

Dimethylcuprate. Dimere $(\text{CuMe}_2\text{Li})_2$ -Spezies liegen vorwiegend in Et_2O und DMS vor. Dagegen scheinen monomere $[\text{CuMe}_2]^-$ -Spezies oder bestenfalls schwach assoziierte Aggregate in THF zu überwiegen. Die Strukturen der Cyanocuprate sind gegenüber Lösungsmittelleinflüssen unempfindlicher, wahrscheinlich wegen der Assoziation der Cyanidionen (oder der $[\text{Li}_2\text{CN}]^+$ -Einheit) mit der $[\text{CuMe}_2]^-$ -Einheit. Dies erklärt die höhere Ausbeute von Cuprat-Reaktionen, die CuCN als Ausgangsstoff verwenden.

Experimentelles

Die Organocupratlösungen (0.1M) wurden unter trockenem N_2 mit der Schlenk-Technik hergestellt.^[11] CuCN (99%), CuBr (99.999%) und Cu (99.999%) wurden von Aldrich bezogen. Halogenfreies MeLi (1.4M in Et_2O , Aldrich) wurde mit 2-Butanol und 1,10-Phenanthrolin als Indikator titriert. THF wurde frisch über Na/Benzophenon destilliert; Et_2O und DMS wurden frisch über CaH_2 destilliert. Die DMS- und THF-Lösungen enthalten 14% Et_2O durch die Zugabe von MeLi. Probenherstellung, Datensammlung und Analyse wurden bereits beschrieben.^[6b] Die Spektren der Lösungen in THF und Et_2O wurden im Transmissionsmodus gemessen, während die der Lösungen in DMS im Fluoreszenzmodus gemessen wurden. Die Daten aller Proben wurden auf dieselbe Weise ausgewertet.

Eingegangen am 27. November 1997 [Z11204]

Stichwörter: Kupfer • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Röntgenabsorptionsspektroskopie • Solvenseffekte

- [1] a) G. H. Posner, *Org. React.* **1972**, *19*, 1; b) *ibid.* **1975**, *22*, 253; c) A. Kozlowski, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 169–198; d) B. H. Lipshutz in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, **1994**, S. 283.
- [2] a) B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, S. T. Nugent, R. D. Little, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3306–3308; b) B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3197–3204; c) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *ibid.* **1988**, *110*, 3668–3670; d) S. H. Bertz, G. Dabbagh, X. He, P. P. Power, *ibid.* **1993**, *115*, 11640–11641; e) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.
- [3] A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 778–780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755–757.
- [4] a) R. G. Pearson, C. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4098–4104; b) K. R. Stewart, J. R. Lever, M.-H. Whangbo, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1472.
- [5] Dieses Dimerkonzept wird benutzt, um sowohl den Mechanismus der Substitutions- als auch den der 1,4-Additionsreaktionen der Diorganocuprate zu beschreiben, ohne dabei das Lösungsmittel zu berücksichtigen. Siehe: a) C. Ullénius, B. Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 57–64; b) G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis Using Organocuprate Reagents*, Wiley, New York, **1980**; c) E. Nakamura, S. Mori, M. Nakamura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4887–4899; d) E. Nakamura, S. Mori, K. Morokuma, *ibid.* **1997**, *119*, 4900–4910.
- [6] a) T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310–4311; b) T. L. Stemmler, T. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489–12497.
- [7] Die Spektren sind unabhängig von den verwendeten Kupfer(I)-halogeniden (CuI und CuBr). Nur die Spektren von CuI sind abgebildet.
- [8] P. P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 75–112.
- [9] G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. Gordon, A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 57–133.

- [10] N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 322–324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 300–302.
- [11] H. Huang, K. Alvarez, Q. Cui, T. M. Barnhart, J. P. Snyder, J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8808–8816.
- [12] H. Huang, Dissertation, University of Michigan, **1997**.

Kristallstrukturanalyse eines neuartigen Lithiumhydrid/Lithium-*tert*-Butoxid-„Superaggregates“: $\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OtBu})_{16}^{**}$

Daniele Hoffmann, Thomas Kottke, Richard J. Lagow und Ruthanne D. Thomas*

Die hohe Gitterenergie von Lithiumhydrid bedingt dessen Reaktionsträgheit und Unlöslichkeit in organischen Solventien.^[1, 2] Lithiumhydrid ist in unkomplexierter sowie in komplexierter Form ein amorpher Feststoff. Kristallstrukturen von Lithiumhydrid oder Lithiumhydrid-Mischaggregaten waren bislang nicht bekannt. Wir konnten kürzlich zeigen, daß durch photochemische und thermische Zersetzung^[3] von *tert*-Butyllithium/Lithium-*tert*-butoxid-Gemischen^[4] (Molverhältnis 3:7) in Cyclopantan hochreaktives,^[5] kohlenwasserstofflösliches LiH in Form von LiH/LiOtBu -Mischaggregaten entsteht.^[6] Der hohe Überschuß an Lithium-*tert*-butoxid verhindert dabei anscheinend, daß amorphes Lithiumhydrid ausfällt, indem dieses in Mischaggregate eingebaut wird.^[7, 8] NMR-spektroskopisch wurde das photochemische Zersetzungsprodukt als decameres $\text{Li}_{10}\text{H}(\text{OtBu})_9$ und das thermische Zersetzungsprodukt als dodecameres $\text{Li}_{12}\text{H}(\text{OtBu})_{11}$ identifiziert.^[6] Bemerkenswerterweise bilden sich derartige Mischaggregate nur bei einem ROLi:RLi -Verhältnis $\geq 7:3$, also wenn *tert*-Butoxid-Liganden in großem Überschuß vorhanden sind, während bei einem kleinerem ROLi:RLi -Verhältnis amorphes Lithiumhydrid ausfällt.

Röntgenstrukturanalysen von Kristallen, die aus photolyisierten *tBuOLi/tBuLi*-Lösungen (Molverhältnis ca. 7:3) ge-

[*] Prof. R. D. Thomas
Center for Organometallic Research and Education
Department of Chemistry
University of North Texas
Denton, Texas 76203–5070 (USA)
Fax: (+1)940-565-4318
E-mail: RThomas@facstaff.cas.unt.edu

Dr. D. Hoffmann
Department of Chemistry
Cornell University
Ithaca, NY 14853 (USA)

Dr. T. Kottke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Prof. R. J. Lagow
University of Texas at Austin
Department of Chemistry
Austin, Texas 78712–1167 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Texas Advanced Research Program und die Robert A. Welch Foundation gefördert. T. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

züchtet wurden, ergaben, daß im Festkörper das hydridreiche Aggregat $\text{Li}_{33}\text{H}_{17}(\text{OrBu})_{16}$ **1** vorliegt (Abb. 1).^[9] Unter den von uns gewählten Bedingungen kristallisiert reproduzierbar ausschließlich **1**. Unseres Wissens handelt es sich um das bisher

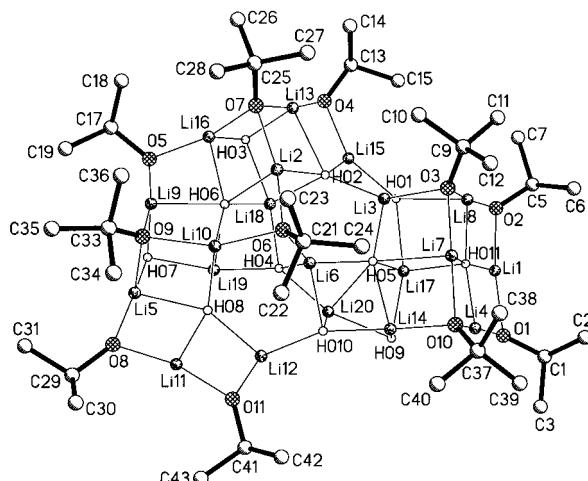


Abb. 1. Struktur der asymmetrischen Einheit von **1**. Li-H-Abstände 181(4)–224(4) pm; Li-O-Abstände 185.1(11)–203.5(8) pm.

größte Lithium-Aggregat. Die Struktur setzt sich aus flächenverknüpften, kubischen Untereinheiten zusammen (Abb. 2). Deren regelmäßige Anordnung, die zu einer unendlich

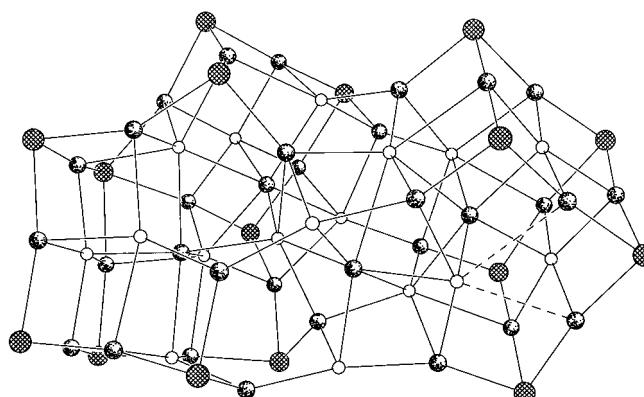


Abb. 2. Ansicht der Struktur des aus Li-, H-, und O-Atomen bestehenden Gerüsts von **1** (*tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Leere, schattierte und schräg schraffierte Kreise stellen Wasserstoff-, Lithium- bzw. Sauerstoffatome dar. Die beiden gestrichelten Linien deuten schwache elektrostatische Li-H-Wechselwirkungen an.

ausgedehnten Struktur führen würde, wird durch den Einbau der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butoxid-Gruppen unterbrochen. Der Innenraum von **1** ist hydridreich, während die Außenseite überwiegend *tert*-Butoxid-Liganden enthält. So entsteht eine unpolare äußere Hülle, die die extrem gute Löslichkeit von **1** in Kohlenwasserstoffen bedingt. Ähnliche lipophil umhüllte Polyionen Aggregate wurden kürzlich von Bock et al. beschrieben.^[10] Im Feststoff ist **1** so angeordnet, daß Kanäle entstehen, in denen Solvensmoleküle (Cyclopentan) eingeschlossen sind (Abb. 3).

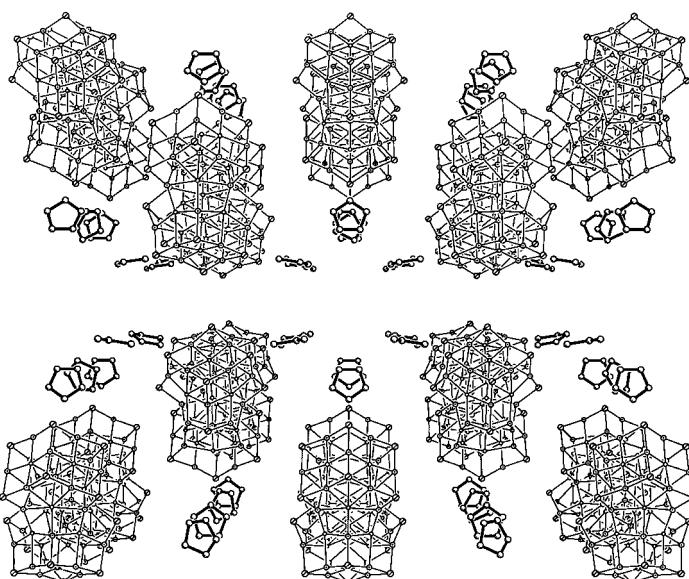


Abb. 3. Ansicht der Packung der Moleküle in **1**. Deutlich zu sehen sind die unkoordinierten Cyclopentan-Solvatmoleküle in den Kanälen zwischen den Aggregaten (*tert*-Butyl-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

In Abbildung 2 ist das aus Li-, H- und O-Zentren bestehende Gerüst von **1** ohne *tert*-Butyl-Gruppen gezeigt. Es ist C_s -symmetrisch und wird aus der asymmetrischen Einheit durch Spiegeln erzeugt (die Spiegelebene ist die Papierebene in Abb. 1). Auf speziellen Lagen befinden sich unter anderem Li1, Li11, Li15, Li17, Li18, Li19 und Li20. Die Lithium-Kationen weisen unterschiedliche, aus drei, vier oder sechs Anionen bestehende Koordinationssphären auf (Abb. 2). Die vier dreifach koordinierten Lithium-Kationen (Li4, Li12 und deren Symmetriekomplexe) befinden sich an der Peripherie des Aggregates, wo die Verknüpfung der kubischen Einheiten aufgehoben ist; diese Kationen sind von einem Hydrid-Ion und zwei *tert*-Butoxid-Liganden oder von zwei Hydrid-Ionen und einem *tert*-Butoxid-Liganden umgeben. Die meisten Lithium-Kationen an der Peripherie des Clusters sind vierfach koordiniert (mit Ausnahme von Li2, Li4 und Li12 sind dies Li1–Li16 und deren Symmetriekomplexe). Ihre Ligandsphäre weist zwei Hydrid-Ionen und zwei *tert*-Butoxid-Gruppen oder drei Hydrid-Ionen und einem *tert*-Butoxid-Gruppe auf. Die sechsfach koordinierten Lithium-Kationen (Li17–Li20), die sich im Inneren von **1** befinden, sind ausschließlich verzerrt oktaedrisch von Hydrid-Ionen umgeben. Mit Ausnahme des vierfach koordinierten H09 und H010 sind alle Hydrid-Ionen von fünf oder sechs Lithium-Kationen umgeben.

Die Li-H-Abstände [181(4)–224(4) pm] in **1** variieren stark. Mit 181(4) pm ist der kürzeste Li-H-Abstand [Li(3)-H(05)] in **1** etwas länger als der im $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlH}_3\text{Li}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}]$ (177.7 pm)^[11] und bedeutend kürzer als der im Lithiumhydrid-Gitter (204.0 pm),^[12] in LiAlH_4 (188–216 pm)^[13] oder in $[\text{LiAlH}(\text{NEt}_2)_3 \cdot n\text{THF}]$ (195.1 pm).^[14] Kürzer sind die Li-H-Abstände in $(\text{tBu}_3\text{AlHLi})_2$ (168 pm)^[15] und in molekularem LiH ^[16] in der Gasphase (159.6 pm). Die Li-O-Abstände variieren zwischen 185.1(11) und 203.5

(8) pm. Diese Werte sind für Lithiumalkoxide und Lithiumenolate typisch, in denen drei Lithium-Kationen durch einen Sauerstoff-Liganden μ^3 -verbrückt sind.^[17]

Verbindungen wie **1** entstehen, wenn Lithiumhydrid „in statu nascendi“ durch einen Selbstorganisationprozeß mit Lithium-*tert*-butoxid abgefangen wird. Die weitgehend ionischen $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ - und $\text{Li}^{\delta+}\text{O}^{\delta-}$ -Wechselwirkungen tragen zur thermodynamischen Stabilisierung des Clusters bei. Das Weiterwachsen des Superaggregates wird vermutlich durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen der *tert*-Butyl-Gruppen in der lipophilen Kohlenwasserstoffhülle verhindert.

Komplexe wie **1** können als Modelle für Superbasen-Gemische dienen und werden auch als „Superbasen mit einer Metallsorte“ (oder „komplexe Basen“) bezeichnet.^[5d, 18] Lösungen von LiH/LiOtBu reagieren mit 3,3-Dimethyl-2-butanon (Pinacolon) unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff sehr leicht zum entsprechenden Enolat, während käufliches Lithiumhydrid hierbei völlig unreakтив ist.^[5a, b] Die einfache Synthese des hier vorgestellten Systems bietet erhebliche Vorteile gegenüber anderen superaktiven Hydriden.^[5a-c] Wir vermuten, daß durch Photolyse von Mischungen aus *tert*-Butyllithium und protischen Aminen oder Silazanen die entsprechenden LiH/Amid- oder LiH/Silazid-Addukte entstehen. Die Strategie, die für die Synthese von **1** eingesetzt wurde, könnte somit eine einfache, allgemein anwendbare Methode zur Synthese vieler aktiver, kohlenwasserstofflöslicher Lithiumhydrid-Reagentien sein. Dies wird gegenwärtig von uns untersucht.

Experimentelles

1: Alle Arbeiten wurden unter Argon und unter Verwendung der üblichen Schlenk- und Nadel/Septen-Techniken durchgeführt. Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet und frisch destilliert.

Bei -40°C wurden 26 mL *tert*-Butyllithium (1.5 M Lösung in Pentan, 39 mmol) tropfenweise zu einer Lösung von *tert*-Butylalkohol (2.5 mL, 26.5 mmol; über MgSO_4 getrocknet) in 10 mL Cyclopentan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur 7 h photoliert (Mitteldruck-Hanovia-Quecksilberdampflampe von ACE). Zur externen Kühlung wurde Eiswasser verwendet. Die resultierende schwach gelbe Lösung wurde im Vakuum eingengeht und mit *n*-Pentan überschichtet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch mehrwöchiges Aufbewahren der Lösung bei -90°C erhalten. Die Kristalle sind extrem temperaturempfindlich und zersetzen sich außerhalb der Mutterlauge äußerst rasch.

Eingegangen am 9. Juni 1997 [Z 10524]

Stichwörter: Hydride • Lithium • Strukturaufklärung

- [1] a) C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 982–983, 4100–4102; b) *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1324–1325, 3913–3918, zit. Lit.
- [2] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of the Main Group I–IV*, Elsevier, Amsterdam, **1971**.
- [3] Die LiH-Eliminierung in solchen Gemischen ist seit langem bekannt: a) W. H. Glaze, G. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4653–4656; b) R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4138–4144.
- [4] G. T. DeLong, D. K. Pannell, M. T. Clarke, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7013–7014.
- [5] Zahlreiche weitere superaktive Alkalimetallhydride sind bekannt, z.B.: a) P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. D. Verkruissje, P. von R. Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 458–459; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 465–466; b) R. Pi, T. Friedl, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4299–4303; c) E. C. Ashby, R. D. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 355–357; d) P. Caubère, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 597–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 599–612; e) G. Guillaumet, L. Mordenti, P. Caubère, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, 43–47; f) J. J. Brunet, L. Mordenti, B. Loubinoux, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1069–1072; g) C. J. Kowalski, M. S. Hague, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1325–1327; h) C. J. Kowalski, G. S. Lal, *ibid.* **1986**, *108*, 5356–5357; i) H. Gilman, A. L. Jacoby, H. Ludeman, *ibid.* **1938**, *60*, 2336–2338.
- [6] G. T. DeLong, D. Hoffmann, H. D. Nguyen, R. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11998–11999.
- [7] Semiempirischen MNDO-Berechnungen zufolge ist die Bildung von LiH/LiOtBu -Mischaggregaten thermodynamisch begünstigt: D. Hoffmann, R. D. Thomas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] T. Kremer, S. Harder, M. Junge, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 585–595.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $\text{C}_{84}\text{H}_{20}\text{Li}_{33}\text{O}_{16}$: $M_r = 1696.47$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 4119.9(6)$, $b = 1842.5(3)$, $c = 1784.1(3)$ pm, $\beta = 100.230(10)^\circ$, $V = 13.328(4)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.845$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 3728$, $\mu = 0.051$ mm $^{-1}$; $T = 173$ K. Bei -20°C wurde ein Kristall ($0.4 \times 0.3 \times 0.3$ mm 3) mittels Tieftemperaturmontiertechnik auf einem Glasfaden montiert.^[19] Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Vierkreis-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) mit einer modifizierten Siemens-LTII-Tieftemperaturanlage gesammelt.^[20] 20/ ω -Abtastmodus; 10359 Reflexe ($5 \leq 2\theta \leq 42^\circ$); 7400 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0411$); davon wurden 7399 Reflexe verwendet, um 745 Parameter zu verfeinern; 1479 Restraints. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-90)^[21] gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 verfeinert(SHELXL-93)^[22]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Hydrid-Ionen wurden durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle weiteren Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und isotrop nach einem Reitermodell verfeinert: isotrope Auslenkungsparameter wurden mit dem 1.2fachen (CH_2 -Gruppe) und 1.5fachen (CH_3 -Gruppe) U_{eq} -Wert des gebundenen Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Fehlordnungen einiger *t*Bu-Gruppen und Cyclopantan-Solvansmoleküle wurden gelöst und die Besetzungs faktoren der verschiedenen Domänen wurden bis zur Konvergenz verfeinert. Im letzten Verfeinerungsschritt wurden die Besetzungs faktoren festgehalten und geometrische und ADP-Restraints verwendet, um eine stabile anisotrope Verfeinerung der fehlgeordneten Komponenten zu ermöglichen. Die Verfeinerung konvergierte mit $R1 = 0.0713$ [$I > 2\sigma(I)$] und $wR2 = 0.2248$ (alle Daten), $\text{GOF} = 0.941$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100514“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9367–9368, zit. Lit.; b) H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Staufer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1353–1355; c) H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Hermann, *ibid.* **1995**, *107*, 1441–1443 bzw. **1995**, *34*, 1355–1357; d) M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *ibid.* **1996**, *108*, 1064–1066 bzw. **1996**, *35*, 986–988.
- [11] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 941–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 854–855.
- [12] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, *28*, 478–480.
- [13] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 669–671.
- [14] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, Z. *Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1101–1112.
- [15] W. Uhl, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37–53.
- [16] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**, S. 382–383.
- [17] a) F. Pauer, P. P. Power in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, S. 295–392; b) M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 805–810; c) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; d) P. G. Williard in

Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–48; e) M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–309; f) P. G. Williard, G. MacEwan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7671–7672; g) C. Lambert, F. Hampel, P. von R. Schleyer, M. G. Davidson, R. Snaith, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 139–141.

- [18] Ausführliche Übersichten: a) M. Schlosser in *Modern Synthetic Methods* (Hrsg.: R. Scheffold), VCH, Weinheim, **1992**, S. 227–271; b) P. Caubère, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2317–2334; c) A. Mordini in *Advances in Carbanion Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: V. Snieckus), JAI, London, **1992**, S. 1–44.
- [19] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [20] T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [22] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1993**.

Zwei neue thermische Diradikal-Cyclisierungen von Eninketeniminen: Theorie, Experiment und Synthesepotential**

Michael Schmittel,* Jens-Peter Steffen,
Miguel Á. Wencesla Ángel, Bernd Engels,*
Christian Lennartz und Michael Hanrath

Wir berichteten kürzlich über eine neue thermische C²-C⁶-Cyclisierung von Eninallenen (**2**, A, B = Kohlenstoff) zum Diradikal **3**,^[1] die anstelle der gut bekannten Myers-Saito-(C²-C⁷)-Cycloaromatisierung^[2] zum Diradikal **1** abläuft, wenn der Alkinterminus einen Arylsubstituenten (R = Ph) trägt (Schema 1). Da die Diradikalzwischenstufe **3** (A, B = Kohlenstoff) intramolekular zu formalen [4+2]-^[3] oder [2+2]-Cycloaddukten^[4] und zu En-Produkten^[5] weiterreagieren kann, ist sie ein vielseitiges Intermediat beim Aufbau unterschiedlicher Ring-systeme.^[6]

Diese Diradikal-Cyclisierungen können für Synthesen noch besser genutzt werden, wenn die CH_n-Gruppen im Eninallen durch Heteroatome ersetzt werden. Tatsächlich wurden vor einiger Zeit C²-C⁷- und C²-C⁶-Cyclisierungen von Eninketeniminen (A = Kohlenstoff, B = Sauerstoff) nachgewiesen.^[7] Wir berichten nun über theoretische und experimentelle Untersuchungen, die analoge Diradikal-Cyclisierungen von Enin-

[*] Prof. Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. J.-P. Steffen,

M. Á. Wencesla Ángel

Institut für Organische Chemie der Universität

Am Hubland, D-97074 Würzburg

Fax: (+49) 931-888-4606

E-mail: mjls@chemie.uni-wuerzburg.de

Priv.-Doz. Dr. B. Engels, Dipl.-Chem. C. Lennartz,

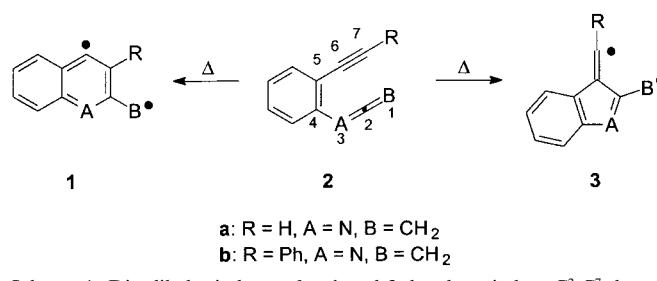
Dipl.-Chem. M. Hanrath

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn

Fax: (+49) 228-73-9066

E-mail: bernd@rs5.thch.uni-bonn.de

[**] Thermische und elektronentransferinduzierte Reaktionen von Endinenen und Eninallenen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 11. Mitteilung: Lit. [6d].



Schema 1. Diradikalzwischenstufen **1** und **3** der thermischen C²-C⁷- bzw. C²-C⁶-Cyclisierung.

keteniminen (A = Stickstoff, B = Kohlenstoff) belegen, womit diese Verbindungen interessante Synthesevorstufen für Benzocarbazole und Chinoline sind.

Um den Einfluß der Substituenten am Alkinterminus der Eninketenimine auf die Cyclisierung zu untersuchen, führten wir quantenchemische Rechnungen durch. Im Unterschied zu unseren Rechnungen zur thermischen Cyclisierung von Eninallenen (A = CH, B = CH₂)^[8, 9] mußten wir in diesem Fall den anellierten Benzolring in die Studien einbeziehen, da die Diradikalzwischenstufen sonst eine andere elektronische Struktur erhalten hätten.^[10] Die korrekte Beschreibung von Diradikalzwischenstufen erfordert einen Multi-Referenz-Ansatz.^[11] Da sich jedoch der diradikalische Charakter der Wellenfunktion erst nach dem Übergangszustand (ÜZ) entwickelt und in der Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnung somit für alle Übergangszustände $[S^2]=0$ gefunden wird,^[8] kann der Substituenteneinfluß auf die Aktivierungsenergie ΔE^\ddagger beider Prozesse aus DFT-Rechnungen bestimmt werden. Daher wurden die Aktivierungsenergien über den Dichtefunktionalansatz in Verbindung mit einem 6-31G*-AO-Basisatz bestimmt, während für die Berechnung der Reaktionsenergien ΔE^\ddagger ein Multireference-Configuration-Interaction(MR-CI)-Ansatz verwendet wurde.^[12, 13]

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse der Rechnungen lassen wie beim Eninallen (*Z*)-1,2,4-Heptatrien-6-in

Tabelle 1. Übersicht über die berechneten Daten. Die Energien der Reaktanten sind in Hartree, die anderer Strukturen relativ zu den Reaktanten in kcal mol⁻¹ angegeben. Die Energiewerte der Übergangszustände sind fett gedruckt.

Substituent	a: R = H	b: R = Ph
Reaktant 2 ^[a,b]	– 439.907358	– 670.050551
Reaktant 2 ^[a,c]	– 438.526790	–
C²-C⁷-Cyclisierung		
$R_{C^2-C^7} = 2.1 \text{ \AA}^{[b]}$	23.4	30.0
$R_{C^2-C^6} = 2.0 \text{ \AA}^{[b]}$	25.3	33.1
$R_{C^2-C^6} = 1.93 \text{ \AA}^{[b]}$	25.8	34.1
$R_{C^2-C^6} = 1.8 \text{ \AA}^{[b]}$	23.9	31.1
$R_{C^2-C^6} = 1.43 \text{ \AA}$ (1) ^[c,d]	– 9.4	– 11 ^[e]
C²-C⁶-Cyclisierung		
$R_{C^2-C^6} = 2.0 \text{ \AA}^{[b]}$	25.9	23.6
$R_{C^2-C^6} = 1.9 \text{ \AA}^{[b]}$	29.2	25.3
$R_{C^2-C^6} = 1.8 \text{ \AA}^{[b]}$	31.5	25.5
$R_{C^2-C^6} = 1.76 \text{ \AA}^{[b]}$	32.2	25.3
$R_{C^2-C^6} = 1.7 \text{ \AA}^{[b]}$	24.9	24.5
$R_{C^2-C^6} = 1.50 \text{ \AA}$ (3) ^[c,d]	15.2	4 ^[e]

[a] $R_{C^2-C^7} = 3.55 \text{ \AA}$, $R_{C^2-C^6} = 3.04 \text{ \AA}$. [b] DFT(B3LYP) in Kombination mit einem 6-31G*-Basisatz. [c] MR-CI + Q in Kombination mit einem Double-Zeta-Polarization(DZP)-Basisatz. [d] Diradikalzwischenstufe. [e] Lit. [13].