

Erzeugung von Cumulenen durch Lithium-Addition an 1,3-Diine. Röntgenstruktur von [3,6-Di(lithio-THF)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien]₂, einem 1,4-Dilithiobutatrien-Dimeren

Wolfgang Neugebauer^a, Gottfried A. P. Geiger^b, Alexander J. Kos^a,
John J. Stezowski^b und Paul von Ragué Schleyer^{*a}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestr. 42, D-8250 Erlangen, und

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart^b,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

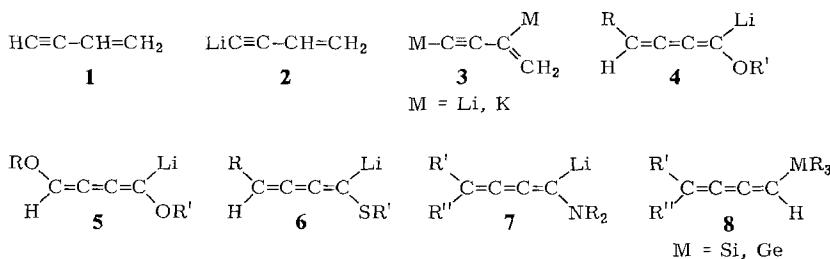
Eingegangen am 4. April 1984

Durch Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (9) in Tetrahydrofuran (THF) wurde 3,6-Dilithio-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (10) als Bis-THF-Addukt kristallin erhalten. Das Dilithiobutatrien **10** erwies sich bei der Röntgenstrukturanalyse als Dimeres des *cis*-Isomeren mit zwei unterschiedlichen Sorten von Lithiumatomen und echter Butatriengeometrie (19). MNDO-Berechnungen an Modellen ohne und mit Solvensmolekülen zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Experiment und geben Aufschluß darüber, warum die beobachtete Struktur vor anderen Geometricalternativen bevorzugt ist.

Preparation of Cumulenes by Lithium Metal Addition to 1,3-Diynes. X-Ray Structure of [3,6-Di(lithio-THF)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien]₂, a 1,4-Dilithiobutatriene Dimer

Addition of lithium metal to 2,2,7,7-tetramethyl-3,5-octadiyne (9) in tetrahydrofuran (THF) gave 3,6-dilithio-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatriene (10), as a crystalline bis-THF adduct. X-ray analysis revealed the dilithiobutatriene **10** to have a dimeric *cis*-structure with two different kinds of lithium atoms and a true butatriene geometry (19). Model MNDO calculations (both with and without solvation) agree remarkably well with experiment and help reveal why the observed structure is preferred over alternative geometrical arrangements.

Während bei den Kohlenwasserstoffen C_3H_4 (Propin/Allen)¹⁾ und C_5H_4 ²⁾ sowie ihren Derivaten³⁾ mit Alkyllithiumverbindungen nacheinander sämtliche acetylenischen, propargylichen oder allenischen Wasserstoffatome durch Lithium ersetzt werden können, ist bei den C_4H_4 -Isomeren (Vinylacetylen bzw. Butatrien) wegen der hohen Additionsfähigkeit dieser Systeme eine analoge Metallierung nur sehr begrenzt durchführbar. Lithierung von Vinylacetylen (1) mit Lithiumamid ergibt **2** in mittlerer Ausbeute⁴⁾; mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat kommt man zum dimetallierten Produkt **3** (wahrscheinlich als Kaliumverbindung), das bei der Alkylierung nur acetylenisches und kein cumulenisches Produkt ergibt⁵⁾. Heterosubstituierte, echte Butatrienyllithium-Verbindungen von Typ **4** – **7** lassen sich durch 1,4-Eliminierungsreaktionen aus 2-Butinen darstellen; **4**, **5** und **7** ergeben bei Umsetzung mit Elektrophilen Butatriene, während aus **6** zusätzlich Enine entstehen⁶⁾. Einen Hinweis auf die Acidität von Butatrienen liefert die Tatsache, daß Verbindungen des Typs **8** mit *t*-BuOD/*t*-BuOK bei Raumtemperatur langsam monodeuteriert werden, ohne daß eine Umlagerung zu einen Enin eintritt⁷⁾.



Schon allein aus präparativen Gründen wäre ein metallorganischer Einstieg in die Butatrienchemie interessant, da man dann die generelle Möglichkeit hätte, Butatriene zu funktionalisieren. Alkohole, Carbonsäuren und Ester, Nitrile usw. mit Butatrienstruktur sind im Grunde genommen ein unerforschtes Gebiet der organischen Chemie. Allgemeine Herstellungsmethoden oder Reaktionen sind bisher unbekannt⁸⁾. Da ein 1,4-Dialuminiobutatrien durch Addition von Kalium an Diphenylbutadien in Gegenwart von Triethylaluminium erhalten werden konnte⁹⁾, untersuchten wir, ob sich analog Lithium an ein 1,3-Diinsystem addieren lässt. Wegen der schützenden Wirkung von *tert*-Butylgruppen wurde zunächst das Diin **9** untersucht.

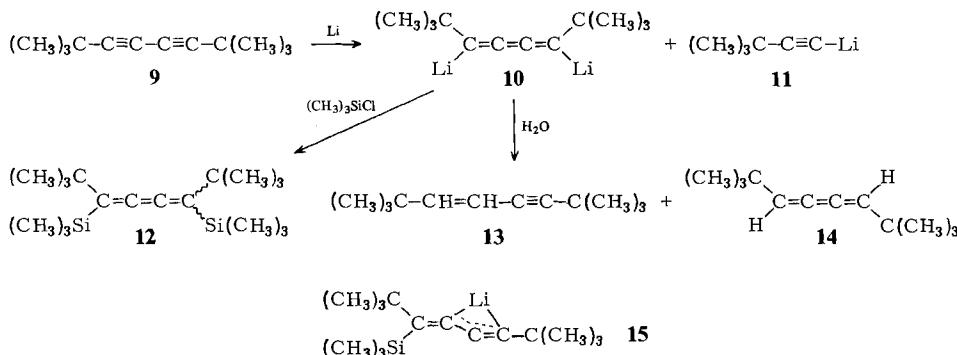
Polyliithiumverbindungen zeigen unkonventionelle Strukturen¹⁰⁾. Die hier vorgelegten Ergebnisse erweitern unsere theoretischen und experimentellen Untersuchungen an 1,4-Dilithiumverbindungen: $C_4H_8Li_2$ ¹¹⁾, $C_4H_6Li_2$ ¹²⁾, $C_4H_4Li_2$ ¹³⁾, $C_4H_2Li_2$ ⁵⁾ und ihre Derivate.

Synthese und Reaktivität

Bei der Umsetzung von **9** mit Lithium war die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Vorversuche, die unter Verwendung von Diethylether durchgeführt wurden, ergeben als Hauptreaktion eine Aufspaltung des Moleküls zu 1-Lithio-3,3-dimethyl-1-butin (**11**) mit stark wechselnder, aber stets geringer Ausbeute an Butatrien **10**. Bei Verwendung von THF waren die Verhältnisse umgekehrt; hier entstand **10** in guter Ausbeute, während das Spaltungsprodukt, wenn überhaupt, nur in geringer Menge vorlag. Die Lithiumverbindung konnte kristallin gewonnen werden, wenn man das Lösungsmittel zum Teil abzog und durch Petrolether ersetzte; in der Kühltruhe schied sich **10** in Form von regelmäßigen, rubinroten Kristallen ab (vollständiges Abziehen des THF und Ersatz durch Petrolether ergab **11** als Hauptprodukt). Diese lieferten im ^{13}C -NMR-Spektrum einen Satz von Signalen, der entweder zu einem einzigen geometrischen Isomeren oder zu einem schnell äquilibrierenden *cis-trans*-Gemisch gehören muß; bei $-80^{\circ}C$ ließ sich keine wesentliche Veränderung feststellen. Bemerkenswert ist, daß das Signal des lithiumtragenden Kohlenstoffs (C_{α} der Butatrieneinheit) gegenüber der protonierten Stammverbindung um 78.8 ppm nach tiefem Feld verschoben ist (siehe Tab. 1), was in der Größenordnung dessen liegt, was bei der Lithiierung von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff gefunden wurde¹⁴⁾. Dies spricht nicht gerade für rein ionischen Charakter; auch die starke Linienvibrierung lässt auf einen kovalenten Beitrag zur Bindung schließen (siehe unten). Die C_{β} -Atome zeigen wenig Wechselwirkung mit dem Lithium (scharfes Signal); immerhin erscheinen sie jedoch noch um 12.8 ppm in die „falsche“ Richtung verschoben.

Die Ausbeute an **10** ist direkt nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Lithium recht gut, was durch Derivatisieren mit Chlortrimethylsilan zu **12** (68%; *cis-trans*-Ge-

misch) nachgewiesen wurde. Löst man auskristallisiertes **10**, das der Röntgenstrukturanalyse zufolge (siehe unten) aus dem *cis*-Isomeren besteht, in THF und derivatisiert mit Chlortrimethylsilan, so wird das gleiche *cis-trans*-Gemisch erhalten. Eine elektrophile Reaktion an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff verläuft unter Erhaltung der Konfiguration¹⁵⁾, daher muß die Isomerisierung entweder schon beim gelösten **10** oder beim Zwischenprodukt **15** eingetreten sein.



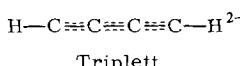
Alkylsubstituierte Vinylverbindungen sind konfigurationsstabil¹⁶⁾; tragen sie jedoch eine Phenylgruppe in α -Stellung, so isomerisieren sie um so leichter, je besser das verwendete Lösungsmittel das Lithiumatom solvatisieren kann¹⁵⁻¹⁷⁾. Verläuft die Isomerisierung über das Anion, so kann das nichtbindende Elektronenpaar, das im Übergangszustand p-Charakter besitzt, in die Phenylgruppe delokalisiert werden. Ein analoger Fall liegt im mesomeriestabilisierten Butatrienyl-Anionsystem vor. Während im Vinyl-Anion die berechnete Inversionsbarriere 28 kcal/mol¹⁸⁾ beträgt, bewirkt Erweiterung des olefinischen Systems eine Erniedrigung der Barriere; für das Allenyl-Anion werden nur noch 7 kcal/mol¹⁹⁾ berechnet. Das Butatrien-1-yl-Anion invertiert, unter Übergang zum 1-Buten-3-in-2-yl-Anion, fast ohne Aktivierungsbarriere⁵⁾, und **15** müßte demnach ähnlich schnell isomerisieren wie α -Phenylvinyl-Lithiumverbindungen, wo man bei NMR-Untersuchungen in einem breitgefächerten Temperaturbereich Koaleszenzphänomene beobachten kann¹⁷⁰. Eine systematische Untersuchung von **15** (und **10**) wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Die bei der Herstellung von kristallinem **10** erhaltene Mutterlauge, die immer noch eine beträchtliche Menge an **10** neben dem Spaltungsprodukt **11** enthielt, wurde mit einer wässrigen KHSO_4 -Lösung hydrolysiert. Es entstand keine Spur Butatrien **14**, sondern nur das isomere Enin **13**. Ohne KHSO_4 entstehen neben **13** einige Prozent Butatrien **14**, das sich offenbar säurekatalysiert in das Enin umlagern kann.

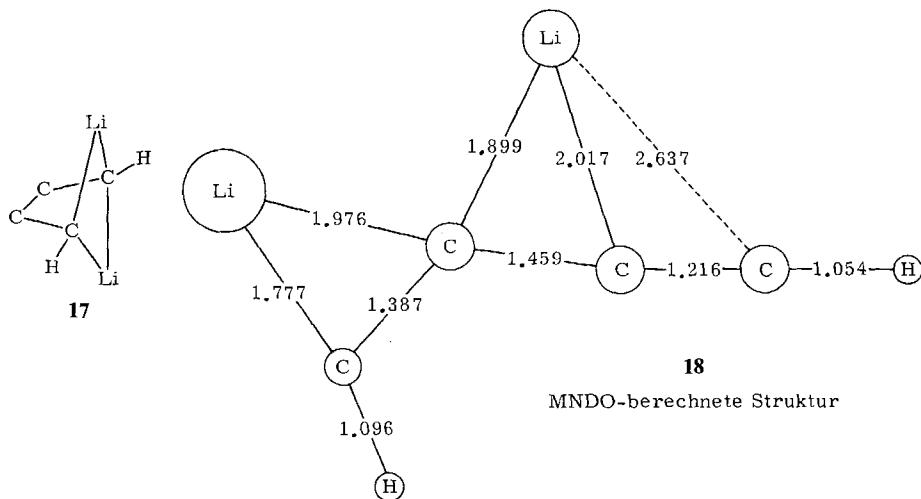
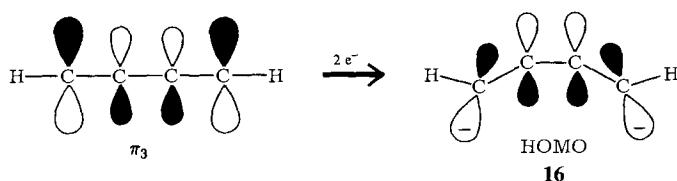
Die Reaktion von Lithium mit **9** ist nicht auf andere Diine übertragbar. Bis(trimethylsilyl)butadiin²⁰⁾ reagierte zwar wesentlich leichter, es ließ sich jedoch auch bei Variation des Lösungsmittels kein Butatrien isolieren, sondern stets nur das Spaltungsprodukt, Bis(trimethylsilyl)acetylen nach Derivatisieren, und ziemlich viel Polymeres. Diphenylbutadiin in Ether war schon untersucht worden²¹⁾; auch in THF entstand nur polymeres Material.

Diskussion

Das Butatrien-1,4-diyli-Dianion hat keine günstige elektronische Struktur und besitzt die höchste Energie von allen $C_4H_2^{2-}$ -Isomeren, die in einer ergänzenden Studie untersucht worden waren⁵⁾. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, wie man formell zwei Elektronen auf die degenerierten π_3^* -LUMOS von Butadiin aufteilen kann. Wie das π_3 von Butadien sind diese Orbitale antibindend und haben die größten Koeffizienten an den endständigen Kohlenstoffatomen. Ein Elektron könnte je ein LUMO besetzen, um ein Triplet zu ergeben; dies würde die negativen Ladungen in zwei senkrecht zueinander stehende π -Systeme, mit je 5 Elektronen, delokalisieren.



Andererseits wird ein Singulett erhalten, wenn beide Elektronen ein π_3 -MO besetzen. Dies führt zu einer unausgeglichenen $6e^- + 4e^-$ -Verteilung, wobei die negativen Ladungen weniger wirkungsvoll delokalisiert sind. Trotzdem ergeben MNDO-Berechnungen, daß das Singulett der Grundzustand ist und nicht das Triplet, obwohl der Energieunterschied zwischen beiden nicht groß ist.



Die Energie des Singulett wird durch eine geometrische Abweichung von der Linearität wesentlich erniedrigt. Die endständigen Kohlenstoffatome werden sp^2 -hybridisiert.

siert (die *cis*-Orientierung, die für unsere spätere Diskussion wichtig ist, ist in **16** wiedergegeben), und die antibindende Wechselwirkung in π_3 wird unter gleichzeitiger, geringfügiger Verbiegung des Kohlenstoffgerüsts verringert.

Die negativen Ladungen im Dianion (und auch im lithiierten Derivat) sind aufgrund der π_3 -Koeffizienten und der elektrostatischen Abstoßung zum größten Teil an den terminalen Kohlenstoffatomen konzentriert, was auch die MO-Rechnungen (MNDO und ab initio) wiedergeben. Experimentell ist dies durch die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen belegt (Tab. 1). Die durch Lithiierung von 1,4-Di-*tert*-butylbutadien verursachte Tieffeldverschiebung von δC_β ist verhältnismäßig klein (12.8 ppm), die von δC_α aber ziemlich groß (78.8 ppm). Die Tatsache, daß bei Lithiierung ein Entschirmungseffekt trotz Erhöhung der σ -Ladungsdichte eintritt, ist auf eine Erniedrigung der π -Ladungsdichte zurückzuführen^{5,22}.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten von $\text{RR}'\text{C}_\alpha = \text{C}_\beta = \text{C} = \text{CR}'$ (δ in ppm, int. TMS)

	C_α	C_β
$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$	118.0	171.1 ^{a)}
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$	122.7	152.0 ^{a)}
$\text{R} = t\text{-Bu}; \text{R}' = \text{H} \text{ (trans)}$	118.2	160.6 ^{b)}
$\text{R} = t\text{-Bu}; \text{R}' = \text{Li}$	197.0	173.4
$\text{R} = t\text{-Bu}; \text{R}' = \text{SiMe}_3$	138.8 137.9	172.4 172.0 <i>cis-trans</i> -Isomere
$\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$	157.2	207.0 ^{c)}

^{a)} J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. **1973**, 1371. – ^{b)} H. Yamazaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 841; H. Kleijn, M. Tigchelroon, R. J. Bulle, C. J. Elsevier, J. Meijer und P. Vermeer, J. Organomet. Chem. **240**, 329 (1982). – ^{c)} J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson und V. W. Day, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2768 (1979).

Betrachtet man ein Monomeres, so gibt es keine besonders gute Möglichkeit, zwei Lithium-Gegenionen mit dem Dianion zu assoziieren. 1,4-Symmetrische Doppelüberbrückung, **17**, günstig in anderen Fällen, erfordert außerordentliche Verbiegung des nahezu linearen Kohlenstoffgerüsts. Eine unsymmetrische Form, **18**, war 11.9 kcal/mol stabiler als **17**.

Wir haben eine Anzahl von $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_2$ -Strukturmöglichkeiten untersucht, aber keine 1,4-Dilithiobutatrien-Anordnung (z. B. **17** und **18**) war mit anderen Strukturisomeren konkurrenzfähig. Unsere umfassende Sammlung der Rechenergebnisse an C_4H_3^- , $\text{C}_4\text{H}_2^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Li}$ - und $\text{C}_4\text{H}_2\text{Li}_2$ -Isomeren ist an anderer Stelle publiziert⁵.

Die ungünstige elektronische Struktur (z. B. nahezu planar tetrakoordinierter Kohlenstoff) des monomeren 1,4-Dilithiobutatriens erklärt, warum das Derivat, das wir experimentell untersucht haben, dimerisiert. Im Gegensatz hierzu kristallisieren alle anderen 1,4-dilithiierten Verbindungen, von denen Röntgenstrukturanalysen bekannt sind, als Monomere^{12,13}.

Verglichen mit dem Monomeren hat das beobachtete 1,4-Dilithiobutatrien-Dimere **19** eine vorteilhafte Geometrie und Elektronenstruktur. Die Dimerisierung erklärt, warum die *cis*- vor der *trans*-Konfiguration bevorzugt ist, obwohl letztere beim Monomeren stabiler wäre.

Ein Dimeres mit *trans*-Konfiguration der Butatrienkette und ähnlicher günstiger Energie wie **19** ist schwer vorstellbar. Falls während der Lithiumaddition das *trans*-Isomere gebildet wird, lagert es sich offensichtlich leicht in das *cis*-Dimere um.

Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

Die wesentlichen Merkmale der Röntgenstruktur von **19**, $[\text{C}_4(\text{t-Bu})_2(\text{Li-THF})_2]_2$, werden in Abb. 1 verdeutlicht. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten für die Nicht-Wasserstoffatome*. In zwei der vier *tert*-Butylgruppen und in den C-Atomen zweier THF-Ringe

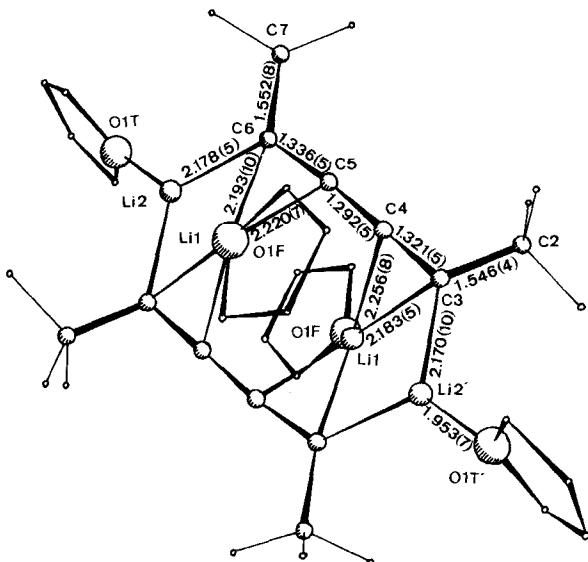


Abb. 1. Röntgenographisch gefundene Struktur des Dimeren von **10**, mit 4 THF solvatisiert (**19**). Die wichtigsten Abstände (\AA) sind mit den geschätzten Standardabweichungen (in Klammern) angegeben. Weitere Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$):

Li1	O1F	1.913 (4)						
C3	C4	C5	177.7 (2)					
C4	C5	C6	172.9 (4)					
C2	C3	C4	115.4 (9)					
C2	C3	Li2'	120.2 (3)					
C4	C3	Li2'	121.7 (3)					
Li1	C3	Li2'	68.2 (3)					
Li1	C3	C4	75.8 (3)					
Li1	C4	C3	69.7 (3)					
Li1	O1F	C1F	120.6 (3)					
Li1	O1F	C4F	120.2 (4)					
C1F	O1F	C4F	108.6 (4)					
$\Sigma: 349.4$			$\Sigma: 359.6$					

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50848, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

wurde lösbarer Unordnung gefunden. Der Komplex, ein Dimeres mit idealer (kristallographischer) Inversionssymmetrie, wird in stereoskopischen Projektionen in Abb. 2 dargestellt.

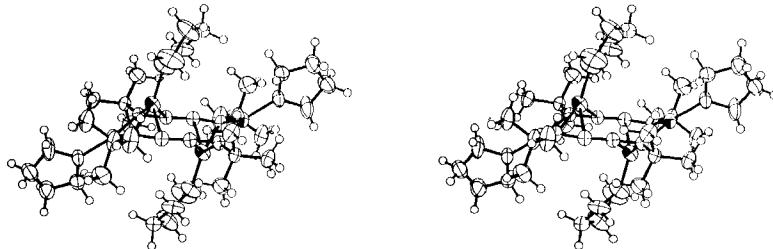


Abb. 2. Stereoskopische Projektionen von [3,6-Di(lithio-THF)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien]₂ (19)

Tab. 2. Atomkoordinaten von **19** und Temperaturfaktoren^{a)} mit geschätzten Standardabweichungen (pp = Populationsparameter)

	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	pp
C(1)	1.0406(4)	.2945(1)	-.0024(2)	.06458	.03747	.05051	-.004157	.04435	-.000690	
C(2)	1.0294(3)	.2344(1)	.0545(2)	.04463	.02968	.03915	-.003932	.03315	-.004432	
C(3)	1.0323(3)	.1509(1)	.0242(2)	.04056	.03560	.03348	-.008611	.02896	-.007726	
C(9)	1.2039(1)	.2457(1)	.1909(2)	.06910	.03992	.04321	-.006985	.04225	-.01169	
C(10)	.8381(4)	.2473(2)	.0054(3)	.06553	.04720	.09413	-.000524	.06497	-.006723	
L(1)	.8693(6)	.0605(2)	-.1126(4)	.04976	.04810	.05171	-.01372	.04095	-.01863	
C(4)	1.0133(3)	.0945(1)	.0640(2)	.04475	.03390	.03581	-.005563	.03329	-.008890	
C(5)	.9871(3)	.0395(1)	.0988(2)	.04968	.03479	.03937	-.005529	.03703	-.01012	
C(6)	.9704(4)	-.0234(1)	.1335(2)	.05949	.03456	.05065	-.005148	.04763	-.005726	
L(2)	.8499(6)	-.1292(2)	.0270(3)	.05016	.04053	.04220	-.006847	.03754	-.003654	
C(7)	.9584(5)	.0088(2)	.2119(3)	.0986	.03739	.07948	.006848	.08146	.004302	
C(8A)	1.0348(13)	.0665(3)	.2736(7)	.1451	.04393	.0998	-.006372	.1138	-.01311	0.6
C(12A)	1.0500(11)	-.0755(2)	.2961(7)	.1159	.05437	.08705	.005939	.09349	.003834	0.6
C(12B)	.7222(8)	-.0110(3)	.1127(5)	.08392	.09444	.08175	.01253	.07496	.004216	0.6
C(8B)	1.2020(14)	.0057(7)	.3526(8)	.07684	.1/172	.05120	-.008189	.05227	-.01687	0.4
C(11B)	.9134(24)	-.0743(7)	.2351(14)	.2229	.04269	.1896	-.01450	.1998	-.009384	0.4
C(12B)	.8828(20)	.0685(9)	.1997(12)	.1534	.05891	.1462	.03253	.1431	.02542	0.4
O(1F)	.5906(3)	.0515(1)	-.2449(2)	.05006	.06694	.05874	-.02347	.03932	-.013183	
C(1F)	.4873(5)	.0581(2)	-.2264(3)	.04698	.1032	.06677	.01087	.04122	-.01061	
C(2AF)	.3098(11)	.0040(6)	-.3159(8)	.05258	.07296	.07768	.008603	.04875	.01968	
C(3AF)	.2917(10)	-.0126(4)	-.3999(7)	.07412	.09156	.1042	-.04333	.07228	-.05625	
C(2BF)	.3973(25)	-.0160(11)	-.2701(20)	.1144	.1089	.1753	-.005381	.1206	.03036	
C(3BF)	.3992(17)	-.0552(6)	-.3435(11)	.07919	.05775	.1097	-.009038	.07399	-.02360	
C(4F)	.4917(5)	-.0052(3)	-.3383(3)	.06232	.1502	.06500	-.03591	.04348	-.05848	
O(1T)	.6497(2)	-.1855(1)	-.0248(2)	.05415	.05542	.04427	-.01439	.03934	-.002343	
C(1T)	.6789(5)	-.2480(2)	.0502(3)	.08481	.1061	.04869	-.03988	.04853	-.000575	
C(2AT)	.4961(16)	-.2768(6)	-.0144(9)	.05758	.1178	.06529	-.01147	.04888	.009043	
C(2BT)	.5194(23)	-.3050(7)	-.0326(13)	.07125	.05239	.06128	-.01606	.04905	.005045	
C(3T)	.3569(5)	-.2631(2)	-.1451(3)	.06134	.09107	.06268	-.02375	.04163	.002020	
C(4T)	.4566(4)	-.2067(2)	-.1462(3)	.04341	.0985	.05143	-.004798	.03015	.02047	

a) Der Temperaturfaktor hat die Form $\exp(-T)$, wobei $T = 2 \times \pi^2 \times \sum_{ij} h_i h_j U_{ij} a_i^* a_j^*$ für anisotrope Atome gilt. a_i^* sind die reziproken Achsenlängen und h_i sind die Millerschen Indices.

Die beiden organischen Reste im Dimeren sind deutlich als Butatrieneinheiten zu erkennen. Die C-C-Abstände sind vergleichbar mit den experimentell bestimmten Bindungslängen in unmetallierten Butatrienen²³⁾. Die *tert*-Butylgruppen bilden einen Winkel von nahezu 120° mit den zwei fast linearen Butatrieneinheiten, welche parallel angeordnet sind und durch zwei nicht äquivalente Lithiumpaare überbrückt werden. Ein

Paar hat nur je zwei Kohlenstoffatome als nächste Nachbarn, die beiden anderen Lithiumatome haben vier solcher Kontakte. Jedes Lithiumatom ist mit einem THF-Molekül solvatisiert. Die Orientierung dieser THF-Moleküle ist wahrscheinlich durch Kristallpackungseffekte bedingt und nicht durch elektronische Wechselwirkungen. Auch das Packungsschema, welches nicht außergewöhnlich ist und wegen Platzmangels nicht abgebildet wurde, deutet darauf hin.

Vergleich von berechneter (MNDO) und experimenteller Struktur

Die wichtigsten geometrischen Daten der Röntgenstrukturanalyse werden in Abb. 3 mit denen der MNDO-Berechnung²⁴⁾ verglichen. Um den Einfluß des Lösungsmittels THF zu simulieren, wurde auch eine Struktur mit je einem H₂O-Molekül pro Lithiumatom berechnet.

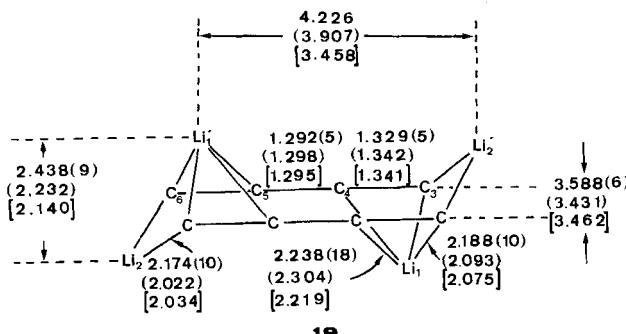


Abb. 3. Vergleich der Bindungslängen (Durchschnittswerte, in Å) der Röntgenstruktur von 19 mit den berechneten MNDO-Werten:
(MNDO-Struktur mit Modell-Lösungsmittel H₂O), [MNDO-Struktur ohne Lösungsmittel]

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Struktur ist in Abb. 3 offensichtlich, wenn man die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände vergleicht. Die experimentellen und berechneten Werte für die C(3)–C(4)- und die C(4)–C(5)-Bindungslängen stimmen sehr gut überein; der C(3)–C(4)-Abstand wird experimentell und berechnet etwas kürzer als der C(5)–C(6)-Abstand gefunden.

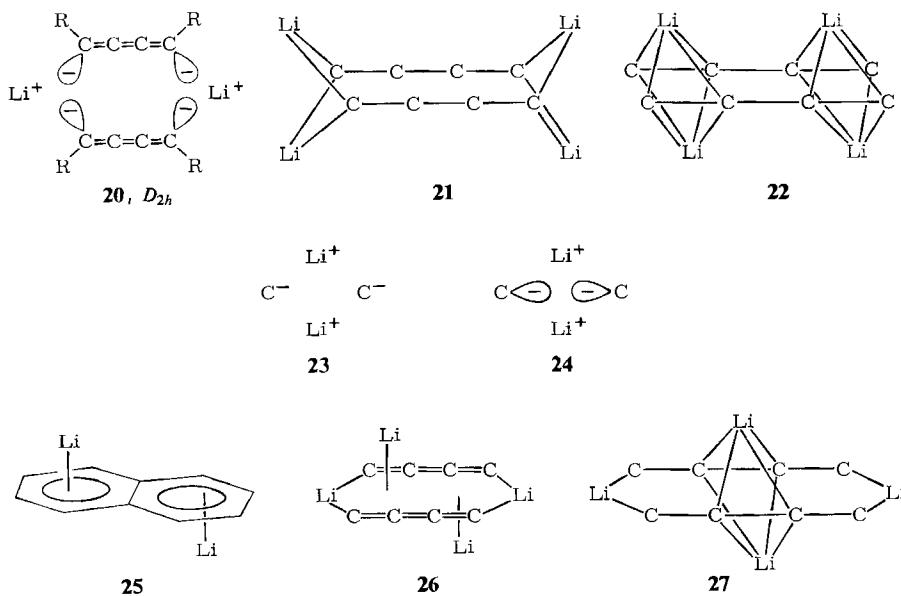
Wie auch in anderen, von uns untersuchten Polylithiumverbindungen^{12,13)}, wird das Kohlenstoffgerüst von der Solvatation des Lithium-Kations wenig beeinflußt; jedoch bewirkt Solvatation ausgeprägte Verlängerung der C–Li-Bindungen^{12e)}. Im allgemeinen stimmen die MNDO-Ergebnisse mit Solvatation besser mit den experimentellen Werten (Abb. 3) überein, als die ohne Berücksichtigung der Solvatation: dies wird besonders an dem langen Li(1')–Li(2')-Abstand verdeutlicht. Die Simulation der Solvatation vergrößert den berechneten Li–Li-Abstand um 0.5 Å; dieser Wert (3.91 Å) kommt dem experimentellen Abstand (4.23 Å) wesentlich näher.

Der bekannte, systematische Fehler von MNDO, nämlich die Unterschätzung der C–Li-Abstände^{12e, 24b)} wird auch bei den C(3)–Li(2')- und den C(3)–Li(1)-, nicht aber bei den C(4)–Li(1)-Längen gefunden. Die MNDO-Lithium-Parametrisierung hat den Nachteil, daß C–Li-Bindungsenergien überschätzt werden; die experimentell gefundenen Lagen der Lithiumatome werden jedoch zufriedenstellend wiedergegeben.

Dank der geringen Kosten von MNDO-Berechnungen, die es ermöglichen, auch größere Moleküle mit Berücksichtigung von Solvatisationseffekten zu untersuchen, ist MNDO ein ideales Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung von Lithiumverbindungen. Das Experiment ergibt im allgemeinen nur eine Struktur und erlaubt nicht, andere Alternativen zu erforschen. Auch Energien können experimentell nicht einfach erhalten werden, und es ist oft schwer zu verstehen, warum gerade eine Form vor einer anderen bevorzugt wird. Auf diese Weise geben die Berechnungen der Strukturchemie eine neue Dimension.

Erklärung der Struktur

Lithiumverbindungen sind hauptsächlich ionisch aufgebaut. Obwohl beträchtlicher kovalenter Mehrfachbindungscharakter (z. B. Einbeziehung der Lithium-p-Orbitale) für die Anordnung der überbrückenden Lithiumatome in **19** verantwortlich sein kann, ist die Struktur gut als multiionisches Aggregat zu verstehen. Dieses besteht aus zwei *cis*-Butatrienyl-Dianionen, die mit vier Lithium-Kationen wechselwirken.



Wie im planaren Komplex **20** gezeigt wurde, hält das erste Li^+ -Paar die beiden parallel angeordneten Butatrien-Einheiten zusammen.

Wie schon erwähnt, richten sich die sp^2 -hybridisierten freien Elektronenpaare des *cis*-Butatrien-1,4-diyli-Dianions nach außen (siehe **20**), um den antibindenden Charakter des HOMOs (**16**) zu verringern. Dies hat zwei wichtige Auswirkungen: die Cumuleneinheiten weichen ein wenig von der Linearität ab, und die überbrückenden Lithiumatome bevorzugen nicht die Position direkt gegenüber den endständigen C-Atomen, sondern rücken nach außen. In **19** ist der entsprechende $\text{Li}(2') - \text{C}(3) - \text{C}(4)$ -Winkel nahe dem idealen sp^2 -Wert von 120° . Obwohl die durchschnittliche Abweichung der Butatrien-Kohlenstoffatome von der Linearität nur 0.05° beträgt, ist der $\text{C}(3) - \text{C}(4) - \text{C}(5)$ -

Winkel ca. 175° anstatt 180° . Diese Verbiegung ist das Ergebnis der Verringerung der π -Symmetrie, wie in **16** gezeigt wird.

Das wesentliche strukturelle Problem ist die Placierung des zweiten Paares der Lithium-Kationen. MNDO-Berechnung und Experiment stimmen überein: Struktur **19** wird vor den mehr symmetrischen Anordnungen **21** und **22** bevorzugt (auch andere Alternativen konnten nicht konkurrieren).

Streitwieser wies darauf hin, daß ein Ionenaggregat elektrostatisch dann besonders günstig angeordnet ist, wenn positive und negative Ladungen kreisförmig alternieren, **23**²⁵.

Unsere Untersuchungen verfeinerten das Modell, indem die Bedeutung der Orientierung der freien Elektronenpaare gefunden wurde^{11, 12d, 26}.

Die freien Elektronenpaare dehnen sich in Richtung der positiven Kationen aus, um die elektrostatische Wechselwirkung noch zu erhöhen (**24**). Die Orientierung der freien Elektronenpaare wie in **24** wäre in Struktur **21** gegeben, was jedoch eine Lokalisierung aller negativen Ladungen zur Folge hätte.

Delokalisierung der negativen Ladungen über das π -System und eine möglichst effektive Wechselwirkung mit dem Lithium-Kation begünstigen **22**. Der beste Kompromiß zwischen Ladungskonzentration und -delokalisierung ist Struktur **19**. Die elektrostatischen Wechselwirkungen (**23** und **24**) sind größtenteils vorhanden, und zwei Lithium-Kationen überbrücken das π -System auf verschiedenen Seiten, so daß alle Kohlenstoffatome der Butatrienyl-Dianionkette mit wenigstens einem Lithium assoziiert sind. Die Geometrie in **19** erinnert an Dilithionaphthalin (**25**). *Stuckys* Röntgenstruktur²⁷ (wie auch MNDO-Rechnungen)²⁸ zeigen eine ganz ähnliche Placierung der Lithium-Kationen an gegenüberliegenden Flächen und verschiedenen Ringen.

Ähnlich wie die Naphthalin-Dianion-Einheit in **25** kann die Teilstruktur **26** als 10gliedriger Ring betrachtet werden. Die π -überbrückenden Lithium-Kationen in **25** und **26** nehmen ähnliche Positionen ein, und die „Ring-Lithiumatome“ in **26** weichen als Folge davon aus der Ringebene. Wie im Naphthalin-Dianion ist die π -Ladung in **26** an der Außenseite der Ringe konzentriert, was die Alternative **27** ungünstig macht.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Kristallstrukturbestimmung und -verfeinerung von **19**

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.2 \times 0.4$ mm³ wurde in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen und bei ca. 150 K (Abkühlen auf tiefere Temperaturen führte zur Zerstörung des Kristalls aufgrund von Phasenänderungen) für alle Röntgenstrukturmessungen benutzt. Die Verbindung **19**, $[C_4(C_4H_9)_2(Li-C_4H_8O)_2]_2$, Molmasse 640.8, kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 1115.0$ (3), $b = 1717.7$ (4), $c = 1816.2$ (4) pm, $\beta = 142.30$ (1)°, $V = 2127.3$ Å³, d_r (berechnet für $Z = 2$) = 1.00 g/cm³. Die Zellparameter wurden mit 44 automatisch zentrierten 2Θ -Werten im Winkelbereich $25.5^\circ < 2\Theta < 36.7^\circ$ verfeinert.

Der Intensitätsdatensatz wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vom Typ Syntex P1, das mit einer Tieftemperatureinrichtung (Syntex LT-1) ausgerüstet war, aufgenommen. Die Messung erfolgte mit Hilfe der ω -Technik mit einer Meßbreite von 0.75° und einer Meß-

geschwindigkeit von 2.0 bis 24.0° min⁻¹ ($2\Theta_{\max} = 55^\circ$; Mo- K_α , monochrom). Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationseffekte, jedoch nicht für Absorption korrigiert. Von den gemessenen 4826 unabhängigen Reflexen lagen 2586 über der Beobachtungsgrenze ($I > 3\sigma(I)$).

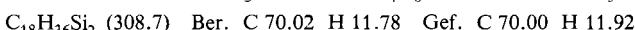
Das Strukturmodell wurde mit Direkten Methoden²⁹⁾ erhalten. Es wurde durch eine Differenz-Fourier-Synthese entwickelt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate³⁰⁾ verfeinert. Es zeigte sich, daß die Struktur teilweise fehlgeordnet ist. Wasserstoffatome an geordneten Kohlenstoffatomen wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Methoden gefunden. Wasserstoffatome an fehlgeordneten Kohlenstoffatomen wurden berechnet. Sie wurden zwar zur Berechnung der Strukturfaktoren verwandt, aber nicht verfeinert. 3808 Reflexe wurden zur Verfeinerung von 271 Parametern herangezogen und ergaben $R = 0.078$ und $R_W = 0.098$.

2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin (9)³¹⁾: Eine Mischung aus 100 ml Pyridin, 100 ml Methanol, 55 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat und 16.8 g *tert*-Butylacetylen wird in einem verschlossenen Gefäß zunächst 18 h bei Raumtemp. gerührt und dann 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 0°C wird auf 600 ml eisgekühlte 9 M H₂SO₄ gegossen, mit 500 ml Wasser versetzt und viermal mit insgesamt 400 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und **9** bei ca. 100°C/20 Torr sublimiert. Ausb. 13 g (78%; Lit.³¹⁾ 16%) einer farblosen Kristallmasse; Schmp. 130°C (Lit.³¹⁾ 129.5 – 131.5°C). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.25 (s).

3,6-Dilithio-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (10): In ein mit Lithiumpulver (Überschuß) beschicktes Schlenkrohr gibt man 20 ml THF und tropft bei –10°C im Laufe von 3 h unter kräftigem Rühren 4.0 g (24.7 mmol) **9** in 40 ml THF zu. Darauf läßt man noch 1 h bei 0°C nachröhren und filtriert die dunkelrote Lösung. Nach Abziehen des größten Teils des THF, Zugabe des gleichen Volumens Petrolether (30–60°C) und Kühlen auf –30°C läßt sich das Dimere **10** in Form von Einkristallen erhalten; Ausb. ca. 4 g (50%). – ¹³C-NMR (Et₂O): siehe Tab. 1. – ¹H-NMR (C₆D₆): Die Integration ergibt H_α(THF) = 49.9; H_β(THF) + C(CH₃)₃ = 178.7; im Rahmen der Meßgenauigkeit ist also 1 THF pro Lithium gebunden.

Bei den ersten Ansätzen wurde Ether als Lösungsmittel verwendet. Hierbei entstand **10** nur in untergeordneter Menge; das Hauptprodukt war **11**, was durch Umsetzung mit Chlortrimethylsilan bewiesen wurde. Das isolierte 3,3-Dimethyl-1-trimethylsilyl-1-butin stimmte in allen spektroskopischen Daten (¹³C-, ¹H-NMR; MS; IR) mit unabhängig aus 1-Lithio-3,3-dimethyl-1-butin und Chlortrimethylsilan erhaltenen Vergleichssubstanz überein.

2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-3,4,5-octatrien (12): Zu der oben hergestellten Lösung von **10** gibt man bei –20°C 6.5 ml (5.5 g; 51 mmol) Me₃SiCl, läßt 12 h bei Raumtemp. stehen, zieht das Lösungsmittel zum größten Teil i. Vak. ab und versetzt mit Wasser. Der körnige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 5.18 g (68%), Schmp. 76–78°C. – Raman: 2011 cm⁻¹ (C=C=C=C; sehr stark; IR-inaktiv). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (s; SiMe₃, 9H); 1.27 mit Seitenlinie bei 1.25 (*cis-trans*-Isomere; CMe₃, 9H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): 2 Sätze von Signalen sichtbar (*cis-trans*-Isomere); siehe Tab. 1. – MS (70 eV): *m/e* = 308 (M⁺); 293 (M⁺ – CH₃); 251 (M – C₄H₈); 235 (M⁺ – SiMe₃).



2,2,7,7-Tetramethyl-3-octen-5-in (13): Wie oben wurde eine Lösung von **10** in THF hergestellt (aus 13.0 g **9**), aus der ein Teil von **10** kristallin gewonnen wurde. Die Mutterlauge, die laut ¹³C-NMR ein Gemisch aus **10** und **11** enthielt, wurde unter Argon langsam in eine eisgekühlte wäßrige KHSO₄-Lösung eingespritzt. Aufarbeitung unter Schutzgas ergab 2.77 g **13**, Sdp. 90°C/15 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23, 1.27 (2s, CH₃, 18H); 5.46 (d, CH, 1H; *J* = 11.8 Hz); 5.75 (d, CH, 1H; *J* = 11.8 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.2 (quart. C); 29.8 (CH₃); 30.7 (CH₃); 34.0 (quart. C); 77.0 (C≡C); 103.7 (C≡C); 107.0 (d, CH); 151.0 (d, CH).

- 1) 1a) *R. West, P. A. Carney und J. C. Mineo*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3788 (1965). – 1b) *R. West und P. C. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6156 (1969). – 1c) *W. Priester, R. West und T. L. Chwang*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8421 (1976).
- 2) *T. L. Chwang und R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3324 (1973).
- 3) 3a) *F. Jaffe*, *J. Organomet. Chem.* **23**, 53 (1970). – 3b) *A. J. G. Sagar und F. Scheinmann*, *Synthesis* **1976**, 321. – 3c) *J. Klein und J. Y. Becker*, *Tetrahedron* **28**, 5385 (1972). – 3d) *W. Priester und R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 8426 (1976). – 3e) *J. Klein und J. Y. Becker*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 599. – 3f) *W. Neugebauer, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos und P. v. R. Schleyer*, in Vorbereitung.
- 4) *W. Ried und J. Schönherr*, *Chem. Ber.* **93**, 1870 (1960).
- 5) *L. Brandsma, H. Hommes, H. D. Verkruyse, A. J. Kos, W. Neugebauer, W. Baumgärtner und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Publikation eingereicht.
- 6) 6a) *R. Mantione, A. Alves, P. Montijn, G. A. Wildschut, M. J. T. Bos und L. Brandsma*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 97 (1970). – 6b) *P. E. van Rijn, R. H. Everhardus und L. Brandsma*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 179 (1980). – 6c) *P. E. van Rijn und L. Brandsma*, *J. Organomet. Chem.* **233**, C25 (1982). – 6d) *L. Brandsma, P. E. van Rijn, H. D. Verkruyse und P. v. R. Schleyer*, *Angew. Chem.* **94**, 875 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 862 (1982).
- 7) *P. J. Stang und M. R. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5429 (1981).
- 8) *H. Hopf*, in *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds* (*S. Patai*, Ed.), Teil 2, S. 872, Wiley, Chichester 1980.
- 9) *H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott*, *J. Organomet. Chem.* **149**, 1 (1978).
- 10) *P. v. R. Schleyer*, *Pure Appl. Chem.* **56**, 51 (1984).
- 11) *P. v. R. Schleyer, A. J. Kos und E. Kaufmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7617 (1983).
- 12) 12a) *A. J. Kos, P. Stein und P. v. R. Schleyer*, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht. – 12b) *D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, H. Dietrich und W. Mahdi*, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht. – 12c) *G. Boche, D. Decker, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos und P. v. R. Schleyer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1493. – 12d) *P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decker, H. Etzrodt, H. Dietrich und W. Mahdi*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1495. – 12e) *W. Setzer und P. v. R. Schleyer*, *Adv. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 13) 13a) *A. J. Kos und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7928 (1980). – 13b) *W. Neugebauer, A. J. Kos und P. v. R. Schleyer*, *J. Organomet. Chem.* **228**, 107 (1982). – 13c) *U. Schubert, W. Neugebauer und P. v. R. Schleyer*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1184.
- 14) *J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 29 (1974); *J. P. C. M. van Dongen*, Dissertation, Univ. Utrecht 1974.
- 15) *A. N. Nesmeyanov und A. E. Borisov*, *Tetrahedron* **1**, 158 (1957).
- 16) *D. J. Cram*, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 130–135, und dort aufgeführte Literatur, Academic Press, New York 1965.
- 17) 17a) *D. Y. Curtin, H. W. Johnson jr. und E. G. Steiner*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4566 (1955). – 17b) *A. N. Nesmeyanov, E. A. Borisov und N. A. Volkenau*, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1954**, 992 [Chem. Abstr. **49**, 6892 (1955)]. – 17c) *D. Y. Curtin und J. W. Crump*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1922 (1958). – 17d) *D. Y. Curtin und W. J. Koehl*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1967 (1962). – 17e) *E. J. Panek, B. L. Neff, H. Chu und M. G. Panek*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3996 (1975). – 17f) *R. Knorr und E. Lattke*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969. – 17g) *R. Knorr und E. Lattke*, *Chem. Ber.* **114**, 2116 (1981). – 17h) *R. Knorr, E. Lattke und E. Räpple*, *Chem. Ber.* **114**, 1581 (1981). – 17i) *E. Lattke und R. Knorr*, *Chem. Ber.* **114**, 1600 (1981).
- 18) 18a) *J. Chandrasekhar, J. G. Andrade und P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5609 (1981). – 18b) *A. J. Kos und K. N. Houk*, unveröffentlichte Ergebnisse. – 18c) *C. E. Dykstra, A. J. Arduengo und T. Funkunaga*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6007 (1978).
- 19) *J. K. Wilmshurst und C. E. Dykstra*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4668 (1980); *A. B. A. van den Berg*, Dissertation, Univ. Utrecht 1982.
- 20) *D. R. M. Walton und F. Waugh*, *J. Organomet. Chem.* **37**, 45 (1972).
- 21) *W. Schlenk und E. Bergmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 82 (1928).
- 22) *D. Seebach, R. Hässig und J. Gabriel*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 308 (1983).
- 23) Zum Überblick siehe: *W. Runge*, in *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds* (*S. Patai*, Ed.), Teil 1, S. 65–68, Wiley, Chichester 1980.
- 24) 24a) *MNDO: M. S. J. Dewar und W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 und 4907 (1977). – 24b) Lithium-Parametrisierung: *W. Thiel und T. Clark*, Manuskript in Vorbereitung.
- 25) *A. Streitwieser jr. und J. T. Swanson*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2502 (1983).
- 26) *T. Clark, C. Rohde und P. v. R. Schleyer*, *Organometallics* **2**, 1344 (1983).
- 27) *J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7346 (1972).

- ²⁸⁾ A. J. Kos und P. v. R. Schleyer, in Vorbereitung.
- ²⁹⁾ P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain und J.-P. Declercq, „MULTAN 80, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data“, University of York, England, 1980.
- ³⁰⁾ J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Flack und H. Heck, „X Ray Version of 1976“, Technical Report TR-446, University of Maryland Computer Center, College Park, Maryland, U.S.A., 1976.
- ³¹⁾ H. O. House und M. J. Umen, J. Org. Chem. **38**, 3893, 3898 (1973).

[119/84]