

liganden vorgeschlagen. Dies ist der erste massenspektrometrische Nachweis einer synthetischen Hydrogenperoxo-eisen(III)-Zwischenstufe; er stützt auch die Formulierung von „aktiviertem BLM“ als $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BLM})\text{OOH}]^{2+}$ [4, 11].

Die Zwischenstufe **2** kann Alkane oxidieren. Die Umsetzung von Cyclohexan mit H_2O_2 in Gegenwart von **1** (1000:100:1) führt innerhalb von 0.5 h zur Bildung von 13 Äquivalenten Cyclohexanol und 5 Äquivalenten Cyclohexanon (bezogen auf **1**); dies entspricht 36 Turnover h^{-1} . Diese Aktivität ähnelt der von $\text{Fe}(\text{tpa})$ - und $\text{Fe}(\text{bpy})$ -Komplexen^[6] sowie der der „Gif-Katalysatoren“^[12]. Letztere sind bisher die besten Nichthäm-Eisen-Katalysatoren für Oxidationen. Die Zwischenstufe **2** wird auch in Gegenwart des Substrats beobachtet, und die Oxidation von Cyclohexan hört mit Verschwinden der violetten Farbe auf; dies weist auf die Mitwirkung von **2** an der katalytischen Oxidation von Cyclohexan hin. Weitere Experimente zur Aufklärung der Rolle von **2** in der Katalyse laufen.

Mit dem neuen fünfzähligen Liganden N4Py konnten wir also einen luftstabilen Low-spin-Eisen(II)-Komplex synthetisieren, der in hohen Ausbeuten mit H_2O_2 unter Bildung einer instabilen Low-spin-Eisen(III)-Zwischenstufe **2** reagiert. Die Zwischenstufe **2** ist stabil genug, um durch Elektrospray-Massenspektrometrie als $[(\text{N4Py})\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ charakterisiert werden zu können. **2** hydroxyliert Cyclohexan effizient. Unsere Untersuchungen zeigen, daß Hydrogenperoxokomplexe auch ohne einen Amidatoliganden, wie er in Bleomycin auftritt, gebildet werden können. Sie ergaben weiterhin, daß die $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ -Einheit in Nichthäm-Eisen-Oxygenasen eine mögliche Alternative zu Oxo-eisen-Verbindungen in hohen Oxidationsstufen darstellen kann^[11].

Experimentelles

Vorsicht: Komplexe mit organischen Liganden und Perchlorat-Anionen können explosiv sein!

N4Py: Picolylchlorid·HCl (6.8 g, 41.5 mmol) wurde bei 0 °C zu einer wässrigen Lösung von NaOH (5 M, 8.3 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren gab man diese Lösung zu Bis(2-pyridyl)methylamin (4.13 g, 20.75 mmol) und weiterer wässriger NaOH (5 M, 8.3 mL). Diese Lösung wurde 48 h bei 25 °C gerührt. Anschließend Zugabe von konzentrierter HClO_4 führte zur Ausfällung eines gelben Feststoffes, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Die Behandlung dieses Perchlorates mit 2.5 M NaOH und Extraktion mit Dichlormethan gab das freie Amin N4Py (2.84 g, 38% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 3.97 (s, 4H, CH_2), 5.35 (s, 1H, CH), 7.13 (m, 4H, Py), 7.63 (m, 8H, Py), 8.51 (d, 2H, J = 4.8 Hz, Py), 8.57 (d, 2H, J = 4.7 Hz, Py).

1: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.215 g, 0.403 mmol) wurde zu einer Lösung von N4Py (0.144 g, 0.392 mmol) in Methanol/Acetonitril (1:1) gegeben. Die Lösung wurde 5 min gerührt und dann in ein Ethylacetat-Bad gestellt. Das rote, kristalline Produkt wurde gesammelt und mit Ethylacetat gewaschen; dabei wurde **1** in Form dunkler, roter Kristalle erhalten (0.178 g, 65% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN , 25 °C): δ = 4.27 (d, 2H, J = 18.1 Hz, CH_2), 4.40 (d, 2H, J = 18.1 Hz, CH_2), 6.34 (s, 1H, CH), 7.06 (d, 2H, J = 7.8 Hz, Py), 7.33 (m, 4H), 7.68 (m, 2H, Py), 7.88 (m, 4H, Py), 8.90 (d, 2H, J = 5.4 Hz, Py), 9.03 (d, 2H, J = 5.4 Hz, Py); UV/Vis (Aceton): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 382 (5700), 458 (4000); korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 12. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 8. März 1995 [Z 7563]

Stichworte: Elektrospray-Massenspektrometrie · Hydroperoxidverbindungen · Nichthäm-Eisenverbindungen · Sauerstoffaktivierung

- [3] a) J. Stubbe, J. W. Kozarich, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1107–1136; b) S. M. Hecht, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 383–391.
- [4] a) J. W. Sam, X.-J. Tang, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5250–5256; b) T. E. Westre, K. E. Loeb, J. M. Zaleski, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *ibid.* **1995**, *117*, 1309–1313; c) R. M. Burger, T. A. Kent, S. B. Horwitz, E. Münck, J. Peisach, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 1559–1564.
- [5] R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7971–7977.
- [6] a) R. A. Leising, J. Kim, M. A. Pérez, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9524–9530; b) S. Ménage, J.-M. Vincent, C. Lambreaux, G. Chottard, A. Grand, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4766–4773.
- [7] a) Y. Zang, T. E. Elgren, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 811–813; b) S. Ménage, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., M. Fontecave, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 203–205.
- [8] Kristallstrukturdaten: $1 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{FeN}_6\text{O}_9 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, M_r = 695.30), T = –143 °C, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, a = 12.191(1), b = 18.500(1), c = 13.015(1) Å, β = 95.928(8)°, V = 2919.6(4) Å³, Z = 4. Ein roter, kastenförmiger Kristall der Abmessung $0.12 \times 0.35 \times 0.48$ mm wurde auf eine Glasfaser geklebt und unter Verwendung eines On-line-Stickstoff-Kühlsystems abgekühlt. 7130 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD-4F-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung gemessen. Für 4543 eindeutige, beobachtete Reflexe mit $I > 4.0 \sigma(I)$ und 503 aufgelöste Parameter wurde die Struktur zu R = 0.046 und R_w = 0.049 verfeinert. Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie Skalenvariationen korrigiert, nicht jedoch für Absorption. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson-Methoden gelöst, und eine Erweiterung des Modells war durch die Anwendung direkter Methoden auf die Differenzstrukturfaktoren mit Hilfe des Programms DIR-DIF möglich. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] a) P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. IV (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1179; b) V. L. Goedken, Y. Park, S.-M. Pong, J. Molin Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7693–7701; c) L. E. McCandlish, B. D. Santarsiero, N. J. Rose, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 3053–3056.
- [10] a) S. Ahmad, J. D. McCallum, A. K. Shiemke, E. H. Appelman, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2230–2233; b) B. A. Brennan, Q. Chen, C. Juarez-García, A. E. True, C. J. O'Connor, L. Que, Jr., *ibid.* **1991**, *30*, 1937–1943.
- [11] Die massenspektrometrischen Peaks des Kations $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BLM})\text{OOH}]^{2+}$ überlappen mit denen von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BLM})\text{Cl}]^{2+}$, das in beträchtlichen Anteilen in der Probe von „aktiviertem BLM“ vorhanden ist [4a].
- [12] D. H. R. Barton, D. Doller, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 504–512, zit. Lit.

Die Strukturen von lithiiertem und nichtlithiiertem 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol im Kristall**

Thomas Kottke, Kuangsen Sung und Richard J. Lagow*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Das Dehydrobenzolkonzept geht auf die Studien der Reaktion von Phenyllithium mit Fluorbenzol durch Wittig im Jahre 1942 zurück^[1]. Die Existenz von Benz-in (1,2-Didehydrobenzol) und seinen Derivaten als Intermediate wurde später in den Arbeitskreisen von Roberts^[2], Huisgen^[3] und Wittig^[4] nachgewiesen. Seitdem hat sich die Arinchemie als ein wichtiges Forschungsgebiet etabliert, wie zahlreiche Übersichtsartikel dokumentieren^[5]. Die Arinbildung erfolgt im allgemeinen unter Eliminierung zweier Substituenten in den Positionen 1 und 2 der

[*] Prof. Dr. R. J. Lagow, Dr. T. Kottke, Dr. K. Sung
University of Texas at Austin
Department of Chemistry and Biochemistry
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-8648

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) unterstützt (Förderungs-Nr. CHE-9106482). T. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

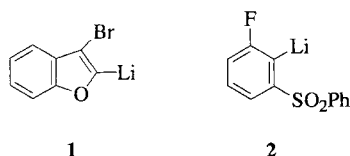
[1] a) L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 347–393; b) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759–805; c) J. S. Valentine, W. Nam, R. Y. N. Ho in *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1993**, S. 183–198.

[2] Abkürzungen: BLM, Bleomycin; bpy, 2,2'-Bipyridin; N4Py, *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)-*N*-bis(2-pyridyl)methylamin; pma-H, 2-(2',5'-Diazapentyl)-5-bromopyrimidin-6-carbonsäure-*N*-2-(4'-imidazolyl)ethylamid; tpa, Tris(2-pyridylmethyl)amin.

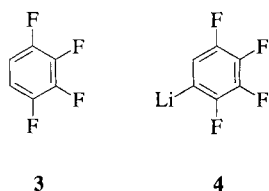
aromatischen Vorstufe. Zu den präparativ genutzten Methoden zählen die Fragmentierung benzoanelierter Systeme, die Abspaltung von Stickstoff und Kohlendioxid aus Benzoldiazoniumcarboxylaten oder verwandten Verbindungen sowie die Eliminierung von Halogenid-Ionen aus „Arylanion“-Intermediate^[6].

Ein typisches Beispiel für die Abspaltung von Halogenid-Ionen ist die Eliminierung von Metallhalogeniden, die klassische Methode zur Erzeugung von Arinen. Derartige Reaktionen verlaufen zumeist unter milden Bedingungen, insbesondere wenn Organolithiumintermediate beteiligt sind. Für die Stabilität solcher Intermediate wurden neben Lösungsmittelleffekten im wesentlichen Substituenteneigenschaften und das abzuspaltende Halogen verantwortlich gemacht. Substituenten, die durch induktive Effekte die negative Ladung des intermediär auftretenden „Arylanions“ zu stabilisieren vermögen, vermindern die Tendenz zur Halogenidabspaltung^[5b, 7]. In der Reihenfolge $F < Cl < Br$ erleichtert die Abgangsgruppe die Bildung des entsprechenden Arins^[5b, 8].

Vor wenigen Jahren wurde von Boche und Mitarbeitern auf geometrische Faktoren hingewiesen, die die Reaktivität metallierter Arylhalogenide bezüglich einer β -Eliminierung widerspiegeln sollten^[9]. Den Autoren gelang die Bestimmung der Strukturen zweier potentieller Arinvorstufen im Kristall:



3-Brom-2-lithiobenzofuran **1** und 3-Fluor-2-lithio-1-phenylsulfonylbenzol **2**. Obwohl Lithium und Halogen in beiden Verbindungen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, ist die Eliminierung von Lithiumhalogenid lediglich in **2** möglich. Anhand eines Vergleichs mit mittleren $C_{Aryl}-X$ -Bindungslängen ($X = \text{Halogen}$) korrelierten die Autoren die unterschiedliche Reaktivität der beiden Arinvorstufen mit dem Ausmaß der kristallographisch ermittelten C-X-Bindungsverlängerungen. Die C-F-Bindung in **2** ist – im Gegensatz zur C-Br-Bindung in **1** – verlängert, zugleich ist der intramolekulare Li-X-Abstand kürzer. Interessant ist hier auch das Ergebnis von ab-initio-MO-Berechnungen an solvensfreiem *ortho*-Fluorphenyllithium, die eine durch ein intramolekulare Li-F-Koordination bedingte bemerkenswert lange C-F-Bindung ergaben (142.2 pm gegenüber 133.8 pm in *para*-Fluorphenyllithium)^[10].



Das Ziel unserer Einkristallstrukturanalysen^[11] von 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol **3** und dem THF-solvatisierten Tetrafluorphenyllithium **4** war es, genauere Daten über das Ausmaß der C-X-Bindungsverlängerung zu erhalten sowie eine mögliche Beteiligung von Li-F-Wechselwirkungen im Festkörper zu untersuchen. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von **3** (-42°C) und der Zersetzung von kristallinem **4** bereits bei -22°C (die farblosen Kristalle verfärbten sich innerhalb von Sekunden schwarz) mußten bei Kristallisation und Kristallpräparierung Tieftemperaturtechniken angewendet werden^[12].

Wie zu erwarten sind die Bindungslängen und -winkel im planaren Ringsystem von **3** innerhalb der Standardabweichungen symmetrisch zur Achse durch die Bindungen C2-C3 und C5-C6 (Abb. 1 links). Geringfügige Unterschiede in den geometrischen Parametern entlang dieser Achse sind Substituenten-

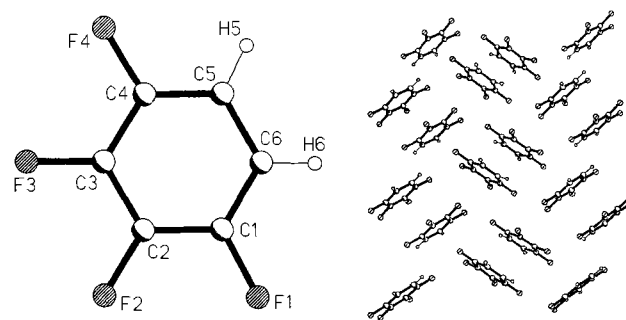


Abb. 1. **3**: Molekülstruktur im Kristall (links) und Kristallpackung (rechts, dargestellt ist eine Schicht). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: C1-F1 134.9(2), C1-C2 137.9(2), C2-F2 134.1(2), C2-C3 137.3(2), C3-F3 134.1(2), C3-C4 137.6(2), C4-F4 134.9(2), C4-C5 136.9(2), C5-C6 138.6(2), C6-C1 136.9(2); C6-C1-C2 121.3(1), C1-C2-C3 119.5(1), C2-C3-C4 119.3(1), C3-C4-C5 121.4(1), C4-C5-C6 119.3(1), C5-C6-C1 119.2(1).

effekten zuzuschreiben (siehe unten): Im Kohlenstoffgerüst wechseln sich längere und kürzere Bindungen ab, wobei C5-C6 die längste und C1-C6/C4-C5 die kürzesten Bindungen sind. Die Ringwinkel an C1 und C4 sind etwas größer als die an den übrigen C-Atomen. Die Kristallpackung besteht aus schachbrettartig aufgebauten Schichten, wobei jedes Feld dieses Schachbrettmusters durch ein Paar parallel zueinander angeordneter Moleküle definiert wird (Abb. 1 rechts).

Durch Metallierung von **3** mit *n*BuLi in THF erhält man die Arinvorstufe **4**. In Lösung erfolgt LiF-Eliminierung aus **4** bereits bei Temperaturen oberhalb -40°C , während sie in **2** erst bei $+60^\circ\text{C}$ beobachtet wird. Dies ist in Einklang damit, daß Fluorsubstituenten schwächer stabilisierend wirken als eine Phenylsulfonylgruppe^[5b, 9]. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß **4** im Festkörper monomer vorliegt (Abb. 2).

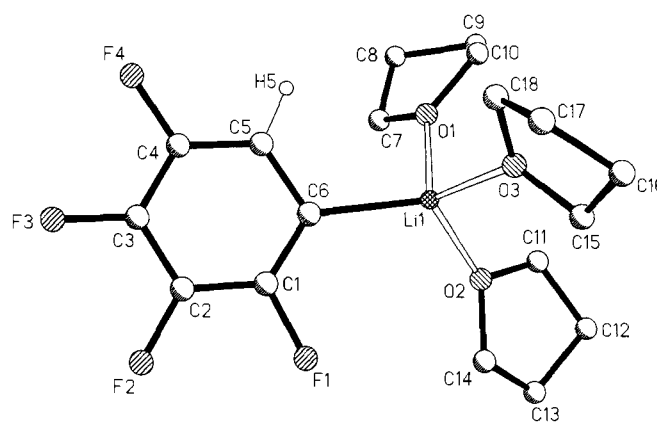


Abb. 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$: Li1-C6 213.6(5), Li1-O1 195.6(4), Li1-O2 195.1(4), Li1-O3 196.4(4), C1-F1 138.2(3), C1-C2 136.9(4), C2-F2 136.3(3), C2-C3 136.8(3), C3-F3 134.7(3), C3-C4 137.3(4), C4-F4 136.8(3), C4-C5 136.5(4), C5-C6 141.5(3), C6-C1 136.7(3); C6-C1-C2 125.7(2), C1-C2-C3 119.3(2), C2-C3-C4 118.1(2), C3-C4-C5 121.3(2), C4-C5-C6 122.4(2), C5-C6-C1 113.1(2).

Das Lithiumatom befindet sich annähernd in der Ebene des aromatischen Ringes (Torsionswinkel C2-C1-C6-Li1 = $173.3(3)^\circ$) und wird durch drei THF-Moleküle und das deprotonierte Kohlenstoffatom C6 koordiniert. Mit 213.6(5) pm ähnelt die Li1-C6-Bindungslänge den Li-C-Abständen in den wenigen bekannten monomeren Aryllithiumstrukturen (207.4–213.5 pm)^[13].

Der Benzolring weist die typischen Verzerrungen auf, die bereits früher in Aryllithiumverbindungen aufgetreten waren^[13, 14]. Die Verkleinerung des *ipso*-Winkels und die Aufweitung der *ortho*-Winkel wurden damals mit einer Umhybridisierung des *ipso*-Kohlenstoffatoms erklärt^[14c, 15]. Während elektropositive Substituenten den *ipso*-Winkel verkleinern und die $C_{ipso}-C_{ortho}$ -Bindung leicht verlängern, bewirken elektronegative Substituenten das Umgekehrte. In **4** sind sowohl elektropositive als auch elektronegative Substituenten vorhanden und zudem unsymmetrisch zueinander angeordnet. Damit ergibt sich eine komplexe Kombination beider Effekte, mit der Folge ungewöhnlich großer Ringwinkel an den *ortho*-Positionen und unterschiedlicher $C_{ipso}-C_{ortho}$ -Abstände. Der nichtbindende Abstand Li1-F1 ist mit 344.8(4) pm kleiner als der entsprechende Li-F-Abstand in **2** (367.2(7) pm^[9]). Er ist jedoch wesentlich größer als nichtbindende Li-F-Abstände in Verbindungen, in denen offensichtliche Li-F-Wechselwirkungen vorliegen (beispielsweise wurden im dimeren, mit Diethylether solvatisierten 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyllithium Li-F-Abstände von 225.2 pm beobachtet^[16]). Schließlich übertrifft der Li1-F1-Abstand in **4** bei weitem den berechneten Li-F-Abstand in solvensfreiem 1-Fluor-2-lithiobenzol (190.1 pm^[10]), der als untere Grenze für Li-F-Abstände in derartigen Verbindungen angesehen werden kann.

Die längste C-F-Bindung in **4** ist mit 138.2(3) pm tatsächlich diejenige, die der C-Li-Bindung benachbart ist. Allerdings ist der Unterschied zu den übrigen C-F-Bindungslängen nicht auffallend groß, und ein Vergleich mit **3** ergibt, daß alle C-F-Bindungen verlängert sind, wobei diese Verlängerung mit zunehmender Entfernung vom „anionischen“ Kohlenstoffatom geringer wird. Die Einbeziehung aller C-F-Bindungen läßt darauf schließen, daß der „anionische Charakter“ der Phenylgruppe für die Bindungsverlängerung ursächlich ist und nicht eine Li-F-Wechselwirkung, die primär nur eine C-F-Bindung beeinflussen sollte. Gestützt wird diese Interpretation durch die Werte für die äußeren Ringwinkel an C1 und C6: F1-C1-C6 und Li1-C6-C1 sind jeweils größer als ihre Gegenstücke F1-C1-C2 bzw. Li1-C6-C5 (119.4(2)/129.9(2)° gegenüber 114.9(2)/116.7(2)°), was wahrscheinlich auf den sterischen Einfluß der THF-Liganden und den kurzen C1-C6-Abstand (136.7(3) pm gegenüber 141.5(3) pm für C6-C5) zurückzuführen ist. Im Falle einer ausgeprägten Li-F-Wechselwirkung wäre für **4** eine andere Geometrie zu erwarten gewesen. Als eine mögliche Erklärung für die Verlängerung der C-F-Bindungen kann eine teilweise Delokalisierung der negativen Ladung in das aromatische Ringgerüst angeführt werden, die durch den elektronenziehenden Effekt der Fluorsubstituenten noch verstärkt wird. Die C-F-Bindungen sind dadurch weniger polar und folglich länger.

Die Strukturen von **3** und **4** geben keinen Hinweis auf eine Korrelation zwischen den Li-F-Abständen von Arinvorstufen im Festkörper und ihrer Reaktivität bezüglich einer LiF-Eliminierung. So haben wir bei monomerem, THF-solvatisiertem Pentafluorphenyllithium im Kristall einen Li-F-Abstand von 313.3(3) pm ermittelt^[17] – signifikant kürzer als der Abstand Li1-F1 in **4**. Dennoch tritt bei der Pentafluorverbindung – bedingt durch die größere Zahl stabilisierender Fluorsubstituenten – eine LiF-Eliminierung im Festkörper erst bei Temperaturen oberhalb -6°C und in Ether bei etwa -10°C ein^[7a].

Experimentelles

3: Eine Lösung von 2.1 g (14 mmol) 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol in einem Gemisch aus 15 mL Pentan und 5 mL Toluol wurde mehrere Stunden bei einer Temperatur von -90°C gehalten. Die dabei gebildeten Kristalle wurden bis auf wenige Kristallite wieder aufgelöst. Nach 2–3 Tagen bei -78°C waren farblose Kristallblöcke entstanden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

4: Gemäß Literaturvorschrift^[18] wurden 2 g **3** (13 mmol) in 50 mL THF 2 h bei -70°C mit 33 mmol *n*BuLi (13.2 mL, 2.5 M in Hexan) gerührt. Innerhalb etwa einer Woche bildeten sich Einkristalle, wenn die Reaktionslösung wie für **3** beschrieben manipuliert wurde.

Eingegangen am 7. März 1995 [Z 7767]

Stichworte: Arine · Fluorbenzole · Lithiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] G. Wittig, *Naturwissenschaften* **1942**, 30, 696.
- [2] a) J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3290; b) J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, *ibid.* **1956**, 78, 601.
- [3] R. Huisgen, H. Rist, *Naturwissenschaften* **1954**, 41, 358.
- [4] G. Wittig, L. Pohmer, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 348; *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1334.
- [5] a) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 731; b) R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**; c) E. K. Fields in *Organic Reactive Intermediates* (Hrsg.: S. P. McManus), Academic Press, New York, **1973**, S. 448; d) M. G. Reinecke in *Reactive Intermediates, Vol. 2* (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum, New York, **1982**, S. 367; e) T. L. Gilchrist in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C: The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1983**, S. 383; f) M. A. Bennett, H. P. Schwemlein, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1296.
- [6] Wie erst kürzlich wieder betont wurde, ist die Bezeichnung Carbanion für derartige Spezies nicht besonders geeignet: C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [7] a) P. L. Coe, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3227; b) K. Grohmann, Dissertation, Universität Heidelberg, **1965**.
- [8] a) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2217; b) O. M. Nefedov, A. I. D'yachenko, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 507.
- [9] F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, J. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1455.
- [10] N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 755.
- [11] Kristallographische Daten: Datensammlung auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Strukturlösung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467). Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93). – **3**: $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 669.55(6)$, $b = 756.18(6)$, $c = 1110.58(8) \text{ pm}$, $\beta = 92.818(6)^{\circ}$, $V = 0.56161(8) \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.775 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.197 \text{ mm}^{-1}$; 2369 Reflexe ($6 < 2\theta < 50^{\circ}$), davon 976 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0232$) und 828 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), wurden bei -120°C mit $2\theta/\omega$ -Scans vermessen. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und frei isotrop verfeinert. $R1 = 0.0264$, $wR2 = 0.0700$ (alle Daten) für 100 Parameter. – **4**: $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{F}_4\text{LiO}_3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 984.2(1)$, $b = 1452.3(2)$, $c = 1360.5(2) \text{ pm}$, $\beta = 100.754(9)^{\circ}$, $V = 1.9104(4) \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.294 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 0.111 \text{ mm}^{-1}$; 6836 Reflexe ($6 < 2\theta < 50^{\circ}$), davon 3340 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0633$) und 1843 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), wurden bei -120°C mit $2\theta/\omega$ -Scans vermessen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. H5 wurde durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und frei isotrop verfeinert, alle übrigen Wasserstoffatome wurden geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert. $R1 = 0.0455$, $wR2 = 0.1239$ (alle Daten) für 249 Parameter und 62 Restraints. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 580; *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [13] a) U. Schürmann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 215; b) T. Maetzig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 624; c) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 1; d) G. S. Girolami, M. E. Riehl, K. S. Suslick, S. R. Wilson, *Organometallics* **1992**, 11, 3907.
- [14] a) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3157; b) A. A. H. van der Zeyden, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 431; c) S. Harder, P. F. Ekhardt, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1992**, 11, 2623.
- [15] A. Domenicano, A. Vaciano, C. A. Coulson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 221, 1630; A. Domenicano in *Accurate Molecular Structures* (Hrsg.: A. Domenicano, J. Hargittai), Oxford University Press, New York, **1992**, S. 437.
- [16] D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 833.
- [17] T. Kottke, R. J. Lagow, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] a) R. J. Harper, Jr., E. J. Soloski, C. Tamborski, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2385; b) G. M. Brooke, B. S. Furniss, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 869.