

auf Raumtemperatur kommen und entfernte das Lösungsmittel. Die Reinigung des Rückstands durch Gelpermationschromatographie lieferte die Addukte **2a–c**, **3d** bzw. **3e** (Jaigel-1H- und -2H-Säulen, Japan Analytical Industry; Eluent: Toluol).

Eingegangen am 23. November 1995,
veränderte Fassung am 13. Februar 1996 [Z 8581]

Stichworte: Fullerene · Lithiumverbindungen · Siliciumverbindungen

- [1] a) H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162; c) W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354; d) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167.
- [2] *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175 (Themenheft).
- [3] F. Diederich, L. Isaacs, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 243.
- [4] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138.
- [5] *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. Hammond, V. J. Kuck) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 481).
- [6] a) F. Wudl, A. Hirsch, K. C. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eckert, G. Srdanov, H. Webb in Lit. [5], S. 161–175; b) P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Leake, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697; c) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766; d) A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061; e) H. Nagashima, H. Terasaki, E. Kimura, K. Nakajima, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1246; f) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366.
- [7] a) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1605, 10366; b) T. Akasaka, E. Mitsuhashi, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.* **1994**, *116*, 2627; c) T. Kusukawa, Y. Kabe, T. Erata, B. Nestler, W. Ando, *Organometallics* **1994**, *13*, 4186; d) T. Kusukawa, Y. Kabe, W. Ando, *ibid.* **1995**, *14*, 2142; e) T. Kusukawa, A. Shike, W. Ando, *Tetrahedron*, im Druck.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **3d**: Nadelförmige Einkristalle konnten aus CS₂ erhalten werden. $T = 296\text{ K}$, (C₇₈H₅₄Si)_n · (CS₂), $M_r = 1292.1$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $\rho_{\text{ber.}} = 1.35\text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 9.921(2)$, $b = 15.198(2)$, $c = 21.523(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 82.79(1)$, $\beta = 85.36(1)$, $\gamma = 80.80(2)$, $V = 3171.9\text{ \AA}^3$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode verfeinert. 802 Variable und 7027 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ und $\theta < 60^\circ$ wurden bis $R(F) = 0.062$, $wR(F) = 0.068$ verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden bestimmt und bei den Strukturfaktorberechnungen berücksichtigt, aber nicht verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-31“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [9] N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7594.

Dioxa[8](2,7)pyrenophan, ein stark verzerrter, polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff**

Graham J. Bodwell*, John N. Bridson, Tom J. Houghton, Jason W. J. Kennedy und Michael R. Mannion

Ein besonderes Merkmal kleinerer Cyclophane ist die Nichtplanarität ihrer aromatischen Ringe, die oft zu ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften und ungewöhnlichem chemischem Verhalten führt. Wie stark ein isolierter Benzolring ohne

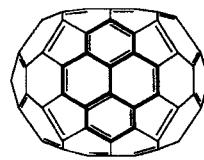
* Dr. G. J. Bodwell, Dr. J. N. Bridson, T. J. Houghton, J. W. J. Kennedy, M. R. Mannion
Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland
St. John's, NF, A1B 3X7 (Kanada)
Telefax: Int. +709/737-3702
E-mail: GBODWELL@KEAN.UCS.MUN.CA

** Curved Aromatic Compounds, 1. Mitteilung. Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch den kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) und das Xerox Research Centre of Canada (XRCC).

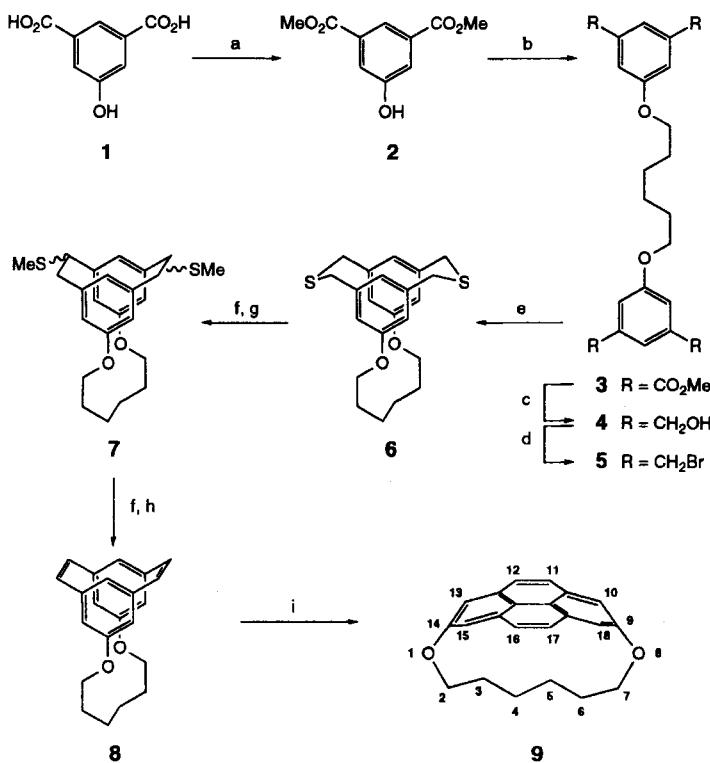
Stabilitätsverlust von der Planarität abweichen kann, wurde sowohl experimentell als auch theoretisch sorgfältig untersucht (z.B. für *[n]*Paracyclophane^[1, 2] und *[n]*Metacyclophane^[2]). Von den bisher beschriebenen *[n]*Cyclophanen mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bauteilen sind die meisten (z.B. *[n]*(1,3)-^[3], *[n]*(1,4)Naphthalinophane^[4] und *[n]*(9,10)Anthracenophane^[5]) eher als benzanellierte *[n]*Paracyclophane und *[n]*Metacyclophane anzusehen, d.h. die Verzerrung ist weitgehend auf einen Ring beschränkt. Uns ist kein Fall bekannt, in dem die Grenzen der Krümmung eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs über seine gesamte aromatische Oberfläche systematisch ausgelotet wurden^[6]. Wir interessierten uns für solche Verbindungen, da sie als Untereinheiten von Fullerenoberflächen auftreten, und beschreiben hier unsere Ergebnisse zur Toleranz von Pyren (einer Untereinheit unter anderem von $D_{5h}\text{-C}_{70}$ (Schema 1) und $D_{6h}\text{-C}_{84}$) gegenüber Abweichungen von der Planarität.

Um eine Verzerrung des gesamten Pyrengrundgerüsts zu erreichen, wählten wir *[n]*(2,7)Pyrenophane als Zielmoleküle. Die Synthese beruhte auf der wohlbekannten Valenzisomerisierung von [2,2]Metacyclophan-1,9-dienen zu 10b,10c-Dihydropyrenen, die normalerweise unter milden Bedingungen verläuft^[7]. Theoretischen und experimentellen Befunden zufolge ist das Dihydropyren gewöhnlich das energetisch günstigere Valenzisomer^[8]. Trägt das Cyclophandien „interne“ Wasserstoffatome als Substituenten, so entsteht außerdem oft leicht durch H₂-Abspaltung das Pyren-derivat^[9].

Die Synthese der Titelverbindung **9** ist in Schema 2 beschrieben^[10]. Die leicht zugängliche 5-Hydroxyisophthalsäure **1** wurde verestert und danach mit Natriumhydrid/1,6-Dibromhexan/TBAI (Tetra-n-butylammoniumiodid) in den Tetraester **3** überführt. Das durch Reduktion von **3** mit LiAlH₄ erhaltene Tetraol **4** wurde als Rohprodukt mit HBr/H₂SO₄ zum Tetrabromid **5** bromiert. Aus diesem wurde mit Na₂S/Al₂O₃^[11] leicht das [8.3.3](1,3,5)Dioxadithiacyclophan („Henkel-syn-Dithia[3.3]metacyclophan“) **6** erhalten. Die zwei internen und die vier externen Protonen von **6** erscheinen im 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum als breite Singulette bei $\delta = 6.71$ bzw. 6.39. Da in **6** kein *syn-syn'*-Konformationswechsel erfolgen kann, ist es nicht überraschend, daß die Protonen der Thioetherbrücken als AB-System bei $\delta = 3.79$ und 3.75 auftreten ($J = 14.7\text{ Hz}$). Nach der Methylierung von **6** mit Borchs Reagens und einer Stevens-Umlagerung zur Brückenverkürzung wurde das Cyclophan **7** als Isomerengemisch erhalten. Die erneute Methylierung mit Borchs Reagens und eine Hofmann-Eliminierung führten sauber zum Henkel-[2,2]Metacyclophandien **8**. Die zwei internen und die vier externen Protonen erscheinen bei $\delta = 6.95$ bzw. 6.11 und die Protonen der Alkenobrücken bei $\delta = 7.15$ und damit bei ähnlichen Werten wie bei anderen Cyclophanen mit Ethenobrücken^[12]. Das Dien **8** kann bei Raumtemperatur und an Luft ohne nennenswerte Zersetzung mindestens drei Monate gelagert werden, in Lösung (CDCl₃) tritt dagegen innerhalb eines Tages Zersetzung ein. **8** wurde mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon) in siedendem Benzol leicht in das 1,8-Dioxa[8](2,7)pyrenophan **9** überführt^[13]. Daneben wurden 26% des Eduktes rückgewonnen. Ohne DDQ verläuft die Reaktion unter denselben Bedingungen nur sehr langsam. Der Arenbereich im ¹H-NMR-Spektrum von **9** zeigt zwei Singulette bei $\delta = 7.84$ (H-11, H-12, H-16, H-17) und 7.44 (H-10, H-13, H-15, H-18)^[14]. Die entsprechenden Signale von 2,7-Dimethoxypyren treten bei $\delta = 7.97$ bzw. 7.69 auf^[14, 15]. Die Brückenprotonen



Schema 1. Die Pyrenuntereinheit von $D_{5h}\text{-C}_{70}$.



Schema 2. Synthese von 9. Reagentien und Bedingungen: a) MeOH, H_2SO_4 , Δ , 3 h, 94%; b) $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, NaH, TBAI, THF, Δ , 3 h, 80%; c) LiAlH_4 , THF, Raumtemperatur (RT), 16 h; d) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2/1, RT, 1 h, 46% (bezogen auf 3); e) $\text{Na}_2\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 18% EtOH/CH₂Cl₂, RT, 24 h, 67%; f) $(\text{MeO})_2\text{CHBF}_4$, CH₂Cl₂, RT, 2 h; g) tBuOK, THF, Δ , 3 h, 66% (bezogen auf 6); h) tBuOK, tBuOH/THF 1/1, RT, 3 h, 83% (bezogen auf 7); i) DDQ, Benzol, Δ , 12 h, 67% (und 26% 8).

von 9 liefern symmetrische Multipletts, zentriert um $\delta = 3.58$ (H-2, H-7), 0.10 (H-3, H-6) und -1.47 (H-4, H-5). Dies weist auf eine rasche Pseudorotation der Brücke bei Raumtemperatur hin. Gegenüber der Cyclophanvorstufe 5 als Referenzsubstanz beträgt $\Delta\delta$ 0.40 ppm für H-2 und H-7, 1.72 ppm für H-3 und H-6 sowie 3.02 ppm für H-4 und H-5. Die am stärksten hochfeldverschobenen Signale von [6]Paracyclophane (dem kleinsten isolierbaren $[n]$ Paracyclophan) liegen – zum Vergleich – bei $\delta = -0.6^{[16]}$. Das Pyrenophane 9 ist ähnlich stabil wie 8.

Die Kristallstrukturanalyse von 9^[17] ergab eine Reihe ungewöhnlicher Strukturmerkmale (Abb. 1). Die Pyreneinheit ist annähernd gleichmäßig über das gesamte Kohlenstoffskellet verzerrt. Die Winkel zwischen benachbarten Ebenen von Kohlenstoffatomen liegen zwischen 13.1 und 16.2° (Mittelwert 14.6°, Tabelle 1). Die entsprechenden Winkel in D_{5h} -C₇₀^[18] und D_{6h} -

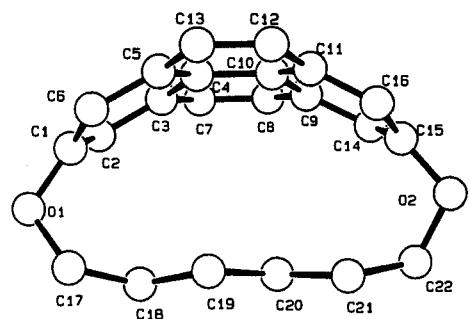


Abb. 1. Struktur von 9 im Kristall (ORTEP-Darstellung)^[17]. Die kristallographische Numerierung unterscheidet sich von der systematischen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C2 1.377(7), C2-C3 1.399(6), C3-C4 1.419(6), C4-C10 1.420(6), C3-C7 1.439(7), C7-C8 1.346, O1-C1 1.394(6), O1-C17 1.457(6), C17-C18 1.518(7), C18-C19 1.506(6), C19-C20 1.520(6).

Tabelle 1. Krümmungswinkel [°] zwischen Ebenen im Pyreneinheit von 9.

Ebenen definiert durch [a]	Winkel	
C1, C2, C6	C2, C3, C5, C6	16.2
C2, C3, C5, C6	C3, C4, C5	13.3
C3, C4, C5	C3, C5, C9, C11	15.6
C3, C5, C9, C11	C9, C10, C11	15.4
C9, C10, C11	C9, C11, C14, C16	13.1
C9, C11, C14, C16	C14, C15, C16	14.3
C1, C2, C6	C14, C15, C16	87.8

[a] Es wurde die kristallographische Numerierung von Abb. 1 verwendet.

C₈₄ sollten im Mittel 18 bzw. 15° betragen. Die Pyreneinheit in 9 kann deshalb in guter Näherung als Ausschnitt der Oberfläche von D_{6h} -C₈₄ betrachtet werden. Weitere Verzerrungen treten an den Enden der Pyreneinheit auf, an denen die zwei C_{Aryl}-O-Bindungen um 8.8° aus den durch C1, C2, C6 bzw. C14, C15, C16 definierten Ebenen herausgebogen sind. Die gesamte Krümmung der Pyreneinheit (Winkel zwischen den Ebenen C1, C2, C6 und C14, C15, C16) beträgt 87.8°. Es besteht auch eine recht gute Übereinstimmung zwischen den Längen der aromatischen C-C-Bindungen in 9 und den für D_{5h} -C₇₀ beobachteten^[18] und berechneten^[19]. Die deutliche Krümmung des aromatischen Teils geht mit einer Streckung der aliphatischen Kette einher. Die C-C-C-Bindungswinkel liegen hier zwischen 115.0 und 119.4°, die an den Sauerstoffatomen dagegen zwischen 110.5 und 110.6°. Da eine Krümmung der Areneinheit von über 20° und Bindungswinkel aliphatischer C-C-C-Ketten bis zu 126.5° in [6]Paracyclophanderivaten beobachtet worden sind^[20], sind wir optimistisch, noch stärker verzerrte $[n](2,7)$ Pyrenophane synthetisieren zu können.

Eingegangen am 29. November 1995 [Z 8601]

Stichworte: Cyclophane • Fullerenfragmente • Gespannte Ringe • Pyrene

- [1] B. Ma, H. M. Sulzbach, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8392–8400 sowie Zitate 1–11.
- [2] V. V. Kane, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4575–4622.
- [3] P. Grice, C. B. Reese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 424–425, zit. Lit.
- [4] Y. Tobe, S. Saiki, K. Naemura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 939–942, zit. Lit.; D. S. van Es, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem. 1995*, *107*, 2728–2730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2553–2555.
- [5] Y. Tobe, N. Utsumi, S. Saiki, K. Naemura, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5516–5517, zit. Lit.
- [6] Für einige wenige Beispiele von Cyclophanen mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bauteilen, deren gesamte aromatische Oberfläche gekrümmt ist, siehe J. A. Reiss in *Cyclophanes, Vol. II* (Hrsg.: P. M. Kiehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, S. 443–484; P. Schuchmann, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2603–2606.
- [7] Übersicht: R. H. Mitchell in *Advances in Theoretically Interesting Molecules, Vol. I* (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI Press, London, **1989**, S. 135–199.
- [8] H.-R. Blattmann, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5885–5899; W. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 862–868; *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 581–584.
- [9] R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3510–3512.
- [10] Mehrere höhere Homologe von 9 wurden analog hergestellt. Einzelheiten dazu sowie ausführlich die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von 9 werden getrennt veröffentlicht werden. Das nächstniedrigere Homologe von 9 konnte bislang nicht erhalten werden.
- [11] G. J. Bodwell, T. J. Houghton, H. E. Koury, B. Yarlagadda, *Synlett* **1995**, 751–752.
- [12] V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3512–3513; R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *ibid.* **1974**, *96*, 1547–1557; J. R. Davy, J. A. Reiss, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 163–171; T. Otsubo, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1085–1087.
- [13] 9: $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 153.6, 132.6, 127.4, 126.9, 123.2, 77.7, 27.9, 26.7$; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu} = 3040$ (w), 2975 (m), 2940 (s), 2880 (m), 1460 (m), 1430 (s), 1290 (m), 1270 (s), 1110 (s), 905 cm⁻¹ (s); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 316 (M^+ , 100), 234 (57), 206 (49), 205 (61), 188 (56), 176 (70); hochauflösendes MS: ber. 316.14622, gef. 316.1451. In einem Ansatz wurde bis zu 1 g der Verbindung hergestellt.

- [14] Die Zuordnung erfolgte anhand von NOE-Differenzspektren.
 [15] Diese Verbindung wurde auf einem Weg analog dem in Schema 2 beschriebenen hergestellt.
 [16] V. V. Kane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2643–2644.
 [17] Kristallographische Daten von **9**: strohfarbener Einkristall (reguläres Polymer, $0.40 \times 0.30 \times 0.20$ mm) aus Heptan/Xylool, $C_{22}H_{20}O_2$, $M_r = 316.40$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.247(6)$, $b = 23.106(8)$, $c = 8.568(5)$ Å, $\beta = 115.29(5)$ °, $V = 1655(3)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.270$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 672$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.74$ cm $^{-1}$, $T = 299$ K, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), (ω -2θ-Scans mit ω -Scanbreite = $1.31 + 0.35 \tan \theta$, ω -Scangeschwindigkeit $4.0^\circ \text{ min}^{-1}$ (bis zu drei Wiederholungen bei schwachen Reflexen), 3215 gemessene Reflexe, davon 3013 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.080$), Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Korrektur für sekundäre Extinktion (Koeffizient = 0.31078×10^{-5}). Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (1556 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) mit 219 Variablen, $R = 0.065$, $R_w = 0.065$, GOF = 2.79. Für alle Berechnungen wurde das Programm paket TEXSAN (Molecular Structure Corporation) verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen, aber nicht verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-34“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] A. V. Nikolaev, T. J. S. Dennis, K. Prassides, A. K. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 143–148; S. van Smaalen, V. Petricek, J. L. de Boer, M. Dusek, M. A. Verheijen, G. Meijer, *ibid.* **1994**, *223*, 323–328.
- [19] G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 451–456; F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6037–6040; K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5768–5773; J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzaretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182–186; W. Andreoni, F. Gygi, M. Parrinello, *ibid.* **1992**, *189*, 241–244; C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 9761–9767.
- [20] Y. Tobe, K.-I. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1851–1858; J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3287–3298; J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *ibid.* **1985**, *118*, 4144–4178.

Synthese und Struktur eines Komplexes mit den drei anionischen Liganden Enolat, Amid und Halogenid: ein neuer Strukturtyp in der Lithiumchemie**

Kenneth W. Henderson, Andrea E. Dorigo,
 Paul G. Williard* und Peter R. Bernstein

Mit zunehmender Verwendung von Lithiumbasen als Reagenzien für organische und metallorganische Umsetzungen entwickelte sich ein Bewußtsein für die Rolle, die Assoziationsprozesse für deren Reaktivität und Selektivität spielen^[1–3]. Komplexe aus Lithiumbasen, einschließlich derer mit verschiedenartigen Anionen oder Kationen, wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper intensiv untersucht^[2]. Um den Assoziationsgrad im Hinblick auf die Reaktivität und die Stereoselektivität optimal anzupassen, werden Lithiumhalogenide als Zusatz bei Enolisierungen und Additionen^[3] verwendet. Indem wir die

[*] Prof. P. G. Williard, Dr. K. W. Henderson, Dr. A. E. Dorigo
 Department of Chemistry
 Brown University
 Providence, RI 02912 (USA)
 Telefax: Int. +401/863-2594

Dr. P. R. Bernstein
 Zeneca Pharmaceuticals
 Wilmington, DE 19897 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Firma Zeneca Pharmaceuticals gefördert (Förder-Nr. 235). P. G. W. und A. E. D. danken den NIH für Unterstützung (Förder-Nr. GM-35982).

Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen mit denen von Rechnungen kombinierten, haben wir kürzlich eine Reaktionsfolge für eine Enolisierung mit anschließender Aldol-Addition untersucht, an der Komplexe mit verschiedenen Anionen als Liganden, darunter Halogenid-Ionen beteiligt sind^[4]. Als weiteren Beleg für die Beteiligung von Halogeniden an lithiumorganischen Assoziaten stellen wir die Struktur eines Komplexes vor, der neben einem lithiierten Amid- und einem Enolat- einen Halogenid-Liganden enthält. Dieser Komplex weist einige Besonderheiten auf, und er gehört zu einer neuen Strukturklasse vierkerniger Lithiumverbindungen mit gemischten Anionen.

Komplex **1** kristallisierte aus einer Lösung, die LiN(SiMe₃)₂, LiBr, LiOC(*t*Bu)=CH₂ und Me₂NCH₂CH₂NMe₂ (TMEDA) im Verhältnis 1:1:1:2 enthielt. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **1** aus vier Lithiumkationen, einem Amid- sowie einem Bromid-Ion und zwei Enolatresten besteht (Abb. 1)^[5]. Die Ent-

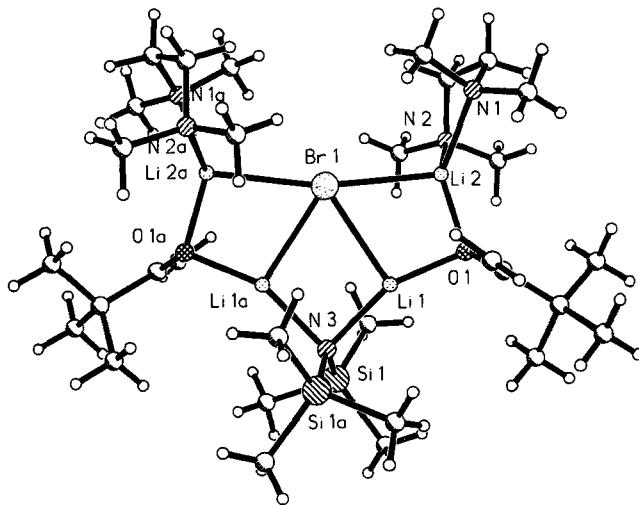


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Li1-Br1 2.604(7), Li1-O1 1.845(7), Li1-N3 2.001(7), Li2-Br1 2.613(6), Li2-O1 1.843(7), Li2-N1 2.094(7), Li2-N2 2.084(7); Li2-Br1-Li2a 167.8(3), Li1-Br1-Li2 64.3(2), Li1-Br1-Li1a 65.2(3), Br1-Li1-N3 102.9(3), Br1-Li1-O1 98.9(3), Br1-Li2-O1 98.6(3), Li1-O1-Li2 97.7(3), Li1-N3-Li1a 89.1(4).

stehung von Komplexen, die die Reaktanten nicht in den verwendeten stöchiometrischen Verhältnissen enthalten, ist bei Reaktionen, an denen Lithium-Ionen beteiligt sind, nichts Ungewöhnliches^[2, 6]. Die Verbindung ist insofern interessant, als sie eine neuartige schmetterlingsförmige Struktur aufweist, bei der die vier Metallzentren in einer Ebene liegen (Li1 und Li2 liegen 0.180 Å bzw. 0.234 Å außerhalb der Ebene, die aus Anionen und Kationen gebildet werden). Bisher untersuchte tetramere Molekülgerüste wiesen in den meisten Fällen Cubanstrukturen oder kantenverknüpfte Leitern auf^[2]; es wurden jedoch auch offene Achteck-Strukturen^[7] und eine aus einem vier- und einem sechsgliedrigen Ring bestehende bicyclische Struktur^[8] gefunden (Abb. 2). **1** kann als dreisprossiges Leiterstück aus Lithiumbromid, Lithiumpinacolat und Lithiumhexamethyldisilazid betrachtet werden, an das eine zweite Lithiumpinacolat-Einheit side-on koordiniert. Daneben konnte ein weiteres vierkerniges Assoziat, **2**, das ebenfalls Bromid enthält, identifiziert werden^[9]. Es weist eine Cubanstruktur auf.

