

- [2] H. Mahler, M. Braun, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5145–5148; *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1379–1395.
- [3] Die entsprechenden Tolsylsulfonylimine ergeben deutlich niedrigere Diastereoselektivitäten: H. Mahler, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1989**.
- [4] a) J. Lichtenberger, J.-P. Fleury, B. Barette, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1955**, 669–680; G. Tosolini, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2731–2737; b) G. Kresze, R. Albrecht, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 781–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 595–596; R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 483–489.
- [5] Vergleiche K. Griesbaum, H. Keul, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 748–749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 716.
- [6] S. Ji, L. B. Gortler, A. Waring, A. Battisti, S. Bank, W. D. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5311–5312.
- [7] Vergleiche J. Jurzac, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 149–164.
- [8] Vergleiche T. Mukaiyama, *Org. React.* **1982**, 28, 203–331.
- [9] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 542–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 556–569; M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *ibid.* **1987**, 99, 1186–1188 bzw. **1987**, 26, 1141–1143; M. T. Reetz, *ibid.* **1991**, 103, 1559–1573 bzw. **1991**, 30, 1531–1546.
- [10] Bei der Aldolreaktion mit dem Lithiumenolat von Isobuttersäuremethyl-ester entsteht neben **11 a** das an C3 diastereomere Produkt im Verhältnis von 8:1 zugunsten der chelatkontrollierten Verbindung. Die Kopplungskonstante  $J(^1\text{H},^3\text{H})$  für *cis*-konfiguriertes **12 a** ergibt sich zu 6.8 Hz.
- [11] S. Futagawa, T. Inui, T. Shiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3308–3310; D. H. Rich, E. T. O. Sun, *J. Med. Chem.* **1980**, 23, 27–33; D. J. Kempf, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3921–3926.
- [12]  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3] = \text{Tris}[3-(\text{heptafluoropropylhydroxymethyl})-d\text{-camphorato}]$ -europium (bezogen von Aldrich).
- [13] In Gegenwart von  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  sind die Resonanzfrequenzen der Protonen H4 und H5 der enantiomeren Verbindung *ent*-**12 a** zu höheren, und die der Verbindungen *ent*-**12 b,c** zu niedrigeren Feldstärken verschoben.
- [14] D. A. Evans, D. A. Evrard, S. D. Rychnovsky, T. Früh, W. G. Whittingham, K. M. DeVries, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1189–1192; R. M. Williams, J. A. Hendrix, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 889–917.

## [ $\text{Tc}_6\text{X}_8$ ]-Cluster in ternären Technetiumchalcogeniden\*\*

Von Welf Bronger\*, Martin Kanert, Markus Loevenich, Dieter Schmitz und Klaus Schwochau

Oktaedrische Baueinheiten aus sechs Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframatom sind schon seit mehr als vier Jahrzehnten bekannt. Für die Anionen X, die diese  $\text{M}_6$ -Oktaeder in der ersten Sphäre umhüllen, werden zwei unterschiedliche Anordnungen beobachtet: Die  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ -Cluster mit einer Koordination durch X-Atome über den Kanten der  $\text{M}_6$ -Oktaeder und die  $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Cluster mit einer Koordination über den Flächen. Die erstgenannte Zusammensetzung tritt vornehmlich bei Niob- und Tantal-, die zweite bei Molybdän- und Wolframverbindungen auf. Im kristallinen Festkörper werden die Cluster im allgemeinen über ihre M-Atome durch anionische Brücken miteinander verknüpft.

Entsprechende Rheniumcluster, deren Existenz in den sechziger Jahren bereits diskutiert wurde<sup>[1]</sup>, konnten erstmals 1978 in ternären Sulfiden wie  $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$  nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>. Als charakteristische Baueinheiten treten  $[\text{Re}_6\text{S}_8]$ -Cluster auf, die über weitere S-Atome oder  $\text{S}_2$ -Baugruppen zu anionischen Gerüststrukturen verknüpft sind. Die Alkalimetall-Ionen besetzen Lücken mit geeigneten Schwefelkoordinationen.

Gibt es analoge Technetiumcluster? Wir sind dieser Frage über die Darstellung und die strukturelle Charakterisierung

[\*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. M. Kanert, Dipl.-Chem. M. Loevenich, Dr. D. Schmitz  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

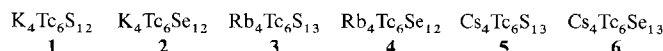
Prof. Dr. K. Schwochau  
Institut für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich GmbH

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin möchten wir herzlich für Gastfreundschaft und Unterstützung im Institut für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich danken.

ternärer Technetiumchalcogenide nachgegangen und können jetzt über unsere Ergebnisse berichten.

Die Synthesen der gewünschten Verbindungen konnten wir in einem radiochemischen Labor des Instituts für Nuklearchemie des Forschungszentrums Jülich durchführen. Es wurde das Technetium-Isotop  $^{99}\text{Tc}$  eingesetzt, das als einziges unter den langlebigen Nucliden in wägbaren Mengen durch induzierte Spaltung von  $^{235}\text{U}$  mit thermischen Neutronen zugänglich ist.  $^{99}\text{Tc}$  zerfällt unter  $\beta^-$ -Emission ( $t_{1/2} = 2.12 \times 10^5 \text{ a}$ ,  $E_{\text{max}} = 0.29 \text{ MeV}$ ). Technetium und seine Verbindungen wurden in Plexiglasboxen gehandhabt, die die  $\beta$ -Strahlung weitgehend zurückhalten.

Uns gelang die Darstellung der ternären Technetiumchalcogenide **1–6**. Zur Synthese der Sulfide werden Alkalime-



tallcarbonat, elementares Technetium und Schwefel in einer Argonatmosphäre ca. 8 h auf 800 °C erhitzt. Nach Extraktion der erkalteten Schmelzen mit Wasser und Ethanol erhält man gut ausgebildete, schwarz glänzende Kristalle. Die Synthese der Selenide gelingt analog in einer Wasserstoffatmosphäre. Beim Versuch, die Schwefelverbindungen im Wasserstoffstrom darzustellen, erhält man neuartige Clusterstrukturen, mit deren Aufklärung wir derzeit beschäftigt sind.

Alle sechs phasenrein erhaltenen Chalcogenide kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt, Verbindungen gleicher Zusammensetzung sind jeweils untereinander isotyp. Struktur-

Tabelle 1. Abmessungen der monoklinen Elementarzellen (Raumgruppe  $C2/c$ ) der ternären Technetiumchalcogenide **1–6**. Die aus Guinier-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten sind in Å oder Grad angegeben (Standardabweichungen in Klammern).

Verb.	a	b	c	$\beta$
$\text{K}_4\text{Tc}_6\text{S}_{12}$ <b>1</b>	16.463(4)	9.667(3)	11.841(2)	91.40(2)
$\text{K}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>2</b>	17.165(2)	10.019(2)	12.301(2)	91.42(1)
$\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>3</b>	9.745(2)	16.595(4)	13.913(3)	99.83(2)
$\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>4</b>	17.640(4)	10.092(1)	12.464(1)	91.30(1)
$\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>5</b>	9.983(1)	17.120(4)	13.643(3)	100.68(1)
$\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{13}$ <b>6</b>	10.275(2)	17.826(3)	14.161(4)	100.89(2)

aufklärungen an Einkristallen<sup>[3]</sup> ergaben, daß in beiden Strukturtypen  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Cluster als Baueinheiten auftreten (Abb. 1). Dabei bilden die sechs Technetiumatome jeweils

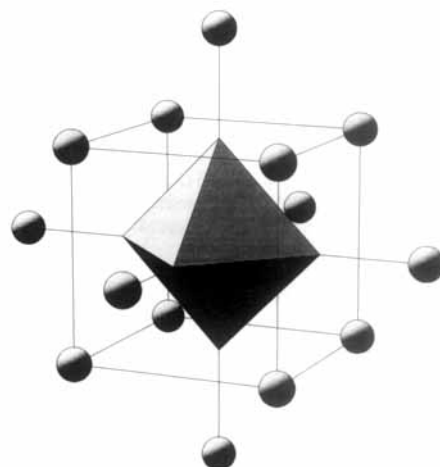


Abb. 1.  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Baueinheit mit Brückenchalcogenatomen.

nahezu reguläre Oktaeder, deren mittlere Abmessungen in Tabelle 2 wiedergegeben sind. Die acht Chalcogenatome sind über den Oktaederflächen angeordnet. Die resultierenden Würfel sind wiederum nahezu regulär (Tabelle 2). Die  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder jeder  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Baueinheit werden über weitere X-Atome oder  $\text{X}_2$ -Gruppen in allen drei Raumrichtungen mit benachbarten Oktaedern verknüpft. Die Alkalimetall-Ionen sind in geeignete Lücken dieser anionischen Gerüststrukturen eingelagert. Dabei wird dem Raumbedarf der Kationen offensichtlich durch eine Variation der die  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Einheiten verknüpfenden Brücken Rechnung getragen. So erfolgt der Aufbau der Gerüststruktur bei den Kaliumverbindungen **1** und **2** durch eine Verknüpfung der  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -

fen, während im Sulfid **5** dafür zwei  $\text{S}^{2-}$ - und vier  $\text{S}_2^{2-}$ -Brücken benötigt werden. In entsprechenden Rheniumverbindungen, die zum Teil mit den hier vorgestellten Technetiumverbindungen isotyp sind, konnten wir analoge Abfolgen beobachten<sup>[4-8]</sup>.

Tabelle 2. Mittelwerte vergleichbarer interatomarer Abstände  $d$  [Å] und Winkel  $\theta$  [°] (die tatsächlichen Werte liegen innerhalb des angegebenen Intervalls) [a].

	$\text{K}_4\text{Tc}_6\text{S}_{12}$ <b>1</b>	$\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>3</b>	$\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ <b>5</b>	$\text{K}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>2</b>	$\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ <b>4</b>	$\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{13}$ <b>6</b>
$d(\text{Tc}-\text{Tc})$	$2.61 \pm 0.02$	$2.60 \pm 0.02$	$2.61 \pm 0.02$	$2.64 \pm 0.02$	$2.65 \pm 0.02$	$2.64 \pm 0.02$
$d(\text{Tc}-\text{X}^i)$	$2.39 \pm 0.03$	$2.38 \pm 0.03$	$2.39 \pm 0.03$	$2.51 \pm 0.03$	$2.51 \pm 0.05$	$2.50 \pm 0.02$
$d_{\text{Tc}}-\text{X}^a$	2.476 $\pm 0.002$	$2.47 \pm 0.03$	$2.47 \pm 0.08$	$2.62 \pm 0.03$	2.623 $\pm 0.005$	$2.59 \pm 0.06$
$d(\text{X}^a-\text{X}^a)$	2.110 [b]	$2.03 \pm 0.05$	$2.10 \pm 0.03$	2.403 [b]	2.427 [b]	$2.39 \pm 0.03$
$d(\text{X}^i-\text{X}^i)$	$3.37 \pm 0.03$	$3.36 \pm 0.05$	$3.37 \pm 0.06$	$3.54 \pm 0.04$	$3.55 \pm 0.07$	$3.54 \pm 0.07$
$\theta(\text{Tc}-\text{Tc}-\text{Tc})$	$60.0 \pm 0.7$	$60.0 \pm 0.9$	$60.0 \pm 0.8$	$60.0 \pm 0.6$	$60.0 \pm 0.5$	$60.0 \pm 0.9$
$\theta(\text{X}^i-\text{X}^i-\text{X}^i)$	$90.0 \pm 1.5$	$90.0 \pm 1.6$	$90.0 \pm 1.5$	$90.0 \pm 1.6$	$90.0 \pm 1.9$	$90.0 \pm 1.3$

[a]  $\text{X}^i$ : Chalcogenatome der  $[\text{Tc}_6\text{X}_8]$ -Einheiten,  $\text{X}^a$ :  $\text{Tc}_6$ -Cluster verbrückende Chalcogenatome. [b] In den Verbindungen  $\text{A}_4\text{Tc}_6\text{X}_{12}$  besetzen die die  $\text{X}_2$ -Brücken bildenden  $\text{X}^a$ -Atome eine Punktlage, so daß es sich hier nicht um einen Mittelwert, sondern um den tatsächlichen Abstand handelt.

Cluster über jeweils vier X- und zwei  $\text{X}_2$ -Brücken nach dem Schema  $\text{K}_4[\text{Tc}_6\text{X}_8]\text{X}_{4/2}(\text{X}_2)_{2/2}$  (Abb. 2). Bei den Caesiumverbindungen **5** und **6** hingegen werden größere Lücken da-

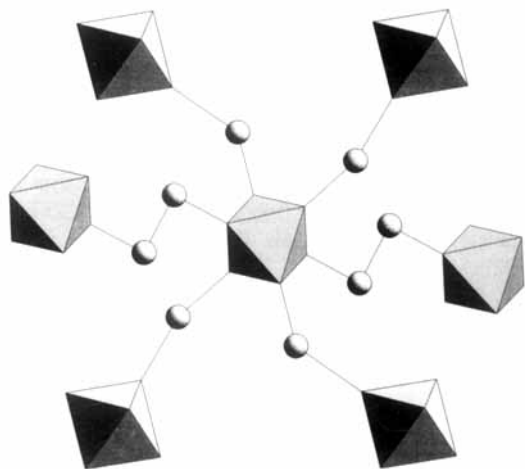


Abb. 2. Verknüpfung der  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder innerhalb der Gerüststruktur  $\{[\text{Tc}_6\text{X}_8]\text{X}_{4/2}(\text{X}_2)_{2/2}\}^{4-}$ . Der Übersichtlichkeit halber wurden die die  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder umhüllenden  $\text{X}_8$ -Würfel weggelassen.

durch ermöglicht, daß jeweils nur zwei X-, dafür aber vier  $\text{X}_2$ -Brücken ausgebildet werden, so daß die Formel  $\text{Cs}_4[\text{Tc}_6\text{X}_8]\text{X}_{4/2}(\text{X}_2)_{4/2}$  resultiert (Abb. 3). In Übereinstimmung mit diesem Bild ist, daß in der Struktur von **4**, bedingt durch die relativ großen Selenatome, eine Verknüpfung über vier  $\text{Se}^{2-}$ - und zwei  $\text{Se}_2^{2-}$ -Brücken ausreicht, um den notwendigen Raum für die einzulagernden  $\text{Rb}^+$ -Ionen zu schaf-

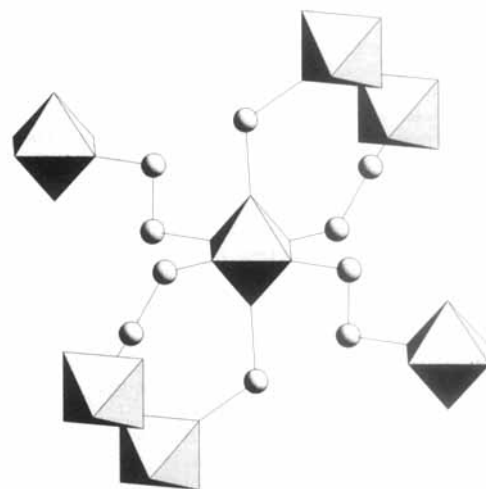


Abb. 3. Verknüpfung der  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder innerhalb der Gerüststruktur  $\{[\text{Tc}_6\text{X}_8]\text{X}_{2/2}(\text{X}_2)_{4/2}\}^{4-}$ . Der Übersichtlichkeit halber wurden die die  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder umhüllenden  $\text{X}_8$ -Würfel weggelassen.

$[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Cluster wurden in der Chemie des Technetiums bisher nicht sicher nachgewiesen. Verwandt erscheinen Baugruppen, die als  $\{[\text{Tc}_6\text{Br}_5]\text{Br}_6\}^{2-}$ -Anionen beschrieben werden<sup>[9,10]</sup>. Dabei wird eine statistische Verteilung der fünf Bromid-Ionen auf die acht Positionen des  $\text{X}_8$ -Würfels angenommen. Die analytisch ermittelte Zusammensetzung führt hier allerdings zu einer gemischtvalenten Verbindung, die im Widerspruch zum beobachteten Magnetismus und der hohen Symmetrie der  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder steht (siehe folgenden Abschnitt).

In den von uns vorgestellten ternären Technetiumchalcogeniden liegen die Technetiumatome in allen Fällen in der Oxidationsstufe III vor. Das bedeutet 24 Valenzelektronen pro  $\text{Tc}_6$ -Einheit. Nach MO-Rechnungen sind damit alle bindenden Zustände besetzt und eine stabile Elektronenkonfiguration erreicht<sup>[11]</sup>. In Übereinstimmung damit ist auch die Beobachtung, daß nahezu reguläre  $\text{Tc}_6$ -Oktaeder auftreten, kollektive Jahn-Teller-Effekte also nicht beobachtet werden<sup>[12]</sup>. Auch das magnetische Verhalten paßt in dieses Bild: Wir fanden für alle sechs Verbindungen bis zu tiefen Temperaturen nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilitäten im Bereich von  $-490$  bis  $-665 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der diamagnetischen Korrekturen<sup>[13]</sup> ergibt sich ein schwacher temperaturunabhängiger Paramagnetismus, der für Clusterverbindungen häufig beobachtet wird<sup>[14-16]</sup>.

Eingegangen am 13. November 1992 [Z 5682]

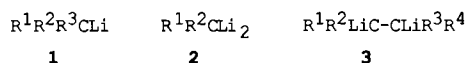
- [1] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
- [2] M. Spangenberg, W. Bronger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 368.
- [3] Datensammlung mit dem Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4. Absorptionskorrektur nach dem  $\psi$ -Scan-Verfahren.  $\text{K}_4\text{Tc}_6\text{S}_{12}$ : 9882 gemessene Reflexe ( $\text{AgK}_\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ), 1648 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ ,  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.037$ ;  $\text{K}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ : 13 337 gemessene Reflexe ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 1593 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ ,  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.038$ ;  $\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ : 7410 gemessene Reflexe

- ( $\text{AgK}\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ), 1013 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.073$ ,  $R_w = 0.090$ ;  $\text{Rb}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{12}$ : 7246 gemessene Reflexe ( $\text{AgK}\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ), 880 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.062$ ;  $\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{S}_{13}$ : 14430 gemessene Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 1464 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.059$ ;  $\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{13}$ : 19761 gemessene Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 1713 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.052$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56879, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] W. Bronger, M. Spangenberg, *J. Less. Common Met.* **1980**, 76, 73.  
 [5] W. Bronger, H.-J. Miessen, P. Müller, R. Neugröschel, *J. Less Common. Met.* **1985**, 105, 303.  
 [6] W. Bronger, H.-J. Miessen, R. Neugröschel, D. Schmitz, M. Spangenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 525, 41.  
 [7] W. Bronger, T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 74.  
 [8] W. Bronger, M. Loevenich, D. Schmitz, T. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 91.  
 [9] V. I. Spitzin, S. V. Krytchikov, M. S. Grigoriev, A. F. Kuzina, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 136.  
 [10] S. V. Krytchikov, A. F. Kuzina, V. I. Spitzin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 153.  
 [11] B. E. Bursten, F. A. Cotton, G. G. Stanley, *Isr. J. Chem.* **1980**, 19, 132.  
 [12] W. Bronger, J. Fleischhauer, H. Marzi, G. Raabe, W. Schleker, T. Schuster, *J. Solid State Chem.* **1987**, 70, 29.  
 [13] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.  
 [14] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295.  
 [15] C. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, A. Le Traon, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 197.  
 [16] W. Bronger, H.-J. Miessen, *J. Less Common Met.* **1982**, 83, 29.

## Reduktion geminaler Dihalogencyclopropane mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl; Cyclopropylderivate von Dilithiomethan und 1,2-Dilithioethan sowie Rückschlüsse auf die intermediären Lithium-Carbenoide

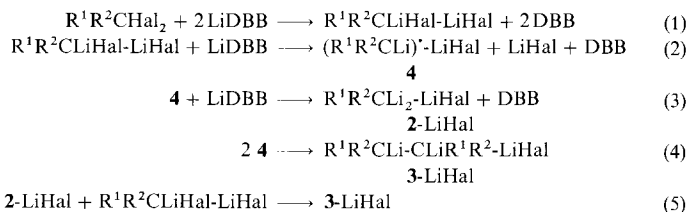
Von Cornelis P. Vlaar und Gerhard W. Klumpp\*

Der Vielfalt gewöhnlicher Alkylolithiumverbindungen **1**<sup>[1]</sup>, darunter auch 1,*n*-Dilithioalkane ( $n \geq 4$ ), und ihrer ausführlich untersuchten Chemie stehen nur wenige geminale (**2**) und vicinale Dilithiumverbindungen (**3**) gegenüber, deren Chemie noch weitgehend eine terra incognita ist<sup>[2]</sup>. Als Folge der Coulomb-Abstoßung erwartet man für **2** und **3** erhöhte Energien<sup>[3]</sup>. Dementsprechend findet man erschwerte Bil-



dung<sup>[4]</sup> und sehr leichte Zersetzung<sup>[5]</sup>. Die Zugänglichkeit von **2** und **3** unterliegt außerdem einer gravierenden methodischen Beschränkung: Die gangbarste Route zu Organolithiumverbindungen,  $\text{RHal} \rightarrow \text{RLi}$ , ist für diese Verbindungen zweistufig, und nur selten kann die Weiterreaktion zu **2** und **3** der im ersten Schritt gebildeten Halogenlithiumverbindungen mit der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Eliminierung von LiHal konkurrieren<sup>[6]</sup>. Die Reduktion geminaler Dihalogenide mit vier Äquivalenten Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl (LiDBB) bei ca.  $-80^\circ\text{C}$  (Schema 1) kann zu Verbindungen vom Typ **2** (2-LiHal [Gl. (3)]) und **3** führen. 3-LiHal entsteht durch Dimerisierung von **4** [Gl. (4)] oder Reaktion von  $\text{R}^1\text{R}^2\text{CLiHal-LiHal}$

Hal mit 2-LiHal [Gl. (5)]. Unsere bisherigen Studien fortführend<sup>[7]</sup> haben wir nun 7,7-Dihalogennorcarane (**5a,b**) und ähnliche Verbindungen dieser Reaktion unterworfen. Dabei wurde neben den erwarteten Verbindungen **7** und **8** eine neue Verbindung vom Typ **3**, 9-LiCl, gefunden. Als Derivat des labilen Cyclopropylmethylthiums<sup>[8]</sup> ist 9-LiCl auffallend stabil. Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses (**7** + **8**):**9** von den Reaktionsbedingungen konnten erstmals Rückschlüsse auf die Aggregation von Carbenoiden  $\text{R}^1\text{R}^2\text{-CLiHal-LiHal}$  [Schema 1, Gl. (1)] gezogen werden.



Schema 1. DBB = 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl. Strukturen der hier angeführten Verbindungen sind unbekannt. Modifikation von Organolithiumverbindungen durch Lithiumhalogenid steht jedoch außer Zweifel [7c, 13, 16]. Dies soll hier und im Text durch Zufügung von -LiHal (dem keine stöchiometrische Bedeutung zukommt) zu den Bruttoformeln und Verbindungsnummern oder durch Umschreibungen wie „Lithiumverbindungen des Typs“ zum Ausdruck gebracht werden. Einige mutmaßliche Strukturen werden im folgenden diskutiert.

Zu 0.2 mmol **5a** (**5b**) in 10 mL Ether fügte man bei  $-95^\circ\text{C}$  unter Rühren aus einer Spritze 2 mL einer 0.45-molaren Lösung von LiDBB in THF. Dabei ließ man das Reagens langsam entlang der auf  $-95^\circ\text{C}$  gehaltenen Innenseite des Reaktionsgefäßes in die Lösung des Substrats fließen. Man hielt 5 min auf der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur, wonach man die Reaktion durch Zufügen von MeOD beendete. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde gaschromatographisch analysiert. Aufgrund ihrer Deuterolyse (Protolyse)produkte (7-Deuterio- und 7,7-Dideuterionorcaran sowie **10** und **12**<sup>[9]</sup>) identifizierte man Lithiumverbindungen

Tabelle 1. LiDBB-Reduktion von **5a** und **5b**. Ausbeuten [%] an Lithiumverbindungen der Typen **7**–**9** sowie an sonstigen Verbindungen aufgrund gaschromatographischer Analyse (innerer Standard: *n*-Decan) nach Deuterolyse [a].

Ver- such	<b>5a,b</b>	<i>T</i> [°C]	Additiv [b]	<b>7</b> [c]	<b>8</b> [c]	<b>9</b> [d]	sonstige Verb., Ausb. [%]
1	Cl	-95			1 [e]	9	<b>6a</b> , 50
2	Cl	-75			6 [e]	71	
3	Cl	-75	5 [f] TMEDA [g]		14 [e]	50	
4	Cl	-65	5 [f] PMDTA [h]	31 ± 3	6 ± 3	13	
5	Cl	-65	2 [f] TMTAN [i]	52 ± 3	9 ± 3	15	
6	Cl	-40 [j]			8 [e]	72	
7	Cl	-30			14 [e]	60	
8	Cl	-75			0	39 [k]	<b>10</b> (Y = H), 11 [l]; <b>13</b> , 7
9	Cl	0			11 [e]	11	<b>11</b> , 58
10	Cl	25 [m]			1 < [e]	0	<b>12</b> (Y = H), 11; <b>15</b> , 48
11	Br	-95		25	8	25	
12	Br	-95	5 [f] TMEDA [g]	40 ± 3	8 ± 3	2	
13	Br	-95 [n]		24	55	1 <	

[a] Alle nachweisbaren Komponenten werden angegeben. Der Verbleib der in den Materialbilanzen fehlenden Stoffmengen ist unbekannt. [b] Zusammen mit **5a,b** vorgelegt. [c] Aus dem durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelten Verhältnis von 7,7-Dideuterio- und 7-Deuterionorcaran. [d] <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß nur dideuteriertes Material vorlag. [e] Summe von **7** und **8**. Deuteriumverteilung durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nicht genau ermittelbar. [f] Äquivalente, bezogen auf **5a** (**5b**). [g] TMEDA: *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin. [h] PMDTA: *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylen-triamin. [i] TMTAN: *N,N',N''*-Trimethyltriazacyclononan. [j] Nach der üblichen Reaktionsdauer wurde auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt und eine gekühlte Lösung von *t*BuCl in THF zugefügt bis die Farbe von Blau nach Rot umschlug. Danach wurde deuterolysiert. [k] Es wurde Dimethylsulfat zugefügt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde wäßrig aufgearbeitet. Ausbeute an 7,7-Dimethyl-7,7-dinorcaran. [l] Herkunft unbekannt. [m] Nach 2.5 h mit MeOH versetzt. [n] Inverse Addition. Eine Lösung von **5b** wurde zu acht Äquivalenten LiDBB getropft.

[\*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. C. P. Vlaar  
 Scheikundig Laboratorium Vrije Universiteit  
 De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)