

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- $\text{R}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{NLi}$ ($\text{R} = \text{tert-Butyl}$) 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. $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6F_6 , TMS int.): $\delta = 5.51$ (4H; C(3,4)-H; $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H}) = 33.6$ Hz), 1.39 (s, 36H; Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.43 MHz, C_6F_6 , TMS int.): $\delta = 161.71$ (C2,C5; $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 5.8$ Hz), 105.19 (C3,C4; $^1J(^{207}\text{Pb}, ^{13}\text{C}) = 31.4$ Hz), 33.31 (qC), 32.69 (Me); $^{207}\text{Pb-NMR}$ (62.7 MHz, C_6F_6 , PbMe_4 ext.): $\delta = -4142$. – MS (70 eV, EI): m/z 564 (M^+ , 1%), 386 ($M^+ - \text{pyr}$, 20), 164 ($\text{pyr} - \text{H}^+ - \text{Me}$, 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. Scherrer, *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. Wade, H. Pritzkow, 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 Elektronenpaares 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.* **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): Trigonal, $P3_2$, $a = 12.748(6)$, $c = 26.760(14)$ Å, $V = 3764.28$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.492$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 4510 unabhängige Reflexe, 4126 beobachtet ($F_o > 3.92 \sigma(F_o)$), $R = 0.0343$, $R_w = 0.0343$, $w = [\sigma^2(F_o) + (0.01 F_o)^2]^{-1}$. Im Kristall liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle mit nur geringfügig verschiedener Molekülgeometrie 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 Zeitschriftenzitats 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*-Lithierung dirigieren**

Von Nicolaas J. R. van Eikema Hommes und Paul von Ragué 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 Lithierungsreagens 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 Komplexbildung 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 $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ 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 Lithierung aromatischer Verbindungen wurde die Reaktion von Lithiumhydrid (als Modell für Organolithiumverbindungen^[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 $[\text{MP2}/6-31+G^*/6-31G^* \text{-Niveau mit Korrekturen für die Nullpunktsenergie (ZPE)}]$ sowie ausgewählte Natürliche Ladungen^[13].

Die Rechnungen zeigen, daß der π -Komplex **1** zwischen Lithiumhydrid und Benzol $15.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 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 Forschungstipendium. – Über Teilaspekte 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.

Tabelle 1. Absolute und relative Energien und Natürliche Atomladungen [a].

| Verbindung [b] | E_{abs} | E_{rel} | C1 | CX | X | Li | H | H ⁻ |
|--|------------------|------------------|-------|-------|-------|------|------|----------------|
| LiH | 7.99615 | | | | | 0.72 | | -0.72 |
| H ₂ | 1.14410 | | | | | | 0.00 | |
| $X = H$ | | | | | | | | |
| C ₆ H ₆ | 231.47041 | | -0.23 | -0.23 | | | 0.23 | |
| C ₆ H ₆ -LiH 1 | 239.49395 | -15.8 | -0.25 | -0.25 | 0.26 | 0.68 | 0.26 | -0.70 |
| T.S. C ₆ H ₇ Li 2 | 239.43502 | +18.7 | -0.57 | -0.24 | 0.21 | 0.93 | 0.12 | -0.38 |
| C ₆ H ₅ Li 3 | 238.31504 | +2.0 | -0.65 | -0.28 | 0.20 | 0.91 | | |
| $X = O$ | | | | | | | | |
| C ₆ H ₅ OH | 306.50932 | | -0.33 | 0.38 | -0.76 | | 0.23 | |
| C ₆ H ₅ OH-LiH 4 | 314.53547 | -17.6 | -0.29 | 0.35 | -0.83 | 0.70 | 0.25 | -0.71 |
| T.S. <i>o</i> -C ₆ H ₇ LiO 5 | 314.49557 | +5.0 | -0.51 | 0.29 | -0.86 | 0.93 | 0.13 | -0.39 |
| <i>o</i> -HOC ₆ H ₄ Li 6 | 313.37715 | -12.8 | -0.62 | 0.25 | -0.88 | 0.91 | | |
| $X = F$ | | | | | | | | |
| C ₆ H ₅ F | 330.49849 | | -0.31 | 0.47 | -0.40 | | 0.25 | |
| C ₆ H ₅ F-LiH 7 | 338.51592 | -12.4 | -0.30 | 0.44 | -0.46 | 0.72 | 0.26 | -0.73 |
| T.S. <i>o</i> -C ₆ H ₆ LiF 8 | 338.48265 | +6.5 | -0.50 | 0.36 | -0.49 | 0.93 | 0.14 | -0.40 |
| <i>o</i> -FC ₆ H ₄ Li 9 | 337.36753 | -13.2 | -0.63 | 0.33 | -0.50 | 0.92 | | |
| FC ₆ H ₅ -LiH 10 | 338.51686 | -12.8 | -0.29 | 0.47 | -0.38 | 0.68 | 0.26 | -0.70 |
| T.S. <i>p</i> -C ₆ H ₆ LiF 11 | 338.46445 | +17.9 | -0.59 | 0.47 | -0.40 | 0.93 | 0.13 | -0.38 |
| <i>p</i> -FC ₆ H ₄ Li 12 | 337.34597 | +0.3 | -0.68 | 0.45 | -0.41 | 0.91 | | |

[a] Die absoluten Energien (MP2/6-31 + G*/6-31G*) sind in Hartree angegeben, die relativen Energien bezüglich der getrennten Reaktanten sind um den jeweiligen Betrag der Nullpunktsenergie korrigiert und in kcal mol⁻¹ angegeben. [b] T.S. steht für Übergangszustand (transition state).

17.6 kcal mol⁻¹ (**4**) bzw. 12.8 kcal mol⁻¹ (**10**) ebenfalls recht exotherm, wobei der Energiegewinn für **4** etwas größer und für **10** etwas kleiner als für **1** ausfällt. Diese Werte sind in Einklang mit den Befunden des erwähnten NMR-Untersuchungen, daß Anisol – nicht aber Fluorbenzol – in [D₈]Toluol einen Komplex mit dem Lithiumreagens bildet^[7].

Interessanterweise ist im stabilsten Komplex zwischen C₆H₅F und LiH, **10**, Lithium nicht an Fluor, sondern an den aromatischen Ring koordiniert (kürzester Abstand zu C4). Die Koordination an Fluor in **7** ist 0.4 kcal mol⁻¹ ungünstiger. Unter der Voraussetzung, daß die Komplexbildung der für die Reaktivität und Regioselektivität entscheidende Faktor ist, könnte man also erwarten, daß Fluorbenzol weniger reaktiv als Benzol ist und in *para*-Position metalliert wird.

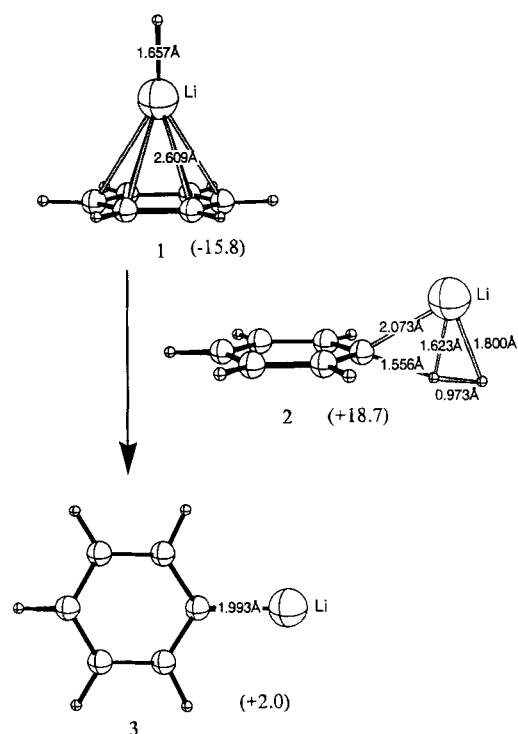


Abb. 1. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Benzol mit Lithiumhydrid.

Experimentelle Untersuchungen ergeben jedoch genau das Gegenteil: Bei -50 °C wird Fluorbenzol in THF sehr schnell in *ortho*-Position metalliert, während Benzol unter identischen Bedingungen nicht reagiert^[10, 14].

Im Komplex zwischen Phenol und Lithiumhydrid, **4**, gibt es *keinerlei* Anzeichen für eine agostische Aktivierung^[8, 9] des *ortho*-Wasserstoffatoms durch Lithium. Tatsächlich ist die C2-H-Bindung (1.075 Å) sogar kürzer als die C6-H-Bindung (1.077 Å). Der Li-H2-Abstand ist darüber hinaus mit

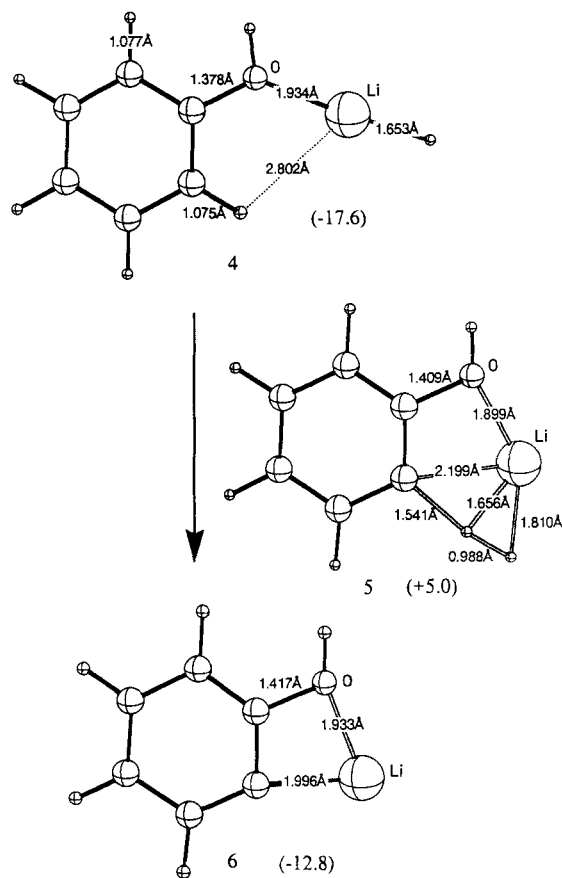


Abb. 2. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Phenol mit Lithiumhydrid.

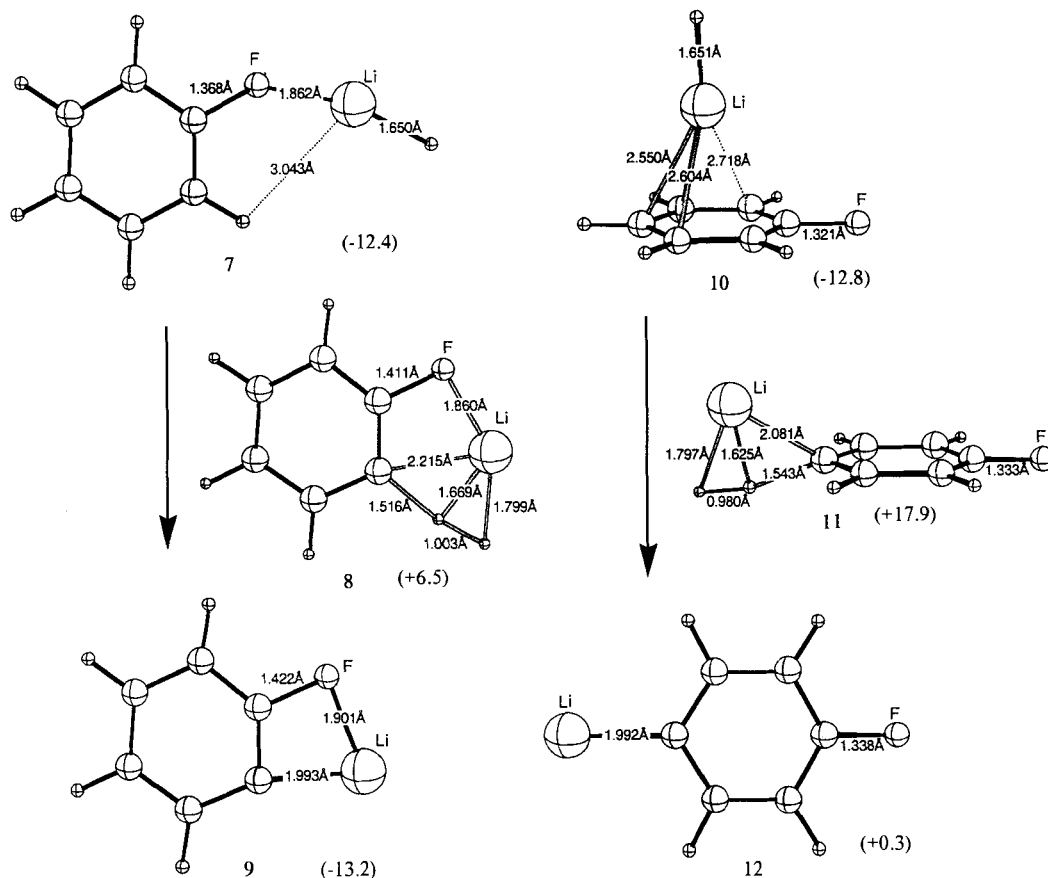


Abb. 3. Berechnete Strukturen zur Lithiierung von Fluorbenzol mit Lithiumhydrid. Links: Komplexbildung durch den Fluorsubstituenten; rechts: Komplexbildung durch den aromatischen Ring.

2.802 Å für eine signifikante Wechselwirkung zwischen diesen Atomen viel zu groß.

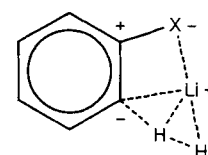
Dagegen erniedrigen elektronegative Substituenten die Aktivierungsenergien erheblich. Für die Lithiierung von Benzol wird eine Reaktionsbarriere von 18.7 kcal mol⁻¹ bezogen auf die getrennten Reaktanten und damit 34.5 kcal mol⁻¹ bezogen auf den Vorgängerkomplex berechnet. Die entsprechenden Werte sind für Phenol 5.0 bzw. 22.6 kcal mol⁻¹, für die *ortho*-Lithiierung von Fluorbenzol 6.5 bzw. 18.9 kcal mol⁻¹ und für die *para*-Lithiierung von Fluorbenzol – eine Reaktion, die unter experimentellen Bedingungen nicht stattfindet, – 17.9 bzw. 30.7 kcal mol⁻¹. Die Gesamtreaktionsenergien zeigen einen ähnlichen Trend: für die *ortho*-Lithiierung von Phenol und Fluorbenzol werden Reaktionsenergien von –12.8 bzw. –13.2 kcal mol⁻¹ berechnet. Für die Lithiierung von Benzol und die *para*-Lithiierung von Fluorbenzol betragen diese Werte dagegen +2.0 bzw. +0.3 kcal mol⁻¹. Wie aufgrund der Komplexstrukturen erwartet, entspricht die *para*-Metallierung von Fluorbenzol auch in dieser Hinsicht der Metallierung von Benzol^[15].

Die Substituenten beeinflussen auch die Übergangsstrukturen (2, 5, 8 und 11) sehr stark. In 2 (Abb. 1) und 11 (Abb. 3) befindet sich die C-Li-H-H-Gruppierung in der Symmetrieebene senkrecht zum aromatischen Ring. Die Übergangsstrukturen 5 (Abb. 2) und 8 (Abb. 3) dagegen sind planar, wobei Lithium intramolekular von Sauerstoff bzw. Fluor koordiniert wird. Die Geometrie der C-Li-H-H-Einheiten ist jedoch in allen Übergangsstrukturen sehr ähnlich (z.B. H-H = 0.985 ± 0.015 Å, vgl. Abb. 1–3).

Auch die natürlichen Ladungen auf Lithium, dem *ipso*-Kohlenstoffatom C1, dem wandernden Wasserstoffatom und dem Hydrid-Ion (Tabelle 1) ähneln sich in allen Übergangsstrukturen. Die Ladung auf dem wandernden Wasserstoffatom ist sehr klein, d. h. die Metallierung sollte als eine

Wasserstoffatomübertragung und nicht als eine Protonenübertragung aufgefaßt werden^[16].

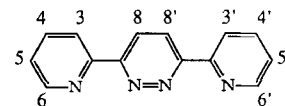
Elektronegative *ortho*-Substituenten stabilisieren den Übergangszustand der Lithiierung aromatischer Verbindungen vor allem in zweierlei Hinsicht. Erstens ergibt sich eine elektrostatisch günstige Anordnung der Ladungen (Schema 1): Lithium (positiv), *ipso*-Kohlenstoff (negativ), *ortho*-Kohlenstoff (positiv) und Substituent (negativ). Zweitens



Schema 1. Ladungsverteilung im Übergangszustand der *ortho*-Lithiierung aromatischer Verbindungen.

kompensiert die starke Koordination zwischen Li und O oder Li und F (die entsprechenden Abstände sind in den Übergangszuständen kürzer als in den jeweiligen Vorgängerkomplexen oder in den Produkten) den effektiven Verlust an koordinativen Wechselwirkungen des Lithiums, der aus den nur partiellen Bindungen im Übergangszustand resultiert. Die Kombination dieser Effekte führt zu der erheblichen Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die für die starke Bevorzugung der *ortho*-Metallierung und anderer regioselektiver Metallierungen ursächlich ist^[3]. Man darf annehmen, daß diese Schlußfolgerung Allgemeingültigkeit hat. Für die hier diskutierte Reaktionsbeschleunigung durch *ortho*-Substituenten sollte man daher die zutreffendere Bezeichnung „kinetisch verstärkte Metallierung“ verwenden.

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [Z5050]



Schema 1. Struktur des dppn-Liganden. Die Numerierung bezieht sich auf die Interpretation der linienamen NMR-Spektren.

- [1] J. D. Roberts, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1658.
 [2] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
 [3] P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356.
 [4] Für umfassende Literaturverweise siehe W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1987**, *27*, 169.
 [5] G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1.
 [6] B. O. T. Kammermeier, G. W. Klumpp, K. Kolthof, M. Vos, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3111.
 [7] W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
 [8] M. Brookhart, M. L. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
 [9] G. Erker, W. Frömberg, K. Angermund, R. Schlund, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 372; N. Koga, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4625; W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1988**, *110*, 6033.
 [10] Siehe beispielsweise H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, *26*, 1.
 [11] a) GAUSSIAN 90, Revision I: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, USA, **1990**; b) CADPAC: R. D. Amos, J. E. Rice, *The Cambridge Analytical Derivatives Packages, Version 4.0*, Cambridge, **1989**; c) 6-31G*-Basissatz: P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654; d) 6-31+G*-Basissatz: G. W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 363; e) Møller-Plesset-Theorie: J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1, zit. Lit.
 [12] Ähnliche Aktivierungsenergien (MP2/6-31+G*/[6-31G*]) wurden für die Metallierung von Methan mit Methylithium (32.9 kcal mol⁻¹: E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 437) und Lithiumhydrid (30.3 kcal mol⁻¹: E. Kaufmann, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 121) berechnet. Hier führte die Verwendung größerer Basissätze nur zu einer relativ kleinen Erniedrigung der Aktivierungsenergien.
 [13] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899, zit. Lit.
 [14] H. Gilman, T. S. Soddy, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1715.
 [15] Die experimentelle Reaktionswärme für die Alkoholyse von *ortho*-Lithioanisole ist 8.8 kcal mol⁻¹ niedriger als die für Phenyllithium [6]. Solvations- und Aggregationseffekte (vgl. die in [**] genannten Tagungsbeiträge) werden detailliert in getrennten Veröffentlichungen diskutiert werden.
 [16] Siehe N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1146.

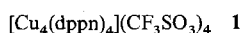
Selbstorganisation eines vierkernigen Komplexes mit planarer Anordnung der Kupfer(I)-Ionen: Synthese, Struktur und elektrochemische Eigenschaften**

Von Marie-Thérèse Youinou*, Noureddine Rahmouni, Jean Fischer und John A. Osborn

Liganden mit mehreren Bindungszentren sind für die Entwicklung von Modellen für die Struktur und Reaktivität bestimmter Metallobiomoleküle wie auch polyelektronischer Systeme von Interesse^[1]. Der Ligand 3,6-Bis(2-pyridyl)pyridazin (dppn)^[2] komplexiert viele Metall-Ionen^[3], und angesichts unseres Interesses an Dikupfer-Proteinen erregten die zweikernigen Kupfer(II)-Komplexe von dppn unsere Aufmerksamkeit^[4]. Deshalb untersuchten wir auch die Wechselwirkung zwischen Kupfer(I)-Ionen und diesem Li-

ganden und stellen hier die Struktur und einige Eigenschaften der erhaltenen Komplexe vor.

Nach Zugabe zweier Äquivalente dppn zu einem Äquivalent $[\{\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[5] in Benzol wurde in 85% Ausbeute ein brauner Niederschlag isoliert und unter Bildung brauner Kristalle aus Aceton/Ether umkristallisiert. Die Ergebnisse der Mikroanalyse in Verbindung mit dem FAB⁺-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardment) ließen daraus schließen, daß es sich dabei um den tetrameren Komplex **1** handelt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **1**



deuten auf ein hochsymmetrisches Molekül, wobei das Muster der Resonanzlinien dem des freien Liganden ähnelt. Darüberhinaus zeigt das IR-Spektrum, daß dppn als vier-

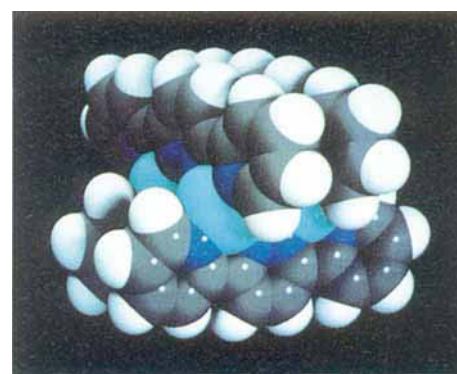
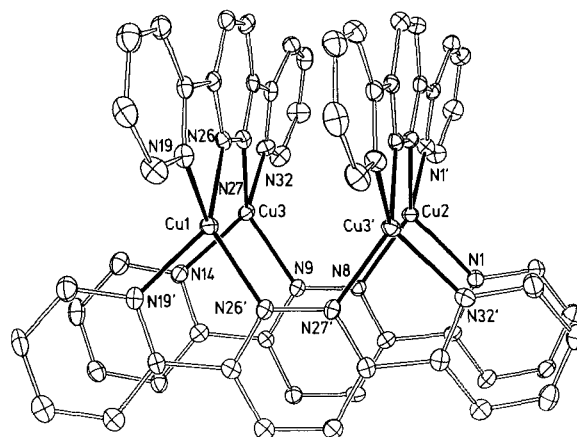


Abb. 1. Oben: ORTEP von **1** · 2 CH₃OH, thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu1-Cu3 3.566(1), Cu2-Cu3 3.582(1), Cu1-N19 und Cu1-N19' 2.022(5), Cu1-N26 und Cu1-N26' 1.979(5), Cu2-N1 und Cu2-N1' 2.041(5), Cu2-N8 und Cu2-N8' 1.990(5), Cu3-N9 1.991(5), Cu3-N14 1.999(6), Cu3-N27 1.974(5), Cu3-N32 2.005(6); Cu3-Cu1-Cu3' 78.72(4), Cu1-Cu3-Cu2 101.28(3), N19-Cu1-N19' 107.2(3), N19-Cu1-N26 und N19'-Cu1-N26' 80.2(2), N19-Cu1-N26' und N19'-Cu1-N26 134.2(2), N26-Cu1-N26' 127.4(3), N1-Cu2-N1' 105.5(3), N1-Cu2-N8 und N1'-Cu2-N8' 79.9(2), N1-Cu2-N8' und N1'-Cu2-N8 132.0(2), N8-Cu2-N8' 131.8(3), N9-Cu3-N27 132.5(2), N9-Cu3-N32 117.5(2), N14-Cu3-N27 119.3(2), N14-Cu3-N32 131.1(2), N9-Cu3-N14 81.8(2), N27-Cu3-N32 81.7(2). Unten: Darstellung von **1** · 2 CH₃OH mit dem Programm Chem-Ray.

[*] Dr. M.-T. Youinou, Dr. N. Rahmouni, Prof. J. Fischer, Prof. J. A. Osborn
 Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
 Université Louis Pasteur
 4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Die Autoren danken Prof. J. W. Lauher (Stony Brook University, USA) für das Überlassen seines Programms „Chem-Ray“ und N. Brand für technische Unterstützung.