hz, C2). Auf den Unterschied der <sup>2</sup>J(C2,F)-Kopplung im „Anion“ 3 · PMDETA (133.3 Hz) und in der Neutralverbindung 3-(Fluorophenyl)phenylsulfon (23.9 Hz) sei besonders hingewiesen. Harder hatte in seiner Dissertation [19] an einigen anderen fluorierten Verbindungsparänen dieses Phänomen 1990 erstmals beschrieben und mit einer „Throughspace“-Wechselwirkung von Fluor zum freien Elektronenpaar der C-Li-Bindung erklärt. Verwandte Kopplungen wurden von F. B. Mallory, C. W. Mallory und W. M. Ricker (*J. Org. Chem.* 50 (1985) 457) auf analoge Weise erklärt. Auch die <sup>3</sup>J(C1,F)-Kopplung ist im „Anion“ deutlich größer (39.0 Hz) als in der Neutralverbindung (6.3 Hz); nicht ganz so groß ist der Unterschied bei den <sup>2</sup>J(C4,F)-Kopplungen: „Anion“: 42.7 Hz; Neutralverbindung: 21.4 Hz. Die C2-Li-Kopplung ließ sich im Temperaturbereich 198–253 K nicht auflösen, was auch Harder bei 2-Fluorophenyllithium bei tiefen Temperaturen gefunden hatte [19].
- [26] Kristallographische Daten für 3 · PMDETA: C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>FLi<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, *M* = 415.5, monoklin, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*, *a* = 889.4(3), *b* = 1997.2(2), *c* = 1304.6(4) pm,  $\beta$  = 101.34(1) $^\circ$ , *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 2.125 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) = 14.62 cm<sup>-1</sup>. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (CuK<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda$  = 1.54184 Å, Graphitmonochromator, *T* = 190 K), 3137 gemessene Reflexe, davon 2807 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.0667), 2579 mit *F* > 4σ(*F*) wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, *R* = 0.0636, *wR* = 0.0693 (*w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*)), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren [15, 16]. Die Meßdaten wurden empirisch mit dem Programm DIFABS [27] korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320305, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [28] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1287. Dort findet man ausführliche Literatur zum stark dirigierenden Effekt von RSO<sub>2</sub>-Gruppen und zum „complex induced proximity effect“; b) der Energieunterschied

zwischen der Konformation 5, die das globale Minimum ist, und der von 6 ( $\Delta E$  = 38.7 kcal mol<sup>-1</sup>; 3-21G\*) liefert einen Hinweis auf die „Stabilisierung“ von Li durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe in [1a · OiPr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.



- [29] A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 213.

- [30] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153, zit. Lit.

## Synthetische Siderophore vom Tetrazolylolen-Typ: Eisen(III)-Komplexe und dreidimensionale Eisen(II)-Koordinationspolymere \*\*

Von Rolf W. Saalfrank\*, Claus-Jürgen Lurz, Klaus Schobert, Oliver Struck, Eckhard Bill und Alfred X. Trautwein\*

Professor Hiroshi Taniguchi zum 60. Geburtstag gewidmet

Natürliche und synthetische Siderophore (Eisenträger) enthalten vorwiegend zweizähnige Brenzcatechinato- oder Hydroxamato-Liganden und sind wegen ihrer hohen Affinität gegenüber dreiwertigen Metall-Ionen, besonders gegenüber Eisen(III)-Ionen, von großem Interesse<sup>[1–8]</sup>. Auch die von uns zunächst unter völlig anderer Zielsetzung dargestellten (*E*)-2-(1-Alkyl/Aryl-4,5-dihydro-1*H*-tetrazol-5-yliden)-2-cyanessigsäuremethylester **1a–c**<sup>[9]</sup> schienen uns als Siderophore geeignet. Bei der Umsetzung von **1a–c** in Ether mit wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösungen tritt schlagartig eine tiefblaue Färbung der Etherphasen auf, aus der sich nach Zusatz von *n*-Hexan **2a–c** in Form tiefflauer Mikrokristalle abscheiden. Fängt man die dabei entstandene Salzsäure durch Zusatz von Triethylamin ab, so lassen sich Ausbeuten zwischen 84 und 89% erzielen<sup>[10]</sup>.

Analog erhält man aus den 1-(1-Alkyl/Aryl-1*H*-tetrazol-5-yl)-2-alkanonen **1d–f**<sup>[12]</sup> die korrespondierenden Eisen(III)-Komplexe **2d–f** (Ausbeuten: 60 bis 90%)<sup>[10]</sup>. Aufgrund der elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten handelt es sich bei **2a–f** um einkernige Eisen(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung FeL<sub>3</sub> (HL = **1a–f**). Bei der Umsetzung von **1a** mit Aluminiumtrichlorid entsteht der korrespondierende Aluminium-Komplex **3a**<sup>[10]</sup>.

Die Mößbauer-Spektren von Pulverproben der Komplexe **2a–b** zeigen bei 298 K relativ schlecht aufgelöste Quadrupolddoublets mit Quadrupolaufspaltungen  $\Delta E_Q \approx 0.5$  mms<sup>-1</sup> und Isomerieverschiebungen  $\delta \approx 0.45$  mms<sup>-1</sup> (nicht gezeigt). Die Werte der Isomerieverschiebungen deuten auf High-Spin-Eisen(III) (*S* = 5/2) in quasioctaedrischer Umgebung hin<sup>[13]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. C.-J. Lurz.

Dipl.-Chem. K. Schobert, O. Struck

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Prof. Dr. A. X. Trautwein [\*], Dr. E. Bill

Institut für Physik der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, W-2400 Lübeck 1

[+] EPR-Spektren, Mößbauer-Spektren

[\*\*] Siderophore. 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert und wäre ohne die stimulierenden Diskussionen während eines Forschungsaufenthalts von R. W. S. bei J.-M. Lehn, Straßburg, wohl kaum entstanden. Für die Aufnahme von NMR-Spektren danken wir Dr. M. Moll, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg; für FAB-MS-Spektren Dr. A. van Dorsselaer, Institut de Chimie de l'Université Strasbourg.