

Die Stabilität von $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$ gegenüber einer β -Eliminierung von LiBr (wie auch die Stabilität von anderen lithiierten Fünfringverbindungen mit α -Halogenatomen^[1, 2, 6–9]) läßt erwarten, daß die Eliminierung strukturell noch nicht vorgebildet ist, was auch zutrifft. So entspricht die Bindungslänge C2–Br1 mit 189.3(3) pm in etwa dem im nicht lithiierten 4-Brom-2-formylfuran gefundenen C–Br-Abstand (189.9 und 190.3 pm)^[23, 24]. Außerdem ist noch keine Annäherung von Li an Br erkennbar, was man den Winkeln Br1–C2–C1 124.2(3)° und C2–C1–Li1 130.3(3)° 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))° zeigt.

Daß sich eine leichtere MX-Abspaltung auch strukturell bemerkbar macht, zeigt die Kristallstruktur von $3 \cdot \text{PMDETA}$ (Abb. 2).

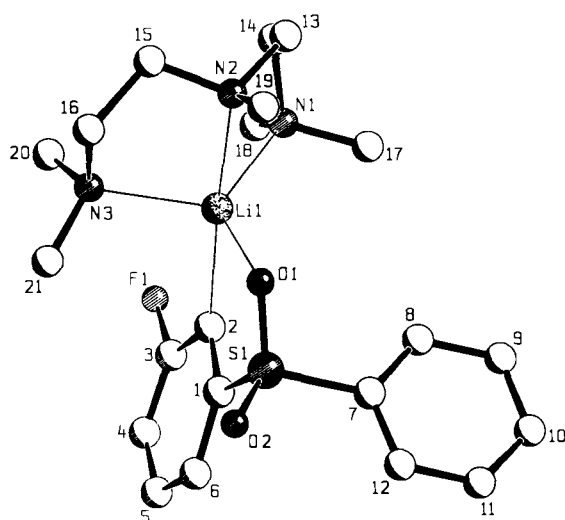


Abb. 2. Struktur von $3 \cdot \text{PMDETA}$ im Kristall [25, 26]. Einige wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Li1–N1 227.8(7), N2–Li1 228.6(8), N3–Li1 219.4(8), C1–C2 139.5(5), C2–C3 138.2(6), C3–C4 136.7(6), C4–C5 137.0(6), C5–C6 138.9(6), C1–C6 138.5(6), C1–S1 177.0(4), C7–S1 176.5(4), S1–O1 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).

$3 \cdot \text{PMDETA}$ liegt als Monomer vor. Das Li1-Atom weist neben den drei Kontakten zu den N-Atomen des Aminliganden 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)°. Eine Fünfringstruktur, wie sie von C2–C1–S1–O1–Li1 gebildet wird, haben wir auch bei anderer Gelegenheit gefunden^[28a]. Auf diese Komplexierung von Lithium durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe ist es zurückzuführen, daß die LiF-Abspaltung in 3 erst bei +60°C stattfindet^[11, 28b]. 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 $C_{\text{aryl}}\text{–F}$ -Abständen von 135.4 pm (Cambridge Structural Database) verlängert. Interessanterweise zeigt eine andere α -Fluor-substituierte metallorganische Verbindung ebenfalls einen verlängerten C–F-Abstand: in Bis(2-fluorphenyl)triphenylbismut beträgt er 138.2 pm^[29]. Damit kann man davon ausgehen, daß in der Kristallstruktur von $3 \cdot \text{PMDETA}$ die in Lösung bei 3 beobachtete LiF-Eliminierung zu dem Arin 4 im Sinne des Korrelationsprinzips^[30] strukturell angedeutet ist – ganz

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

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

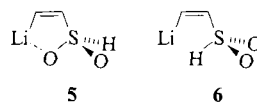
CAS-Registry-Nummern:

1, M = Br, 64150-61-4; $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$, 136569-63-6; 3 (H statt Li), 40154-94-7; $3 \cdot \text{PMDETA}$, 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)Arinen: L. Radom, R. H. Nobes, D. J. Underwood, W.-K. Li, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 75; b) MNDO-Rechnungen an Fünf- und Sechsringverbindungen führten zu folgenden Dehydrierungsenergien [kcalmol⁻¹]: Benzol 118.0, Cyclopentadien 148.7, Cyclopentadienyl-Anion 150.3, Furan 166.4.
- [4] R. Stoermer, B. Kahlert, *Chem. Ber.* 35 (1902) 1633: „Die Nichtauffindbarkeit 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-enyllithium 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, *Tetrahedron* 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^{2,7}.0^{4,6}]heptyllithium spaltet erst bei Raumtemperatur 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 $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$: 250 mg (0.91 mmol) 2,3-Dibrombenzofuran 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 Diisopropylether bei 50°C gelöst. Nach 24 h bei 4°C hatten sich für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$ gebildet. ¹H-NMR ([D₈]THF, 293 K): δ = 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; CH(CH₃)₂); 1.07 (d, *J* = 7 Hz, 12H; CH(CH₃)₂). ¹³C-NMR ([D₈]THF, 173 K): δ = 218.4 (q, *J*(¹³C, ⁷Li) = 40 Hz; C2), 160.5 (C9), 130.4 (C4), 111.6 (C3), 120.4, 119.6, 116.2, 109.9 (C5–C8), 67.4 (CH(CH₃)₂), 22.9 (CH(CH₃)₂). Das Quartett der ¹³C–⁷Li-Kopplung zeigt, daß nur noch eine C–Li-Bindung vorliegt, wenn man $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$ in [D₈]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 Aggregationsgrades von $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$ in THF bei –108°C ergab das Vorliegen von monomeren $1a$ (F. Haller, Universität Marburg 1991).
- [12] Zum Vergleich: ¹³C-NMR-Spektrum von 3-Brombenzofuran ([D₈]THF, 173 K), δ = 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 $[1a \cdot O\text{Pr}_2]_2$: C₁₄H₁₈BrLiO₂, *M* = 305.14; kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, *a* = 8.200(4), *b* = 8.916(5), *c* = 11.315(4) Å, α = 72.87(3), β = 69.01(3), γ = 74.97(4)°, *Z* = 2, ρ_{ver} = 1.394 g cm⁻³, μ = 2.788 mm⁻¹. 2761 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, *T* = 179°K) gemessen, von denen 2563 unabhängig waren (*R*_{int} = 0.0194) und 2271 mit *F*_o > 4 σ (*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Empirische Absorptionskorrektur. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus), Verfeinerung (SHELXTL Plus) zu *R* = 0.0314, *wR* = 0.0322, *w* = 1/ σ^2 (*F*_o). Nichtwasserstoffatome anisotrop, Lage der Wasserstoffatome bestimmt 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 Structures*, Utrecht 1988.
- [16] E. Keller: *SCHAKAL-88B. A Fortran Program for the Graphic Representation 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-Furanylithium schloß Harder, daß die O-C-Verbrückung durch Li stark überschätzt und durch Solvensmoleküle (drei OH₂ 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 · O*i*Pr₂]₂ und [2-Lithiobenzofuran · TMEDA]₂ [18] somit nicht direkt vergleichbar, da im berechneten Monomer Li in der Ebene des Furanringes 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 27 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-(Fluorphenyl)phenylsulfon wurden in 0.5 mL Tetrahydrofuran gelöst, bei -75 °C mit 0.4 mL (0.64 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan deprotoniert und sofort mit 0.2 mL 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. ¹H-NMR ([D₆]THF, 258 K) δ = 7.92 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.50 (m, 3H), 7.34 (dd, *J*(¹H, ¹H) = 7 Hz, *J*(¹H, ¹⁹F) = 2.6 Hz), 6.98 (dt, *J*(¹H, ¹H) = 7 Hz, *J*(¹H, ¹⁹F) = 7 Hz), 6.72 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 2.53 (s, 4H; CH₂-PMDETA), 2.52 (s, 4H; CH₂-PMDETA), 2.44 (s, 3H; CH₃-PMDETA), 2.23 (s, 12H, CH₃-PMDETA); ¹³C-NMR ([D₆]THF, 253 K) δ = 176.2 (d, ²*J*(C,F) = 133.3 Hz; C2), 172.2 (d, ¹*J*(C,F) = 217.5 Hz; C3), 153.9 (d, ²*J*(C,F) = 39.0 Hz; C1), 145.0 (C7), 132.6 (C10), 129.4 (C9-C11), 128.0 (C8-C12), 126.2 (d, ²*J*(C,F) = 5.0 Hz; C5), 122.4 (d, ⁴*J*(C,F) = 3.8 Hz; C6), 114.2 (d, ²*J*(C,F) = 42.7 Hz; C4), 57.7, 55.1, 46.1, 44.4 (PMDETA). Zum Vergleich: ¹³C-NMR-Spektrum von 3-(Fluorphenyl)phenylsulfon: ([D₆]THF, 253 K): δ = 163.2 (d, ¹*J*(C,F) = 250.3 Hz; C3), 145.2 (d, ²*J*(C,F) = 6.3 Hz; C1), 142.3 (C7), 134.4 (C10), 132.5 (d, ²*J*(C,F) = 7.8 Hz; C5), 130.3 (C9-C11), 128.6 (C8-C12), 124.6 (d, ⁴*J*(C,F) = 3.4 Hz; C6), 121.2 (d, ²*J*(C,F) = 21.4 Hz; C4), 115.5 (d, ²*J*(C,F) = 23.9 Hz; C2). Auf den Unterschied der ²*J*(C2,F)-Kopplung im „Anion“ 3 · PMDETA (133.3 Hz) und in der Neutralverbindung 3-(Fluorphenyl)phenylsulfon (23.9 Hz) sei besonders hingewiesen. Harder hatte in seiner Dissertation [19] an einigen anderen fluorierten Verbindungspaaren 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 ³*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 ²*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-Fluorphenyllithium bei tiefen Temperaturen gefunden hatte [19].
- [26] Kristallographische Daten für 3 · PMDETA: C₂₁H₃₁FLiN₃O₂S, *M* = 415.5, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 889.4(3), *b* = 1997.2(2), *c* = 1304.6(4) pm, β = 101.34(1)°, *Z* = 4, *ρ*_{ber.} = 1.215 g cm⁻³, μ(CuKα-Strahlung) = 14.62 cm⁻¹. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (CuKα-Strahlung, λ = 1.54184 Å, Graphitmonochromator, *T* = 190 K); 3137 gemessene Reflexe, davon 2807 unabhängig (*R*_{int} = 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/σ²(*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 RSO₂-Gruppen und zum „complex induced proximity effect“; b) der Energieunterschied

zwischen der Konformation 5, die das globale Minimum ist, und der von 6 (Δ*E* = 38.7 kcal mol⁻¹; 3-21G*) liefert einen Hinweis auf die „Stabilisierung“ von Li durch die benachbarte Phenylsulfonylgruppe in [1a · O*i*Pr₂]₂.



- [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 Tetrazolylenol-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 zweizählige Brenzcatechinato- oder Hydroxamato-Liganden und sind wegen ihrer hohen Affinität gegenüber dreiwertigen Metall-Ionen, besonders gegenüber Eisen(III)-Ionen, von großem Interesse^[1–8]. 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**^[9] 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 tiefblauer Mikrokristalle abscheiden. Fängt man die dabei entstandene Salzsäure durch Zusatz von Triethylamin ab, so lassen sich Ausbeuten zwischen 84 und 89% erzielen^[10].

Analog erhält man aus den 1-(1-Alkyl/Aryl-1*H*-tetrazol-5-yl)-2-alkanonen **1d–f**^[12] die korrespondierenden Eisen(III)-Komplexe **2d–f** (Ausbeuten: 60 bis 90%)^[10]. Aufgrund der elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten handelt es sich bei **2a–f** um einkernige Eisen(III)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung FeL₃ (HL = **1a–f**). Bei der Umsetzung von **1a** mit Aluminiumtrichlorid entsteht der korrespondierende Aluminium-Komplex **3a**^[10].

Die Mößbauer-Spektren von Pulverproben der Komplexe **2a, b** zeigen bei 298 K relativ schlecht aufgelöste Quadrupoldubletts mit Quadrupolaufspaltungen Δ*E*_Q ≈ 0.5 mms⁻¹ und Isomerieverschiebungen δ ≈ 0.45 mms⁻¹ (nicht gezeigt). Die Werte der Isomerieverschiebungen deuten auf High-Spin-Eisen(III) (*S* = 5/2) in quasioctaedrischer Umgebung hin^[13].

[*] 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 Dorsselaar, Institut de Chimie de l'Université Strasbourg.