

schen dem für **2d** bestimmten und dem für den Grundkörper berechneten Aktivierungsberg nicht überraschend.

Tieftemperatur-¹³C-NMR-Messungen mit einem Höchstfeld-NMR-Spektrometer^[10] haben die Barriere von 5.8 kcal mol⁻¹ für **2d** bestätigt. Zusätzlich hat sich unter diesen Meßbedingungen ein analoges Koaleszenzphänomen für die C-Atome 1 und 3 von **2c** beobachten lassen. Bei Temperaturen oberhalb von -150 °C registriert man nur ein einziges breites Signal, bei -168 °C ist die Aufspaltung in zwei getrennte Signale deutlich zu erkennen. Aus der Koaleszenztemperatur $T_c = -158$ °C (115 ± 5 K) und der Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta = 17.1$ ergibt sich für **2c** eine freie Aktivierungsenthalpie von 4.5 ± 0.2 kcal mol⁻¹. Im Falle von **2b** ist die Koaleszenz auch mit dem Höchstfeld-NMR-Spektrometer nicht mehr zu erfassen. Es läßt sich abschätzen, daß bei **2b** die Koaleszenztemperatur noch einmal um etwa 35 K tiefer, d.h. bei rund 80 K liegen dürfte, was bei ähnlicher Verschiebungsdifferenz einer Barriere von $\Delta G^\ddagger \approx 3.5$ kcal mol⁻¹ entspräche. Die für **2d** und **2c** gemessenen Aktivierungsbarrieren haben eine wichtige Konsequenz: Die kinetische Studie von Carpenter^[11] zur Automerisierung von 1,2-Dideuteriocyclobutadien (ΔH^\ddagger zwischen 1.6 und 10 kcal mol⁻¹, ΔS^\ddagger zwischen -17 und -32 cal K⁻¹ mol⁻¹) hat eine intensive Diskussion darüber entfacht^[12], inwieweit ein Schweratom-Tunneleffekt an diesem Prozeß beteiligt ist. Nach den meisten Rechnungen^[12] soll die Tunnelgeschwindigkeit so hoch sein, daß die „thermische“ Barriere praktisch keine Rolle mehr spielt.

Diese Prognose gilt sicher nicht für die Valenzisomerisierung der Cyclobutadiene **2**, bei denen die Ring-C-Atome samt den großen Substituenten bewegt werden müssen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß es selbst bei Wanderungen von unsubstituierten C-Atomen bis heute nicht gelungen ist, einen Schweratom-Tunneleffekt mit der dynamischen NMR-Spektroskopie experimentell zu belegen^[13]. Fazit: Die Valenzisomerisierung von Cyclobutadien **2d** verläuft über einer Energiebarriere von $\Delta G^\ddagger = 5.8$ kcal mol⁻¹. Bei **2c** ist die freie Aktivierungsenthalpie noch niedriger (4.5 kcal mol⁻¹) und für **2b** läßt sich eine nochmalige Verminderung um etwa 1 kcal mol⁻¹ abschätzen. Diese Reaktionen verlaufen entgegen früheren Rechnungen schneller als erwartet. Trotzdem schließen wir die Beteiligung eines Schweratom-Tunneleffekts aus^[14].

Eingegangen am 20. Januar 1991 [Z 5132]

CAS-Registry-Nummern:

1c, 140633-74-5; **1d**, 140633-75-6; **2c**, 140633-76-7; **2d**, 140633-77-8; **3c**, 140633-78-9; **3d**, 140633-79-0; **3**, R = SiHMe₂, 140633-80-3; **3**, R = CHMe₂, 140633-81-4.

[1] Zusammenfassungen über das Cyclobutadien-Problem: a) M. R. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, 1967; b) G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–438; c) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370; d) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.

[2] a) B. R. Arnold, J. Michl, *Spectroscopy of Cyclobutadiene in Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* (Hrsg.: M. S. Platz), Plenum, New York, 1990, S. 1–35; b) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1137–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1117.

[3] a) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8481–8483; b) P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3796–3810.

[4] a) G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 57–60; b) G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050–1052.

[5] Außer den vier stabilen Tetrahedran-Derivaten **3a**–**3d** (von **3a** gibt es auch die Isotopomere, in welchen entweder das quartäre Zentrum einer *tert*-Butylgruppe ¹³C-markiert ist oder deren Wasserstoff durch Deuteriumatome ersetzt sind [1d]) haben wir zwei weitere, weniger beständige Tetrahedrane hergestellt: Bei der Umsetzung von **3d** mit Lithiumaluminimumhydrid wird der Isopropoxy-Substituent durch ein H-Atom ersetzt. Das so gebildete Tri-*tert*-butyl(dimethylsilyl)tetrahedran [**3**, R = SiHMe₂; ¹H-NMR(C₆D₆): δ = 4.8 (sept, 1 H, J = 3.6 Hz; SiHMe₂), 1.1 (s, 27 H; 3 tBu)],

0.3 (d, 6 H, J = 3.6 Hz; SiHMe₂); ¹³C-NMR(C₆D₆): δ = 31.2 (3 CMe₃), 27.0 (3 CMe₃), 14.3 (3 C-tBu), -0.8 (SiMe₂), -24.7 (C-SiMe₂)] ist – entsprechend dem „Korsett-Prinzip“ [1d] – erst unterhalb -25 °C unbegrenzt haltbar. Das gleiche gilt für Tri-*tert*-butyl(isopropyl)tetrahedran [**3**, R = CHMe₂; ¹H-NMR(C₆D₆): δ = 2.7 (sept, 1 H, J = 6.8 Hz; CHMe₂), 1.2 (s, 27 H; 3 tBu), 1.15 (d, 6 H, J = 6.8 Hz; CHMe₂); ¹³C-NMR(C₆D₆): δ = 31.9 (3 CMe₃), 27.6 (3 CMe₃), 24.8 (CHMe₂), 21.9 (CHMe₂), 10.1 (3 C-tBu), 4.8 (C-CHMe₂]), welches via Reaktionsfolge **1** → **2** → **3** zugänglich ist, in Gegenwart von Luft bei Raumtemperatur aber innerhalb weniger Minuten zerstört wird (F. Fleischer, geplante Dissertation, Universität Gießen).

- [6] R. Boese, unveröffentlicht. Wir danken Priv. Doz. Dr. Boese, Universität-Gesamthochschule Essen, für die Strukturbestimmung.
- [7] a) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1837–1840; b) G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 706–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 693–694.
- [8] a) H. Ågren, N. Correia, A. Flores-Riveros, H. J. A. Jensen, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1986**, *19*, 237–246; b) R. Janoschek, J. Kalcher, *ibid.* **1990**, *38*, 653–664; c) R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 59–66.
- [9] Infolge von Fehlordinationen ist es schwierig, die Bindungsalternanz in Verbindungen wie **2a** und **2b** röntgenographisch zu bestimmen. Die für **2a** erhaltenen Meßdaten lassen sich sehr wohl mit einer Mittelung – im Sinne einer Überlagerung von zwei um 90° verdrehten, rechteckigen Ringen mit dem für die Stammverbindung berechneten Unterschied der Bindungslängen (0.22 Å) – vereinbaren: J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irmgartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415–417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387–389.
- [10] 150.9 MHz-¹³C-NMR-Gerät. Wir danken der Fa. Bruker, Karlsruhe, für die Durchführung dieser Messungen.
- [11] a) D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4272–4274; b) *ibid.* **1982**, *104*, 6473–6474.
- [12] a) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1700–1701; b) M.-J. Huang, M. Wolfsberg, *ibid.* **1984**, *106*, 4039–4040; c) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., J. J. P. Stewart, *ibid.* **1984**, *106*, 4040–4041; d) P. Čársky, R. J. Bartlett, G. Fitzgerald, J. Noga, V. Špirko, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3008–3015; e) R. Lefebvre, Moiseyev, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5052–5054.
- [13] a) M. Saunders, C. S. Johnson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4401–4402. – Nach Aussage dieser Autoren gibt es auch keinen Grund, beim Norbornylkation (C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *ibid.* **1982**, *104*, 907–909, 7380–7381) einen Schweratom-Tunneleffekt (M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr. *ibid.* **1986**, *108*, 5634–5635) zu diskutieren.
- [14] Bereits ein Wert von $\Delta G^\ddagger = 5.8$ kcal mol⁻¹ würde für das unsubstituierte Cyclobutadien eine Geschwindigkeitskonstante bedingen, welche die von Carpenter experimentell ermittelte schnelle Automerisierung bei -50 °C zuließe. Dieses gilt aber nicht für die von Michl (A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K.-D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650) anhand des Festkörper-¹³C-NMR-Spektrums von doppelt ¹³C-markiertem Cyclobutadien abgeschätzte Austauschgeschwindigkeit [$k(25\text{K}) \geq 10^3 \text{ s}^{-1}$]. Der Einfluß der Substituenten auf die Austauschgeschwindigkeit ist schwer abzuschätzen. Die Verminderung der Barriere von **2d** über **2c** hin zu **2b** spricht dafür, daß mit wachsender sterischer Hinderung die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung zunimmt. Dies könnte daran liegen, daß die Substitution den rechteckigen Grundzustand energetisch stärker anhebt als den Übergangszustand; a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7958–7960; b) *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 69–76; c) K. Mislow, W. D. Hounshell, unveröffentlicht. Siehe Fußnote 24 in Lit. [14 b].

2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaplumbocen – eine stabile Azacyclopentadienyl-Verbindung des Bleis **

Von Norbert Kuhn*, Gerald Henkel und Stefan Stubenrauch
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

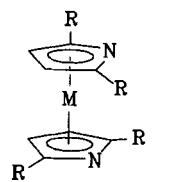
Azacyclopentadienide^[1] und weitere vom Cyclopentadienid-Ion formal durch Austausch von CH-Fragmenten ge-

[*] Prof. Dr. N. Kuhn, Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. S. Stubenrauch
Fachbereich 6 der Universität-Gesamthochschule
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

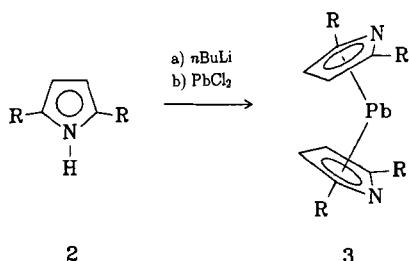
[**] Heterocyclen als Liganden, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 13. Mitteilung: [7 b].

gen Heteroatome abgeleitete π -Liganden^[2, 3] werden mit Erfolg in der Komplexchemie der Übergangsmetalle eingesetzt; Versuche zur Koordination an Hauptgruppenelement-Zentren analog zur sich rasch entwickelnden Chemie der Cyclopentadienyl-Komplexe^[4] sind jedoch bislang weit weniger erfolgreich gewesen. Heterometallocene zweiwertiger Gruppe-14-Elemente, die seit der Entdeckung des Decamethylsilicocens^[5] im Blickpunkt stehen, sind bis auf eine kleine Zahl an Zinn-Komplexen mit sämtlich Bor-haltigen Liganden nicht bekannt^[6].

Mit der kürzlich erstmals für Übergangsmetalle demonstrierten Stabilisierung der Diazametallocen-Struktur durch sterische Abschirmung der Stickstoffatome in Komplexen des Typs **1**, M = Fe^[7a], Co^[7b], ist nun auch die Koordination von zwei Azacyclopentadienyl-Liganden an zweiwertige Hauptgruppenelement-Zentren möglich, wie sich am Beispiel des Bleis zeigen lässt. Durch Lithierung von 2,5-Di-*tert*-



butylpyrrol **2** und anschließende Umsetzung mit PbCl₂ ist das stabile Diazaplumbocen **3** in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 1). **3** ist das erste Heteroplumbocen und zugleich die erste Azacyclopentadienyl-Verbindung eines Hauptgruppenelements mit klassischer π -Koordination^[8].



Schema 1. R = *tert*-Butyl.

3 liegt im festen Zustand, anders als das lange bekannte Plumbocen selbst^[9, 10], monomer vor (Abb. 1). Die Kristallstrukturanalyse^[11] zeigt die auch beim Decamethylplumbocen^[12] beobachtete Verkippung der Ringebenen Pyr_z-Pb-Pyr'_z = 142.7° als Folge des stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares am Metallzentrum^[13], das nur bei starker und gleichmäßiger sterischer Belastung eine parallele Anordnung der Ringliganden wie in [(C₅Me₅)₂Si]^[15] und [(C₅Ph₅)₂Sn]^[14] zulässt. Die an den Pb-C-Bindungslängen erkennbare Verschiebung des Zentralatoms („slip“) in Richtung auf die den Stickstoffatomen N1 und N2 gegenüberliegenden Kohlenstoffatome C2 und C3 bzw. C14 und C15 ist der Geometrie der Diazametallocene **1** entgegengesetzt^[7] und kann als Folge der gewinkelten Struktur aufgefasst werden; eine ähnliche Verschiebung tritt in Decamethylplumbocen^[12] auf. Die ebenfalls durch die Verkippung der Ringliganden bewirkte sterische Entlastung ermöglicht in **3** eine Reduzierung des Torsionswinkels N1-Pyr_z-Pyr'_z-N2 auf 17.2° gegenüber ca. 85° in **1**^[7]; eine *ecliptic*he Konformation mit *syn*-Stellung der Heteroatome kann in Derivaten des coplanar gebauten Diazaferrocens durch Fixierung der Stickstoff-

atome an verbrückenden Metallzentren erzwungen werden^[15]. Der gegenüber **3** (Pyr_z-Pb 2.477, Pyr'_z-Pb = 2.459 Å) in Decamethylplumbocen deutlich aufgeweitete Abstand zwischen dem Zentralatom und den Ringebenen kann als Folge abstoßender sterischer Wechselwirkungen zwischen den verkippten C₅Me₅-Liganden interpretiert werden, die sich im carbocyclischen Plumbocen auch durch eine gestaffelte Anordnung der Liganden nicht besser ausgleichen lässt.

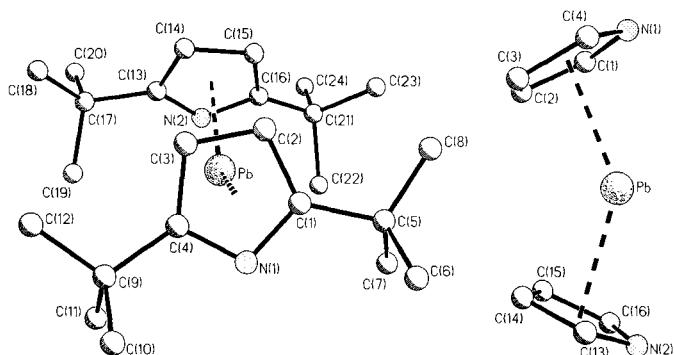
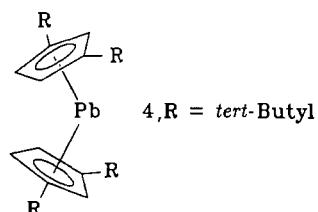


Abb. 1. Aufsicht und Seitenansicht der Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, in der Seitenansicht ohne *tert*-Butylgruppen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Pb-N(1) 2.878(12), Pb-C(1) 2.752(14), Pb-C(2) 2.628(11), Pb-C(3) 2.672(11), Pb-C(4) 2.814(12), Pb-N(2) 2.854(12), Pb-C(13) 2.719(19), Pb-C(14) 2.604(18), Pb-C(15) 2.625(14), Pb-C(16) 2.832(13), N(1)-C(1) 1.389(14), N(1)-C(4) 1.373(20), C(1)-C(2) 1.420(25), C(2)-C(3) 1.415(19), C(3)-C(4) 1.426(20), N(2)-C(13) 1.341(21), N(2)-C(16) 1.350(16), C(13)-C(14) 1.398(16), C(14)-C(15) 1.425(22), C(15)-C(16) 1.433(17); N(1)-C(1)-C(2) 111.9(13), N(1)-C(4)-C(3) 111.9(10), C(1)-N(1)-C(4) 104.7(12), C(1)-C(2)-C(3) 105.6(12), C(2)-C(3)-C(4) 105.9(14), N(2)-C(13)-C(14) 111.3(13), N(2)-C(16)-C(15) 109.0(13), C(13)-N(2)-C(16) 108.5(11), C(13)-C(14)-C(15) 105.3(13), C(14)-C(15)-C(16) 105.7(11).

3 lässt sich mit seinem carbocyclischen Analogon **4**^[16] nur in Lösung vergleichen, da **4** nicht strukturell charakterisiert wurde. Die ²⁰⁷Pb-¹H- und ²⁰⁷Pb-¹³C-Kopplungskonstanten von **3** (²J_{Pb,H} = 33.6, ¹J_{Pb,C2} = 5.8, ¹J_{Pb,C3} = 31.8 Hz) sind kleiner als von **4**, was in Zusammenhang mit einem höheren ionischen Bindungsanteil in **3** stehen könnte. Die im Vergleich mit dem Pyrrol **2** (δ C2,C5 = 139.51, C3,C4 = 102.70) deutliche Entschirmung der ringständigen Kohlenstoffatome in **3** (δ C2,C5 = 161.71, C3,C4 = 105.19) ist der Koordinationsverschiebung in Azacyclopentadienyl-Verbindungen der Übergangsmetalle^[11, 7, 17] entgegengerichtet. Der Aus-



tausch von zwei ringständigen CH-Fragmenten in **4** gegen Stickstoffatome führt zu einer deutlichen Entschirmung des Pb-Atoms (δ ²⁰⁷Pb) = -4142 in **3** gegenüber -4756 in **4**. Das Massenspektrum (EI) zeigt, vermutlich infolge der geringen thermischen Belastbarkeit von **3** (Zersetzung ab 104 °C), den Molekülpeak nur in geringer Intensität.

Wie die Synthese des Diazaplumbocens **3** zeigt, ist der Azacyclopentadienyl-Ligand auch zum Aufbau niedermole-

kularer Hauptgruppenelement- π -Komplexe geeignet. Dies eröffnet der Koordinationschemie des Pyrrols und seiner Derivate neue Perspektiven.

Experimentelles

Eine Suspension aus 1.39 g (5.2 mmol) $PbCl_2$ und 1.94 g (10.5 mmol) 2,5-R₂C₄H₂NLi (R = *tert*-Butyl) in 50 mL Toluol wird mit 2 mL Tetrahydrofuran versetzt und 2 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 40 mL *n*-Pentan extrahiert. Ausbeute nach Umkristallisation 2.50 g (85%) 3, gelbe Kristalle. Fp = 104 °C (Zers.).

¹H-NMR (60 MHz, C₆F₆, TMS int.): δ = 5.51 (4 H; C(3,4)-H); ²J (207Pb, ¹H) = 33.6 Hz, 1.39 (s, 36 H; Me); ¹³C-NMR (75.43 MHz, C₆H₆, TMS int.): δ = 161.71 (C2,C5; ¹J(207Pb, ¹³C) = 5.8 Hz), 105.19 (C3,C4; ¹J(207Pb, ¹³C) = 31.4 Hz), 33.31 (qC), 32.69 (Me); ²⁰⁷Pb-NMR (62.7 MHz, C₆H₆, PbMe₄ ext.): δ = -4142. - MS (70 eV, EI): *m/z* 564 (M^+ , 1%), 386 (M^+ - pyr, 20), 164 (pyr - H⁺ - Me, 100) und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5081]

CAS-Registry-Nummern:
2, 3760-56-3; 3, 140633-73-4; $PbCl_2$, 7758-95-4.

- [1] Vergleiche N. Kuhn, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 707; J. Zakrzewski, *Heterocycles* **1990**, *31*, 383; D. L. Kershner, F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 279.
- [2] Übersichten: F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 149; O. J. Scheerer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104; W. Siebert, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1345; J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327; G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 17.
- [3] G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 17; P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 484, zit. Lit.
- [4] Übersicht: P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1; P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1035; *ibid.* **1989**, *61*, 1731; *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.
- [5] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 164.
- [6] H. Wadepoli, H. Pritzlow, W. Siebert, *Organometallics* **1983**, *2*, 1899; G. Schmid, D. Zaika, R. Boese, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 602.
- [7] a) N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 89; b) N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1368.
- [8] In einigen Alkalimetall-Komplexen wird eine verbrückende Koordination des Azacyclopentadienyl-Liganden unter zusätzlicher Nutzung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom beobachtet: N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1143; K. Gregory, M. Bremer, P. von R. Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *ibid.* **1989**, *101*, 1261 bzw. **1989**, *28*, 1224.
- [9] Die erstmals vor 35 Jahren erhaltene Verbindung ist schon frühzeitig Gegenstand kontroverser Strukturdiskussionen gewesen, vergleiche hierzu E. O. Fischer, H. Grubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 237; L. D. Dave, D. F. Evans, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Spec. Vol.* **1959**, 3684; H. P. Fritz, E. O. Fischer, *ibid.* **1961**, 547.
- [10] Das in der Gasphase monomere Plumbocen wandelt sich beim Übergang in den festen Zustand in ein Koordinationspolymer um: C. Panattoni, G. Bombierie, U. Croatto, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 823; A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 97.
- [11] 3 (133 K): Trigononal, $P\bar{3}2_1$, a = 12.748(6), c = 26.760(14) Å, V = 3764.28 Å³, Z = 6, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.492 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\theta_{\text{max.}}$ = 48°, 4510 unabhängige Reflexe, 4126 beobachtet ($F_c > 3.92 \sigma(F_c)$), R = 0.0343, R_w = 0.0343, $w = [\sigma^2(F_c) + (0.01 F_c)^2]^{-1}$. Im Kristall liegen zwei symmetrisch unabhängige Moleküle mit nur geringfügig verschiedener Molekülgometrie vor; zur Diskussion werden die Daten nur des einen Moleküls verwendet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56037, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [12] J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 925.
- [13] Die Bindungsgeometrie von Metallocenen der zweiwertigen Gruppe-14-Elemente ist am Beispiel des Stannocens und seiner Derivate ausführlich diskutiert worden; vergleiche P. D. Lickiss in *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. G. Harrison), Blackie & Son, Glasgow, **1989**, Kap. 7.
- [14] M. J. Heek, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259.
- [15] N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2275.
- [16] P. Jutzi, R. Dickbreder, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 301.
- [17] N. Kuhn, A. Kuhn, E.-M. Lampe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 997, zit. Lit.

„Kinetisch verstärkte Metallierung“ – wie Substituenten die *ortho*-Lithiierung dirigieren**

Von Nicolaas J. R. van Eikema Hommes und Paul von Raguer Schleyer*

Viele organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen werden durch RLi selektiv in der Nähe dieser Gruppen lithiiert. Roberts und Curtin^[1] schlugen als erste die für dieses Phänomen heute allgemein anerkannte Erklärung vor: Die Lithiumkomplexierung durch die funktionelle Gruppe, z.B. von Benzolderivaten, erleichtert die Abstraktion eines *ortho*-Wasserstoffatoms durch das Anion R⁻. Mit Begriffen wie dirigierte *ortho*-Metallierung^[2] oder durch Komplexbildung induzierte Nachbargruppeneffekte („Complex Induced Proximity Effects“)^[3] wurde eine große Klasse von präparativ außerordentlich wichtigen Reaktionen beschrieben^[2-5]. Allerdings gibt es lediglich Indizien und keine eindeutigen Beweise dafür, daß die Komplexbildung zwischen Lithiierungsreagens und Substrat wirklich wesentlich ist. Hier stellen wir ein neues Modell vor, nach dem die dirigierende und aktivierende Wirkung von elektronegativen Substituenten ein Phänomen des Übergangszustands ist^[5, 6].

Wenn eine starke Komplexierung Ursache für die hohe Regioselektivität in diesen Reaktionen wäre, sollten die Reaktionen langsamer ablaufen, denn um den Übergangszustand zu erreichen, müßte die Komplexbildungsenergie zusätzlich aufgebracht werden. Wird die Energie des Übergangszustands durch die Komplexbildung jedoch stärker abgesenkt als die des Vorgängerkomplexes, dann tritt eine Reaktionsbeschleunigung ein, die mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang ist.

Für *n*-Butyllithium und Anisol konnte in [D₆]Toluol tatsächlich ein Komplex identifiziert werden^[7] (z.B. durch HOESY-NMR-Spektroskopie, eine Methode, die es ermöglicht, agostische Wechselwirkungen^[8, 9], d.h. kurze Abstände zwischen Lithium und den *ortho*-Wasserstoffatomen, nachzuweisen), aber selbst bei Raumtemperatur setzt in dieser Lösung keine Reaktion ein. Bei Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin wird Anisol dagegen lithiiert, obwohl der Komplex mit Butyllithium nicht mehr vorliegt! Darüber hinaus läßt sich in Toluol kein Komplex zwischen Fluorbenzol und *n*-Butyllithium nachweisen, obwohl F dafür bekannt ist, daß es eine stärker *ortho*-dirigierende Wirkung ausübt als OMe^[10].

In der hier vorgestellten ab-initio-Studie^[11] über den Mechanismus der Lithiierung aromatischer Verbindungen wurde die Reaktion von Lithiumhydrid (als Modell für Organo-lithiumverbindungen^[12]) mit Benzol, Phenol (als Modell für Anisol) und Fluorbenzol untersucht. Die Abbildungen 1-3 zeigen die berechneten Strukturen. Tabelle 1 enthält die absoluten und relativen Energien [MP2/6-31+G*/6-31G*-Niveau mit Korrekturen für die Nullpunktsenergie (ZPE)] sowie ausgewählte Natürliche Ladungen^[13].

Die Rechnungen zeigen, daß der π -Komplex **1** zwischen Lithiumhydrid und Benzol 15.8 kcal mol⁻¹ stabiler ist als die getrennten Spezies. Die Komplexbildung zwischen Lithiumhydrid und Phenol oder Fluorbenzol ist mit Werten von

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. N. J. R. van Eikema Hommes
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Convex Computer GmbH gefördert. N.J.R.v.E.H. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. - Über Teilespekte wurde unter anderem auf dem VIIth International Congress on Quantum Chemistry, Menton, Frankreich, 1991 (Abstract L33), dem 201st American Chemical Society National Meeting, Atlanta, GA, USA, 1991 (Abstract ORGN 129), und auf der XIVth International Conference on Organometallic Chemistry, Detroit, MI, USA, 1990 (Abstracts, S. 18), vorgetragen.