

- b) K. C. Nicolaou, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 525; c) K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. A. Pastor, S. Ninkovic, F. Sarabia, Y. He, D. Vourloumis, Z. Yang, T. Li, P. Giannakakou, E. Hamel, *Nature* **1997**, *387*, 268; d) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, F. Roschangar, F. Sarabia, S. Ninkovic, Z. Yang, J. I. Trujillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7960; e) K. C. Nicolaou, S. Ninkovic, F. Sarabia, D. Vourloumis, Y. He, H. Vallberg, M. R. V. Finlay, Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7974; f) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, Z. Yang, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2399.
- [5] D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 523.
- [6] a) D. Meng, D.-S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733; b) A. Balog, P. Bertinato, D.-S. Su, D. Meng, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4529; c) D.-S. Su, A. Balog, D. Meng, P. Bertinato, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2093.
- [7] a) K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, T. Li, J. Pastor, N. Winssinger, Y. He, S. Ninkovic, F. Sarabia, H. Vallberg, F. Roschangar, N. P. King, M. R. V. Finlay, P. Giannakakou, P. V. Pinard, E. Hamel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2097; b) K. C. Nicolaou, F. Sarabia, S. Ninkovic, M. R. V. Finlay, C. N. C. Boddy, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 81; c) K. C. Nicolaou, S. Ninkovic, M. R. V. Finlay, F. Sarabia, T. Li, *Chem. Commun.* **1997**, 2343; d) K. C. Nicolaou, H. Vallberg, N. P. King, F. Roschangar, Y. He, D. Vourloumis, C. G. Nicolaou, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1957; e) K. C. Nicolaou, M. R. V. Finlay, S. Ninkovic, N. P. King, D. Vourloumis, Y. He, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1971.
- [8] T.-C. Chou, Z.-G. Zhang, A. Balog, D.-S. Su, D. Meng, K. Savin, J. R. Bertino, S. J. Danishefsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, im Druck.
- [9] Der Aldehyd **5** war nach folgender Synthesemethode leicht zugänglich: N.-H. Lin, L. E. Overman, M. H. Rabinowitz, L. A. Robinson, M. J. Sharp, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9062. Die Alkoholvorstufe des Aldehyds konnte auch durch Reduktion des entsprechenden Allyalkohols mit Hefe erhalten werden, womit die Synthese (24 Stufen) um drei Stufen verkürzt wurde.
- [10] C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1984**, S. 111.
- [11] Das zum geringeren Anteil vorliegende Diastereomer hat bezüglich der Gruppen an C7 und C8 vermutlich die *syn*-Konfiguration, was aber nicht eindeutig bewiesen wurde. Unsere Zuordnung beruht auf bekannten Beispielen,<sup>[16a]</sup> wobei angenommen wurde, daß dieses Isomer aus der diastereofacialen Selektivität bei der Aldolreaktion resultiert und nicht aus dem Vorliegen der Enolatgruppe von **10** in der (*E*)-Konfiguration. Ebenso wurde die Konfiguration der als solche bezeichneten *syn,syn*-Produkte **14** nicht in jedem einzelnen Fall eindeutig bestimmt. Diese Zuordnungen beruhen ebenfalls auf den in Lit. [16a] angegebenen Beispielen.
- [12] Für Übergangszustands-Modelle bei diastereoselektiven Additionen an Carbonylgruppen siehe: a) D. J. Cram, F. A. Elhafey, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828; b) D. J. Cram, K. R. Kopecy, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2748; c) J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 112; d) G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1367; e) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2199; f) N. T. Ahn, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chem.* **1977**, *1*, 61; g) A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540, h) E. P. Lodge, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2819.
- [13] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 556.
- [14] a) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856; b) D. F. Taber, L. J. Silverberg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4227; c) Übersichtsartikel: D. J. Ager, S. A. Laneman, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 3327.
- [15] Die Noyori-Reduktion diverser Diketoester war stark abhängig von der Säuremenge, die im Reaktionsgemisch vorhanden war. Ohne die Gegenwart stöchiometrischer Mengen an Säure verringerte sich sowohl die Geschwindigkeit als auch die Selektivität der Reduktion. Darüber hinaus wurde die Carbonylfunktion an C5 unter diesen Bedingungen nie reduziert; ihr Vorhandensein war aber unbedingt notwendig für die Reduktion der Carbonylgruppe am Atom C3: Wenn an C5 eine Alkoholfunktion vorlag, fand keine Reduktion der C3-Carbonylgruppe statt. A. Balog, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) I. Mori, K. Ishihara, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1114; b) W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4151.
- [17] Für eine Formulierung des Curtin-Hammett-Prinzips für die Vorher sage und Begründung von Stereoselektivitäten siehe: E. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 649.

## Strukturen von lösungsmittelfreiem, monomerem LiCCH, NaCCH und KCCH\*\*

Douglas B. Grotjahn,\* Aldo J. Apponi,  
Matthew A. Brewster, Ju Xin und Lucy M. Ziurys\*

Organoalkalimetallverbindungen sind wichtige Reagenzien, die verwendet werden, um organische Gruppen durch Substitutions- oder Additionsreaktionen in organische oder andere metallorganische Verbindungen einzuführen.<sup>[1]</sup> Beispieleweise enthalten gängige orale Kontrazeptiva Alkinylgruppen, die durch Addition von Alkalimetallacetylienen an Steroidketone eingebaut wurden.<sup>[2]</sup> Organoalkalimetallverbindungen neigen zur Aggregatbildung;<sup>[3]</sup> dies gilt auch für Alkalimetallacetylde.<sup>[4, 5]</sup> Der organische Teil und der/die Coligand(en) (einschließlich des Lösungsmittels) beeinflussen sowohl in Lösung als auch im festen Zustand die Reaktivität und Struktur der Organoalkalimetallverbindung.

Ein Beispiel für strukturelle Änderungen durch Variation der Coliganden ist, daß PhCCLI in Gegenwart von Tetramethylpropylenediamin in Form dimerer Einheiten kristallisiert,<sup>[5e]</sup> in Gegenwart des homologen Tetramethylhexylenediamins hingegen in Form tetramerer Einheiten.<sup>[5d]</sup> Solche aggregierten Strukturen lieferten bis heute die einzigen experimentell erhaltenen Informationen über Bindungslängen in solchen Verbindungen, aber mit einer Ausnahme<sup>[4d]</sup> werden Alkalimetallacetylde bei theoretischen Rechnungen als monomer und lösungsmittelfrei behandelt.<sup>[6]</sup> Da es bei stärkerer Solvatisierung oder Oligomerisierung eine deutliche

[\*] Prof. D. B. Grotjahn

Department of Chemistry, San Diego State University  
5500 Campanile Drive, San Diego, CA 92182-1030 (USA)  
Fax: (+1) 619-594-4634

E-mail: grotjahn@chemistry.sdsu.edu

Prof. L. M. Ziurys, Dr. A. J. Apponi, M. A. Brewster, Dr. J. Xin

Department of Chemistry, Department of Astronomy

Steward Observatory, University of Arizona

Tucson, AZ 85721 (USA)

Fax: (+1) 520-621-1532

E-mail: lziurys@as.arizona.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (Förder-Nr. CHE 9531244, D.B.G. und L.M.Z., und AST 95-03274) und die NASA unterstützt (Förder-Nr. NAGW 2989, L.M.Z.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tendenz zu längeren Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen gibt,<sup>[3]</sup> war ein direkter Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten der Alkinylalkalimetallverbindungen nicht möglich. Für monomere Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen<sup>[7]</sup> wurden große Alkyl- oder Arylreste verwendet; eine solche Strategie dürfte bei Alkinylverbindungen wahrscheinlich nicht funktionieren, da der Rest R in RCCM zu weit vom Metallzentrum M entfernt ist.

Wir berichten hier über die erste strukturelle Charakterisierung von monomeren Alkinylalkalimetallverbindungen. Die Titelmoleküle MCCH (M = Li, Na, K) sind die einfachsten Alkinylderivative dieser Metalle und daher bestens geeignet für einen direkten Vergleich von Experiment und Theorie. Die Verbindungen wurden in monomerer Form in Abwesenheit anderer Liganden in der Gasphase hergestellt, und ihre Strukturen wurden, wie kürzlich bei MCH<sub>3</sub> (M = Li, Na), durch Millimeter-/Submillimeterwellenspektroskopie aufgeklärt.<sup>[8]</sup> Die experimentellen Daten<sup>[9]</sup> sollten weitere Verbesserungen bei den theoretischen Berechnungen ermöglichen, zumal sich die berechneten Werte für die Länge der Li-C-Bindung in LiCCH über einen Bereich von 1.842 bis 1.931 Å<sup>[6]</sup> erstrecken.

Um Isotopomere von MCCH zu untersuchen, wurde ein Absorptionsspektrometer im Continuous-wave(CW)-Modus<sup>[10]</sup> eingesetzt. Als Strahlungsquelle dienten phasenstabilisierte Gunn-Oszillatoren mit Frequenzen im Bereich von 65 bis 140 GHz. Ein Schottky-Dioden-Frequenzvervielfacher wurde zur Verdopplung, Verdrei- oder Vervierfachung der Frequenz eingesetzt, um so einen Gesamtfrequenzbereich von 65 bis 560 GHz zu erhalten. Die Reaktionskammer war eine Doppeldurchgangszelle mit einer Länge von 0.5 m. In der Zelle wurde HCCH (30 mTorr) mit Metalldampf ( $\leq 1$  mTorr) zu MCCH (M = Li, Na, K) umgesetzt. Als Trägergas für das Metall diente Argon (30–50 mTorr). Eine Gleichstromentladung (ca. 0.5 A bei 200 V) wurde verwendet, um die Reaktion zu erleichtern. Aus DCCD wurden die drei entsprechenden Deuterium-Isotopomere MCCD erhalten.

Bei Verwendung von BrCCH<sup>[11]</sup> und Li ergaben sich so intensive Produkt-Signale, daß die beiden <sup>13</sup>C-Isotopomere LiC<sup>13</sup>CH und Li<sup>13</sup>CCH registriert werden konnten. Bei BrCCH war keine Entladung notwendig, und es waren nur wenige mTorr dieser Ausgangsverbindung erforderlich. Schließlich wurden auch Messungen mit <sup>6</sup>Li-angereichertem <sup>6</sup>LiCCH durchgeführt. Für die Frequenzmessungen wurden Messungen mit einer Breite von 5 MHz durchgeführt, wobei die Frequenz sowohl erniedrigt als auch erhöht wurde, und ein bis vier Paare solcher Messungen wurden dann gemittelt. Im Frequenzbereich 100–530 GHz variierten die Linienbreiten von 200 bis 1500 kHz, was hauptsächlich durch Modulationsverbreiterung bedingt war, und typischerweise wurden über eine Absorptionslinie 20–40 Datenpunkte aufgenommen. Zur Datenanalyse wurden Gauß-Funktionen verwendet. Die experimentelle Genauigkeit der Frequenzbestimmung wird auf  $\pm 50$  kHz geschätzt.

Die untersuchten Alkalimetallacytide sind lineare Moleküle mit elektronischen <sup>1</sup> $\Sigma$ -Grundzuständen, und die Rotationsquantenzahl ist daher  $J$ . Eine Fein- oder Hyperfeinstruktur wurde nicht beobachtet, was zu erwarten war, da-

die Alkalimetallacytide Spezies mit abgeschlossenen Elektronenschalen sind. Kernquadrupol-Wechselwirkungen, an denen die Metallkerne beteiligt sind, wurden ebenfalls nicht beobachtet, allerdings lagen die  $J=0 \rightarrow 1$ -Übergänge, bei denen diese Aufspaltung am wahrscheinlichsten aufgelöst wird, unterhalb des Frequenzbereiches des Spektrometers.

Ein typisches LiCCH-Spektrum ist in Abbildung 1 dargestellt; zu sehen ist der  $J=22 \rightarrow 23$ -Übergang. Oben ist das Spektrum von LiCCH gezeigt, das aus HCCH erhalten wurde,

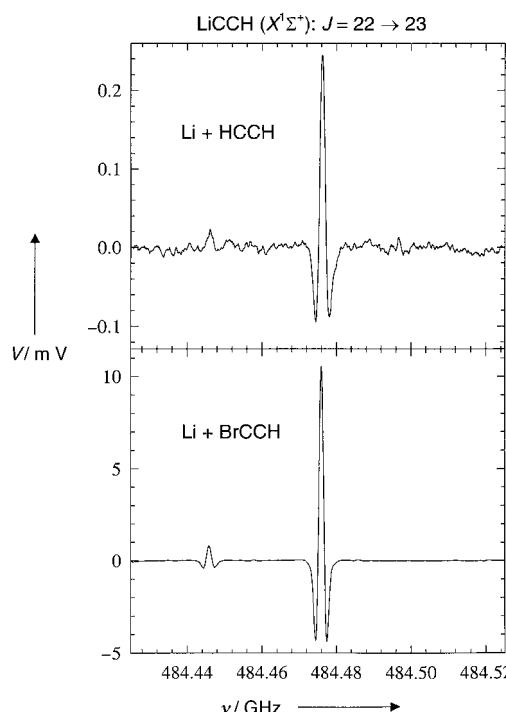


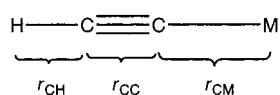
Abb. 1. Oben: Typisches Spektrum ( $J=22 \rightarrow 23$ -Übergang) von LiCCH, das aus Li und HCCH durch Gleichstromentladung hergestellt wurde. Unten: Derselbe Übergang bei LiCCH aus der Reaktion von Li mit BrCCH. Das Signal:Rausch-Verhältnis ist beim Einsatz von BrCCH viel geringer, eine Entladung war nicht notwendig.

unten das von LiCCH, hergestellt aus BrCCH. Die Molekülkonstanten, die mittels <sup>1</sup> $\Sigma$ -Hamilton-Operator abgeleitet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Datenregression innerhalb des experimentellen Fehlers<sup>[12]</sup> wurden für jedes Isotopomer die Rotationskonstante  $B_o$ , die Zentrifugaldehnungskonstante erster Ordnung  $D_o$  und der Verzerrungs-

Tabelle 1. Molekülkonstanten (in MHz) der MCCH-Isotopomere.<sup>[a]</sup>

Molekül	$B_o$	$D_o$	$10^7 H_o$
LiCCH	10544.0909(45)	0.011373(14)	0.27(12)
<sup>6</sup> LiCCH	11545.322(12)	0.013054(13)	–
LiC <sup>13</sup> CH	10287.534(33)	0.010714(72)	–
Li <sup>13</sup> CCH	10539.046(12)	0.011241(11)	–
LiCCD	9622.8736(92)	0.0086047(69)	–
NaCCH	4510.116(10)	0.0028240(46)	0.0363(70)
NaCCD	4181.180(84)	0.002282(25)	0.025(25)
KCCH	2970.8168(31)	0.0017560(13)	0.1310(22)
KCCD	2764.999(14)	0.0013966(21)	0.0497(11)

[a] Die in Klammern angegebenen Fehler sind statistische Fehler ( $3\sigma$ ).



parameter zweiter Ordnung  $H_o$  benötigt. Die Kenntnis von  $B_o$  war aber ausreichend, um das Trägheitsmoment und somit die Struktur zu ermitteln. Aus der Struktur wurden die Bindungslängen  $r_{CM}$ ,  $r_{CC}$  und  $r_{CH}$  berechnet; die Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Vergleich experimentell ermittelten und berechneten Bindungslängen (in Å) für MCCH (M = Li, Na, K).

Molekül	Methode	M-C	C-C	C-H	Lit.
LiCCH	exp. <sup>[a]</sup>	1.888	1.226	1.061	diese Arb.
LiCCH	exp. <sup>[b]</sup>	1.888	1.227	1.062	diese Arb.
LiCCH	STO-4G	1.862	1.213	1.070	[6b]
LiCCH	SS <sup>[c]</sup>	1.921	1.219	1.056	[6b]
LiCCH	SS+d <sup>[c]</sup>	1.931	1.208	1.056	[6b]
LiCCH	INDO	1.842	1.220 <sup>[d]</sup>	1.099 <sup>[d]</sup>	[6c]
NaCCH	exp. <sup>[a]</sup>	2.221	1.217	1.06 <sup>[d]</sup>	diese Arb.
NaCCH	RCCSD(T)	2.23	1.23	1.07	[6e]
KCCH	exp. <sup>[a]</sup>	2.540	1.233	1.06 <sup>[d]</sup>	diese Arb.

[a] Millimeterwellenspektroskopisch;  $r_o$ -Struktur (siehe Text). [b] Millimeterwellenspektroskopisch;  $r_s$ -Struktur (siehe Text). [c] SS = Gauß-splitshell-Basisatz, SS+d = dito mit Kohlenstoff-3d-Orbitalen. [d] Angenommener Wert.

Bei NaCCH und KCCH wurden die C-H-Bindungslängen als 1.06 Å angenommen, und die beiden anderen Längen wurden direkt aus den Trägheitsmomenten  $I_o$  der beiden untersuchten Isotopomere MCCH und MCCD, d. h. aus der  $r_o$ -Struktur ermittelt. Beim Lithium-Analogon wurde jedes Atom substituiert. Unglücklicherweise stellte sich heraus, daß das dem Li-Atom benachbarte  $^{13}\text{C}$ -Atom in LiCCH sehr nah am Molekülschwerpunkt liegt, daher wurde  $\text{Li}^{13}\text{CCH}$  nicht in die Berechnungen einbezogen. Es gab aber noch genug Möglichkeiten zur Substitution bei LiCCH, so daß sowohl die  $r_s$ - als auch die  $r_o$ -Struktur ermittelt werden konnten. Man geht davon aus, daß  $r_s$ -Strukturen zu besseren Schätzungen der Bindungslängen führen, weil dabei die Auswirkungen von Nullpunktschwingungen weitestgehend verschwinden.<sup>[13]</sup> So betragen die für Bindungslängen in  $r_s$ -Strukturen geschätzten Genauigkeiten  $\pm 0.0005$  Å und  $\pm 0.005$  Å für solche in  $r_o$ -Strukturen.<sup>[13]</sup> Andererseits sind die Auswirkungen der Schwingung nicht so stark, wenn die Moleküle einigermaßen starr sind, wie es bei den Acetylenen gewiß der Fall ist. Dies wird experimentell verifiziert durch die in Tabelle 2 aufgeführten ähnlichen Bindungslängen der  $r_o$ - und  $r_s$ -Struktur von LiCCH.

Die Kohlenstoff-Metall-Bindungslängen scheinen die kürzesten aller bekannten alkalimetallorganischen Verbindungen zu sein. Die drei hierfür hauptsächlich verantwortlichen Faktoren sind wahrscheinlich die geringe Größe und die sp-Hybridisierung des organischen Rests sowie die Tatsache, daß die Verbindungen lösungsmittelfrei und monomer sind. Die ähnlichsten Beispiele unter den lithiumorganischen Verbindungen dürften die folgenden drei Monomere sein:  $\text{CH}_3\text{Li}$  in der Gasphase (C-Li-Abstand 1.959 Å),<sup>[8]</sup>  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  in der Gasphase (2.03(6) Å)<sup>[4b]</sup> und eine Aryllithium-Verbindung mit einem Ether-Liganden im Festkörper (2.017(7) Å).<sup>[4a]</sup> Unsere für die C-C- und C-H-Bindungslängen experimentell

erhaltenen Ergebnisse lassen sich gut mit denen vergleichen, die nach Ab-initio-Berechnungen vorhergesagt wurden. Bei dem recht gut untersuchten LiCCH lagen die vorausgesagten Li-C-Bindungslängen im Bereich von 1.842 bis 1.931 Å,<sup>[6]</sup> während unsere Ergebnisse für 1.888 Å sprechen. Andererseits ist unser experimentell ermittelter Wert für die Na-C-Bindungslänge in NaCCH nur um 0.01 Å geringer als der durch eine Ab-initio-Rechnung erhaltene.<sup>[6e]</sup> Unterschiede in Bindungslängen bei experimentell oder theoretisch bestimmten  $r_e$ - und experimentell bestimmten  $r_o$ -Strukturen wie bei unseren liegen üblicherweise im Bereich von 0.01 Å oder weniger,<sup>[14]</sup> und die Ergebnisse für  $r_s$ -Strukturen sind, wie erwähnt, sogar besser. Die Unterschiede zwischen unseren experimentellen Daten und den berechneten Werten sollten daher eine Verfeinerung der Berechnungen ermöglichen, bei denen die stark elektropositiven Alkalimetalle in MCCH und anderen alkalimetallorganischen Verbindungen beteiligt sind.<sup>[15]</sup>

Eingegangen am 6. April 1998 [Z11688]

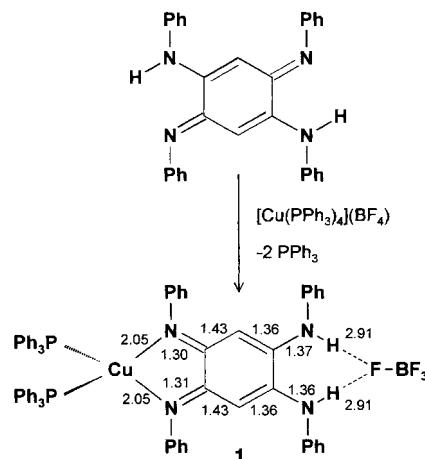
**Stichwörter:** Alkalimetalle • Alkine • Gasphasenchemie • Rotationsspektroskopie

- [1] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), Carbanionen, Band E19d* (Hrsg.: M. Hanack), Thieme, Stuttgart, **1993**; M. Gray, M. Tinkl, V. Snieckus in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 11* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, Kap. 1; A. Mordini in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 11* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, Kap. 2.
- [2] D. Lednicer, L. A. Mitscher, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Wiley, New York, **1977**, Kap. 10, besonders S. 162–165; H. H. Inhofen, W. Logemann, A. Hohlweg, A. Serini, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71*, 1024–1032; C. Djerasi, L. Miramontes, G. Rosenkranz, F. Sondeheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4092–4094.
- [3] Übersichtsartikel: a) J. L. Wardell in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 2, S. 43–120; b) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; c) C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169–278; d) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; e) P. G. Willard in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–47; f) M. A. Beswick, D. S. Wright in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 1* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, Kap. 1.
- [4] Untersuchungen in Lösung: a) G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1527–1529; b) R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2269–2273; c) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972–1988; d) R. Gareyev, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1742–1747.
- [5] Festkörperstrukturen: a) H. Föppel, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 401; b) E. Weiss, H. Plass, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2947–2955; c) M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4947–4951; d) B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 499–500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 496–497; e) B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3212–3215; f) M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 569–570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 587–588; g) B. Goldfuss, P. v. R. Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1072–1080.
- [6] a) A. Veillard, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2012–2016; b) A. Streitwieser, Jr., J. E. Williams, Jr., S. Alexandratos, J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4778–4784; c) A. Hinchliffe, *J. Mol. Struct.* **1977**, *37*, 145–152; d) S. Bachrach, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2283–2287; e) D. Woon, persönliche Mitteilung; f) in Lit. [5g]

- wird über die Untersuchung von  $\pi$ -Wechselwirkungen bei Metallacytiden berichtet.
- [7] a) K. Ruhland-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353–11357; b) Schiemenz, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2288–2290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2150–2152; b) Schiemenz, P. P. Power, *Organometallics* **1996**, *15*, 958–964; b) J. L. Atwood, T. Fjeldberg, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, R. Shakir, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1163–1165.
- [8] D. B. Grotjahn, T. C. Pesch, J. Xin, L. M. Ziurys, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12368–12369.
- [9] a) Über spektroskopische Details von NaCCH wurde in Lit.[9b] berichtet. Hier berichten wir über korrigierte Daten, die den Schwingungsgrundzustand genau zuordnen. Darüber hinaus wurden Daten über den angeregten Zustand von LiCCH erhalten, hierüber wird separat berichtet werden; b) B.-Z. Li, L. M. Ziurys, *Astrophys. J.* **1997**, *482*, L215–L217.
- [10] L. M. Ziurys, W. L. Barclay, Jr., M. A. Anderson, D. A. Fletcher, J. W. Lamb, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 1517–1522.
- [11] V. Sawitsch, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, *119*, 182–185.
- [12] Die in Tabelle 1 aufgeführten Fehler sind statistische Fehler ( $3\sigma$ ). Die Abweichungen  $\nu_{\text{beob.}} - \nu_{\text{ber.}}$  betragen bei Verwendung von fünf Parametern in der Regel weniger als 75 kHz.
- [13] W. Gordy, R. L. Cook, *Molecular Spectra*, Wiley, New York, **1984**, S. 691.
- [14] a) Experimentell ermittelte Werte: M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 619–721; b) Diskussion von Theorie und Experiment: R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 85–124.
- [15] D. J. DeFrees, B. A. Levi, S. K. Pollack, W. J. Hehre, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4085–4089.

Elektronenstrukturen (mit häufig nicht eindeutig formulierbaren Oxidationsstufen),<sup>[4]</sup> sei es wegen ihres Anwendungspotentials in der Molekularbiologie<sup>[5]</sup> oder ihres möglichen Vorkommens in Enzymen.<sup>[6]</sup> Bei kupferabhängigen Amin-Oxidasen wechselwirkt das redoxaktive Metallzentrum mit einem funktionalisierten „Topachinon“-Liganden, der durch Modifizierung einer Tyrosinseitenkette entsteht.<sup>[7–9]</sup> Da dieses Topachinon mit Aminsubstraten unter Bildung von Chinoniminzwischenstufen reagiert,<sup>[6, 8, 9]</sup> haben wir Versuche zur Reaktion von Kupferverbindungen mit dem bifunktionellen Azopheninliganden durchgeführt.

Die Umsetzung von Azophenin mit  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)$  in Aceton oder Dichlormethan liefert den Kupfer(I)-Komplex  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{ap})](\text{BF}_4)$  **1** (Schema 1).<sup>[10]</sup> Der Komplex ist gut in



Schema 1. Synthese von **1** aus ap. Das Bindungsmuster ist durch die angegebenen Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] belegt.

## Eine koordinationsinduzierte 1,4 → 1,2-Chinondiimin-Isomerisierung\*\*

Jochen Rall, Andreas F. Stange, Klaus Hübner und Wolfgang Kaim\*

*Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet*

Azophenin (2,5-Diamino-1,4-benzochinondiimin, ap) ist eine lange bekannte *para*-chinoide Verbindung, die auf verschiedenen Wegen aus Anilin erhalten werden kann.<sup>[1]</sup> Obwohl Azophenin den zunehmend genutzten Bis-Chelatliganden vom 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon-Typ ähnelt,<sup>[2]</sup> blieb seine Koordinationschemie bislang unerforscht.<sup>[3]</sup> Dies ist umso frappierender, als Metallkomplexe chinoider Verbindungen mit O- und N-Donorfunktionen in jüngster Zeit häufig untersucht worden sind, sei es wegen ungewöhnlicher

Aceton, Dichlormethan und Alkoholen löslich, unlöslich jedoch in Kohlenwasserstoffen. Nicht umgesetztes Azophenin kann daher säulenchromatographisch abgetrennt werden. Die Umsetzung von ap mit zwei Äquivalenten  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)$  lieferte ebenfalls **1** und keinen Zweikernkomplex.

Einkristalle von **1** wurden aus Aceton/Pentan erhalten und kristallographisch untersucht;<sup>[11]</sup> in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten kristallisiert **1** mit drei Molekülen Aceton je Formeleinheit. Die Verfeinerung der Molekülstruktur lässt zwei bemerkenswerte Aspekte erkennen (Abb. 1):

1) Das vierfach koordinierte Kupfer(I)-Zentrum wird chelatartig durch zwei *ortho*-Chinondiimin-Stickstoffdonatoratome gebunden; die Längen der C=N- (Standardabweichungen  $\leq 0.006 \text{ \AA}$ ) und einiger weiterer ausgewählter Bindungen von **1** sind in Schema 1 aufgeführt. Offenbar ist der Ligand von der energiegunstigeren *para*-Chinondiimin-Form<sup>[12]</sup> zur energiereicheren *ortho*-Form isomerisiert, um die Chelatkomplexbildung zwischen dem  $\pi$ -elektronenreichen Metallzentrum und dem *ortho*-Chinondiimin-Liganden, der ein starker  $\pi$ -Acceptor ist,<sup>[4b,c, 13]</sup> zu ermöglichen.<sup>[14]</sup> Dies bedingt eine Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorption bei 525 nm (Abb. 2); der langwellige Intrachinonübergang des freien Liganden bei 390 nm ist im Komplex leicht nach 395 nm verschoben.

[\*] Prof. Dr. W. Kaim, Dr. J. Rall, Dr. A. F. Stange, Dr. K. Hübner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-685-4170  
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. K.-W. Klinkhammer für wertvolle Ratsschläge und Dipl.-Chem. T. Sixt und T. Scheiring für Unterstützung.