

unterhalb und Li3 (0.19(3) pm) sowie Li4 (0.18(3) pm) oberhalb der besten Ebene. An den nicht komplexierten Ecken der Leiter, z.B. an N1, findet man abwechselnd relativ kurze (Li3-N1 195.3(12) pm) und lange (N1-Li1 204.1(13) pm) Bindungen. Der Li3-N1-Li1-Winkel beträgt 76.3(5)°, während der N1-Li1-N4-Winkel wesentlich größer ist (101.5(5)°). Ähnliche Verhältnisse liegen an Li2 und N6 vor. Der innere Vierring hat vergleichsweise lange Bindungen (203.5(11) bis 207.6(10 pm). Die längsten Li-N-Bindungen gehen von den komplexierten Li-Atomen aus, z.B. von Li1: Li1-N4 214.3(11), Li1-N3 213.9(13) und Li1-N5 221.7(11) pm. Eine ähnliche Situation beobachtet man auch in der mit [1-Li · 1-H]₄ verwandten Verbindung [(H₂C(CH₂)₃NLi)₄(tmeda)₂] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin), die ebenfalls vier Li-Atome und vier N-Atome aufweist, das Lithium:Ligand-Verhältnis aber 4:2 beträgt; überdies ist tmeda ein tertiäres Amin^[16]. Die Kristallstruktur des hier beschriebenen oligomeren 1:1-Li-Amid · Amin-Komplexes [1-Li · 1-H]₄ fügt sich somit gut in das Bild ein, das bisherige experimentelle und theoretische Befunde über Li-Amid-Strukturen liefern^[1, 2]. Von besonderem Interesse ist die Struktur von [1-Li · 1-H]₄ für den Mechanismus der Entstehung einer der für Li-Amide typischen Strukturen, der Leiterstruktur. (R₂NLi)_n-Ringstrukturen findet man üblicherweise, wenn R groß ist oder große konformativale Beweglichkeit aufweist; Li-Amid-Leitern von mittelgroßer bis großer Länge treten dann auf, wenn R klein oder wie bei [1-Li · 1-H]₄ ringförmig ist^[1, 2]. Das oligomere [1-Li · 1-H]₄ stellt somit eine Zwischenstufe bei der Umwandlung von Organolithium-Verbindungen RLi und Aminen in Li-Amide dar – eine lange Li-Amid-Leiter wäre dann entstanden, wenn alle Piperidinmoleküle deprotoniert worden wären^[17].

Die Kristallstruktur von [1-Li · 1-H]₄ stimmt auch bestens überein mit den Ergebnissen von Untersuchungen zur Carbonylierung von Lithiumamiden in Lösung, die von Nudelman et al. durchgeführt worden sind^[6–8]. So wurde auf die Existenz eines stabilen 1:1-Komplexes aus 1-Li und 1-H in THF aus ¹³C-NMR-Studien geschlossen. Außerdem konnte man aus der Umsetzung von 1-Li (hergestellt aus 1-H) mit CO und anschließender Aufarbeitung unter verschiedenen Bedingungen (durch Hydrolyse, Deuterolyse, Oxidation und nach Reaktion mit Cyclohexanon) schließen, daß ein stabiler 1:1-Komplex aus 1-Li und 1-H die reaktive Zwischenstufe ist^[6–8].

Arbeitsvorschrift

Herstellung der Kristalle von [1-Li · 1-H]₄: 1.00 mmol (0.63 mL, 1.6 M in Hexan) n-Butyllithium wurden zu einer Lösung von 2.00 mmol (0.17 g) Piperidin in 0.63 mL Hexan unter Stickstoff bei Raumtemperatur gegeben. Die Kristalle bildeten sich beim Abkühlen der Lösung auf 4 °C. Das Lösungsmittel wurde entfernt, die Kristalle zweimal mit 2 mL Pentan gewaschen und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 91.2 mg (62%); siehe auch Lit. [7f].

Eingegangen am 7. Mai 1992 [Z 5329]

CAS-Registry-Nummer:
1, 143268-20-6.

- [1] Übersichtsartikel: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209.
- [2] Übersichtsartikel: K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142.
- [3] a) J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 794–795; b) P. L. Hall, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *ibid.* **1991**, *113*, 9575–9585, zit. Lit.; c) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *ibid.* **1986**, *108*, 3415–3422.
- [4] D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 761–763, zit. Lit.
- [5] L. M. Jackman, L. M. Scarnoutzos, B. D. Smith, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6058–6063, zit. Lit.
- [6] Übersichtsartikel: N. S. Nudelman, *Carbonylation of Main-Group Organometallic Compounds*, in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1989**, 799–962.

- [7] a) N. S. Nudelman, E. S. Lewkowicz, D. G. Pérez, *Synthesis* **1990**, 917–920; b) D. G. Pérez, N. S. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 133–134; c) J. J. P. Furlong, E. S. Lewkowicz, N. S. Nudelman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1461–1465; d) N. S. Nudelman, D. G. Pérez, *ibid.* **1989**, 931–936; e) V. Rautenstrauch, M. Joyeux, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 73–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 85; f) D. G. Pérez, N. S. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 408–413.
- [8] N. S. Nudelman, E. Lewkowicz, J. J. P. Furlong, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [9] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 469–470.
- [10] W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 74–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 93.
- [11] Kristallstrukturdaten von [1-Li · 1-H]₄: (C₄₀H₈₄Li₄N₈), orthorhombisch, Raumgruppe *Pna2*₁, *a* = 22.077(1), *b* = 12.230(1), *c* = 16.528(1) Å, 6086 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer, (Cu_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = 193 K) gemessen, von denen 5578 unabhängig waren und 4295 mit *F*₀ > 4σ(*F*₀) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS), Verfeinerung (SHELXTL PLUS) zu *R* = 0.0606, *R*_w = 0.0491. Ein Lösungsmittelmolekül ist zweifach fehlgeordnet (0.54:0.46). Fehlgeordnete Atome isotrop, alle anderen Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert. H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, C gebundene H-Atome und fehlgeordnete N gebundene H-Atome auf berechneten Lagen, andere N gebundene H-Atome lokalisiert und verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht bestimmt werden. 477 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Microvax II durchgeführt [12–14]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320464, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.2, Siemens Analytical Instruments, 1991.
- [13] A. L. Spek, PLATON 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, 1988.
- [14] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1988.
- [15] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4719–4727; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 617–628.
- [16] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 869–870.
- [17] Es sind wahrscheinlich höhere Li-Amid-Oligomere mit Leiterstruktur, die sofort aus der Lösung ausfallen, wenn die letzten komplexierenden Amin-Moleküle lithiiert worden sind [1, 2].

Struktur- und Stabilitätstendenzen bei Fluor(methyl)plumbanen**

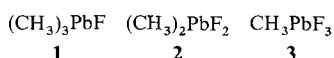
Von Martin Kaupp und Paul von R. Schleyer*

Die drastischen Stabilitätsunterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Pb^{IV}-Verbindungen lassen sich besonders gut anhand des Vergleichs von Tetraalkylplumbanen mit Bleitetrahalogeniden verdeutlichen: Während z.B. Et₄Pb eine relativ stabile Verbindung mit (immer noch) beträchtlicher industrieller Bedeutung ist, zersetzt sich PbCl₄ bereits bei tiefen Temperaturen^[1]. Et₂Pb dagegen ist unbekannt, PbCl₂ jedoch sehr stabil. Diese bemerkenswerten Unterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Verbindungen sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Chemie der schweren Elemente der Gruppen 13 und 14, scheinen jedoch noch nicht voll verstanden zu sein^[2]. Wir beschreiben nun ab-initio-Pseudopotentialberechnungen^[3] der Strukturen der Fluor(methyl)plumbane **1–3** sowie (CH₃)_nPb und PbF₄ der allgemeinen Formel (CH₃)_nPbF_{4–n}

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, M. Kaupp
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. M. K. bedankt sich für ein Kékulé-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. H. Stoll (Stuttgart) für wichtige Diskussionen und für die Überlassung unveröffentlichter Pseudopotentiale und Basissätze.

($n = 1-3$) und vergleichen die Stabilitäten dieser Verbindungen mit denen der entsprechenden divalenten Spezies $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$, CH_3PbF und PbF_2 .



Die optimierten Geometrien^[13] von **1–3** zeigen Abbildung 1. Die Bindungswinkel in diesen drei unsymmetrisch substituierten Molekülen weichen stark von idealen Tetraederwinkeln ab^[14]. Während die F-Pb-F-Winkel kleiner als

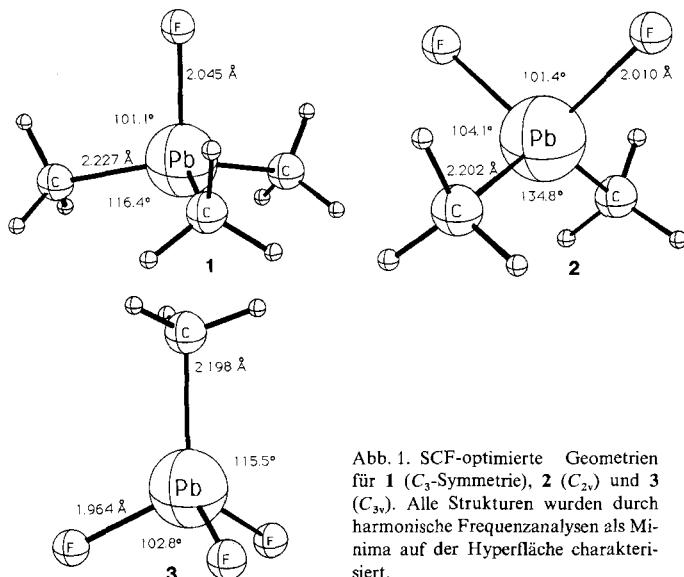
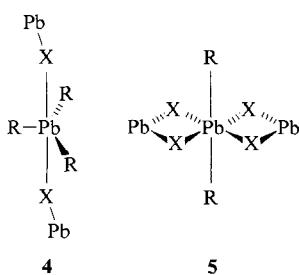


Abb. 1. SCF-optimierte Geometrien für **1** (C_3 -Symmetrie), **2** (C_{2v}) und **3** (C_{3v}). Alle Strukturen wurden durch harmonische Frequenzanalysen als Minima auf der Hyperfläche charakterisiert.

109.5° berechnet wurden, sind die C-Pb-C-Winkel erheblich größer. Dies gilt besonders für **2**, das einen C-Pb-C-Winkel von ca. 135° aufweist. Die C_3 Pb-Einheit in **1** ist fast planar. Diese Winkeldeformationen haben Konsequenzen für zahlreiche polymere Festkörperstrukturen: $R_3\text{PbX}_3$ - und $R_2\text{PbX}_2$ -Verbindungen (R = Alkyl, Aryl; X elektronegativer Substituent) bilden gewöhnlich Kettenstrukturen des Typs **4** bzw. **5**^[1b]. Dabei fällt besonders die planare PbR_3 -



Einheit in **4** (vgl. **1**) und die trans-Anordnung der Alkylgruppen in **5** (vgl. **2**) auf. Die berechneten Pb-C- und Pb-F-Abstände nehmen mit zunehmender Fluorsubstitution ab^[5], in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Untersuchungen an Fluormethanen und Fluorsilanen^[6].

Sowohl die Winkeldeformationen als auch die Bindungsverkürzung lassen sich mit Hybridisierung unter Verwendung nichtorthogonaler Hybridorbitale erklären^[6a, 7]. Abbildung 2 zeigt die „natürliche Populations-/Hybridisierungsanalyse“ (NPA) von Weinhold et al.^[8] ermittelten Partialladungen auf Blei, die p:s-Verhältnisse n bei Pb-spⁿ-Hybridisierung der zur Pb-C- und Pb-F-Bindung verwendeten Hybridorbitalen sowie die p:s-Verhältnisse, der durchschnittlichen Pb-Hybridisierung. Mit zunehmender Fluorsubstitution steigt die positive Ladung am Zentralatom, und die p-Orbital-Beiträge zu den bei der Bindung verwendeten Blei-Hybridorbitalen nehmen ab. Die größeren s-Beiträge zu den Bindungen führen zu der beobachteten Bindungsverkürzung. Da die auf die elektronegativen Fluor-substituenten gerichteten Hybride generell ungefähr doppelt so viel p-Charakter aufweisen als die für die Pb-C-Bindung verwendeten Hybride (Abb. 2), folgen die Abweichungen der Winkel von 109.5° den Erwartungen der Bent-Regel^[9].

Abbildung 2 zeigt die „natürliche Populationsanalyse“ (NPA) von Weinhold et al.^[8] ermittelten Partialladungen auf Blei, die p:s-Verhältnisse n bei Pb-spⁿ-Hybridisierung der zur Pb-C- und Pb-F-Bindung verwendeten Hybridorbitalen sowie die p:s-Verhältnisse, der durchschnittlichen Pb-Hybridisierung. Mit zunehmender Fluorsubstitution steigt die positive Ladung am Zentralatom, und die p-Orbital-Beiträge zu den bei der Bindung verwendeten Blei-Hybridorbitalen nehmen ab. Die größeren s-Beiträge zu den Bindungen führen zu der beobachteten Bindungsverkürzung. Da die auf die elektronegativen Fluor-substituenten gerichteten Hybride generell ungefähr doppelt so viel p-Charakter aufweisen als die für die Pb-C-Bindung verwendeten Hybride (Abb. 2), folgen die Abweichungen der Winkel von 109.5° den Erwartungen der Bent-Regel^[9].

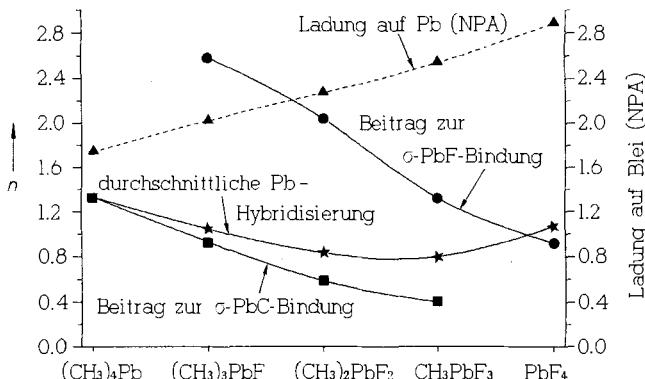


Abb. 2. p:s-Verhältnisse n bei Pb-spⁿ-Hybridisierung (basierend auf der „natürlichen Populationsanalyse“, NPA[7]) und partielle Atomladungen auf Blei (NPA[7]) für die homologe Reihe der Fluor(methyl)plumbane (die durchschnittliche NPA-Hybridisierung am Blei und die p:s-Verhältnisse der Blei-Hybridbeiträge zu den σ -bindenden „natural localized MOs“ (NLMOs)[7] sind angegeben). Die Unterschiede zwischen durchschnittlichem p:s-Verhältnis und dem p:s-Verhältnis der Blei-Beiträge zu den σ PbF-bindenden NLMOs in PbF_4 sind auf kleine hyperkonjugative Wechselwirkungen zurückzuführen.

Die 1,1-Eliminierung von F_2 , Methylfluorid oder Ethan aus diesen Pb^{IV} -Verbindungen führt zu Pb^{II} -Derivaten. Die Energiebilanzen ΔE für diese Reaktionen sind in Abbildung 3 aufgetragen. Generell werden diese Reaktionen mit zunehmender Zahl von Fluorsubstituenten im Edukt weniger endotherm oder stärker exotherm. So ist z.B. die CH_3F -Eliminierung im Falle von $(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$ **1 endotherm**, aber für CH_3PbF_3 **3 deutlich exotherm**. Offensichtlich destabilisieren

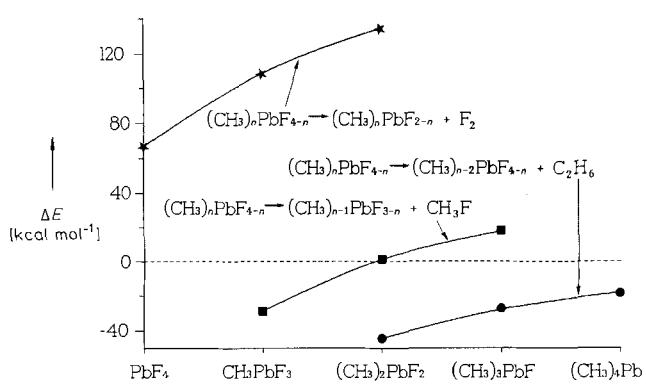


Abb. 3. Berechnete Energiebilanzen ΔE [kcal mol^{-1}] für 1,1-Eliminierungsreaktionen (Abspaltung von F_2 , C_2H_6 oder CH_3F) substituierter Pb^{IV} -Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{PbF}_{4-n}$ ($n = 0-4$). Diese Reaktionen wandeln Pb^{IV} - in Pb^{II} -Verbindungen um. Die MP4SDTQ-single-point-Rechnungen an den SCF-optimierten Geometrien[2,4] (vgl. Abb. 1) benutzen die gleichen Basissätze wie die Geometrieeoptimierungen[2] (die Reaktion $(\text{CH}_3)_4\text{Pb} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Pb} + \text{C}_2\text{H}_6$ wurde auf MP4SDQ-Niveau berechnet).

die Fluorsubstituenten die tetravalenten Bleiverbindungen. Als Folge ist die Disproportionierung $2(\text{CH}_3)_2\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{(3)\text{P}} + (\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ exotherm, die Reaktion $2\text{PbF}_2 \rightarrow \text{Pb}^{(3)\text{P}} + \text{PbF}_4$ dagegen deutlich endotherm^[10].

Diese Destabilisierung von Pb^{IV} -Verbindungen durch elektronegative Substituenten läßt sich ebenfalls durch die Hybridisierung verstehen. Die zunehmende Ladung am Metall kontrahiert die Blei-6s-Orbitale stärker als die 6p-Orbitale^[11]. Die ohnedies signifikanten Unterschiede in den radialen Ausdehnungen der s- und p-Orbitale von schweren Hauptgruppenelementen^[7] nehmen also durch die Substitution noch zu. Da eine effiziente Hybridisierung eine ähnliche Größe der beteiligten Orbitale voraussetzt, führen elektronegative Substituenten zu einem Anstieg der Hybridisierungsdefekte^[7] (vgl. Abb. 2), was wiederum weniger effektive Bindungen zur Folge hat. Ein möglicher Energiegewinn durch eine Zunahme der ionischen Bindungsanteile in den Polyhalogenverbindungen wird vermutlich durch die ebenfalls größere elektrostatische Abstoßung der Substituenten kompensiert.

Im Gegensatz zu diesen Pb^{IV} -Verbindungen wirken geminale Fluorsubstituenten in Alkanen und Silanen stabilisierend^[6]. Es wurde gezeigt, daß dies auf negative Hyperkonjugation $n(\text{F}) \rightarrow \sigma^*(\text{AH}, \text{AF})$ zurückzuführen ist ($\text{A} = \text{C}, \text{Si}$)^[6a]. Aufgrund ungünstigerer Orbitalüberlappung tragen diese hyperkonjugativen Wechselwirkungen, die zu einer Delokalisierung der Elektronendichte führen, nicht wesentlich zu einer Stabilisierung von mehrfach fluorsubstituierten Alkylplumbanen bei. Erste vergleichende Rechnungen mit quasirelativistischen und nichtrelativistischen Pseudopotentialen an den entsprechenden Stammverbindungen (H statt Alkyl) deuten an, daß auch relativistische Effekte zu den hier diskutierten Tendenzen beitragen. Wir werden bald detailliertere Analysen einer größeren Zahl von Verbindungen der Gruppe 14 in einer ausführlichen Originalmitteilung vorstellen.

Eingegangen am 9. April 1992 [Z 5295]

CAS-Registry-Nummern:

1, 420-54-2; **2**, 23890-85-9; **3**, 21986-71-0; $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}$, 63588-56-7; CH_3PbF_2 , 142947-24-8; PbF_2 , 7783-46-2.

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, 1985; b) P. G. Harrison in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987, S.183.
- [2] Schwerdtfeger et al., untersuchten kürzlich a) Organothalliumverbindungen (P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, G. A. Bowmaker, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 15) sowie b) eine Reihe von Hydriden und Halogeniden schwerer Elemente (P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck) mit Hilfe von Pseudopotentialrechnungen.
- [3] Vollständige Hartree-Fock-Gradienten-Geometrioptimierungen wurden mit dem Gaussian 90-Programm durchgeführt (Gaussian 90, Revision F, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. J. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. I. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Ind., Pittsburgh, PA, 1990). Quasirelativistische 4-Valenzelektronenpseudopotentielle für Pb und C sowie ein 7-Valenzelektronenpseudopotential für F wurden mit um eine d-Funktion und für Fluor mit um einen diffusen sp-Satz erweiterten Double-Zeta-Valenzbasissätzen eingesetzt (W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1991, 74, 1245; W. Küchle, A. Berger, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, unveröffentlicht; M. Dolg, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989; *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, 1984; M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 6012). Ein [4s1p]/[2s1p] Wasserstoff-Basisatz wurde verwendet (T. H. Dunning, H. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory* (Modern Theoretical Chemistry), Vol. 3, (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, 1977, S. 1). Die wichtigsten Geometrieparameter für die divalenten Spezies sind: RPb-C = 2.323 Å, $\angle \text{C-Pb-C} = 93.0^\circ (\text{Me}_2\text{Pb})$; RPb-C = 2.300 Å, RPb-F = 2.062 Å, $\angle \text{C-Pb-F} = 92.9^\circ (\text{MePbF})$; RPb-F = 2.027 Å, $\angle \text{F-Pb-F} = 95.8^\circ (\text{PbF}_2)$.
- [4] Siehe a) P. von R. Schleyer, *Abstract Orgn.* 352, Am. Chem. Soc. Meet. San Francisco, CA, April, 1992, b) R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm,

M. Nüsse, W. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. van E. Hommes, *Angew. Chem.* 1992, 104, 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 314.

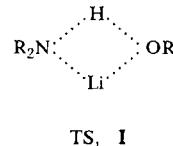
- [5] Unser für PbF_4 berechneter PbF -Abstand ist 1.924 Å. Die Pb-C -Bindungsänge in $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ist 2.248 Å, was in guter Übereinstimmung mit relativistischen Allelektronenrechnungen und dem Experiment ist. Vergleiche J. Almlöf, K. Faegri, Jr., *Theor. Chim. Acta* 1986, 69, 438).
- [6] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7362; b) D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 86.
- [7] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 1984, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 272; W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1988, 169, 403.
- [8] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 1985, 83, 735.
- [9] H. A. Bent, *Chem. Rev.* 1961, 61, 275.
- [10] Die MP4-Energie für die erste Reaktion ist $-18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, die für die zweite ist $+90.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, unter Berücksichtigung von Korrekturen für die Nullpunktsschwingungen und die atomare Spin-Bahn-Kopplung für $\text{Pb}^{(3)\text{P}}$ (vergleiche Lit. [11b]). Siehe Lit. [2b] für QCISD(T)-Ergebnisse zu Bleifluoriden und -hydriden.

- [11] a) Bei einer gegebenen Hauptquantenzahl werden Orbitale mit größerer Nebenquantenzahl generell weniger durch eine Erhöhung der Kernladung beeinflußt. Dies zeigt sich deutlich in den Spin-Bahn-gemittelten experimentellen s- \rightarrow p-Anregungsenergien [11b] für Pb^+ ($176 \text{ kcal mol}^{-1}$), Pb^{2+} ($206 \text{ kcal mol}^{-1}$) und Pb^{3+} ($258 \text{ kcal mol}^{-1}$); b) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular Nat. Bur. Standards 467, Washington, 1958.

Ein neuartiger Sechs-Zentren-Deprotonierungs-Lithiiierungs-Reaktionsmechanismus, gestützt durch die Kristallstrukturuntersuchung eines Lithiumcarbazolids**

Von Christoph Lambert, Frank Hampel und Paul von Ragué Schleyer*

Obwohl Deprotonierungs-Metallierungs-Reaktionen von NH-aciden Verbindungen mit LiOR-Basen in der Organischen Chemie eine große Rolle spielen^[1], sind bisher nur wenige mechanistische Details bekannt. Frühere experimentelle und theoretische Untersuchungen legen einen Vier-Zentren-Übergangszustand (TS) **I** nahe^[2].



Wir schlagen einen alternativen, zweistufigen Mechanismus vor, der in protischen Medien bei ähnlichen NH- und OH-Aciditäten durchlaufen werden könnte (Schema 1). Dieser Mechanismus beinhaltet einen Vorläufer-Komplex **II**, der aus der NH-Säure, der LiOR-Base und einem zusätzlichen, durch Wasserstoffbrücken gebundenen ROH-Solvansmolekül besteht. Anschließend werden ein Sechs-Zentren-Übergangszustand **III** und ein Produktkomplex **IV** gebildet. Weder im Übergangszustand **III** noch in den Komplexen **II** und **IV** liegen Lithium-Stickstoff-Kontakte vor.

Dieser Reaktionspfad wird durch eine Kristallstruktur des Lithiumcarbazolids **1** (Heb = Carbazol) (Abb. 1) gestützt^[3]. Komplex **1** wurde durch Deprotonierung einer Carbazol-Lösung in THF durch eine *t*BuOLi/*t*BuOH-Mischung in THF hergestellt. Während die Deprotonierung in THF mit *n*BuLi

* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Lambert, Dipl.-Chem. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

** Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. C. L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.