

# Die Röntgenstruktur von *N*-Lithiocarbazol-Dimer: Experimentelle Bestätigung der theoretischen Analyse von Strukturen des *N*-Lithiopyrrol-Typs

Roland Hacker<sup>a</sup>, Elmar Kaufmann<sup>a</sup>, Paul von Ragué Schleyer<sup>\*\*a</sup>, Waruno Mahdi<sup>b</sup> und Hans Dietrich<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen,

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft<sup>b</sup>,  
Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33 (Dahlem)

Eingegangen am 4. Februar 1987

*N*-Lithiocarbazol (4) bevorzugt im Kristall eine dimere Anordnung, wobei die Lithium-Ionen durch jeweils zwei THF-Moleküle komplexiert sind und zusammen mit den Carbazolstickstoffen einen Vierring bilden, wie er in Lithiumamiden häufig beobachtet wird. Allerdings treten zwei unterschiedliche Koordinationsarten auf, eine  $\sigma$ -artige des einen Lithiums mit dem N-lone pair und eine zweite, dazu senkrechte zwischen dem anderen Lithium und dem N- $\pi$ -Orbital. Dieses Ergebnis wird auch durch MNDO-Berechnungen vorhergesagt, steht aber im Gegensatz zu MNDO- und Ab initio-Berechnungen des *N*-Lithiopyrrols, die für eine starke Beteiligung des gesamten  $\pi$ -Systems an der Lithiumkoordination sprechen.

Lithiumamide sind seit langem als milde Lithierungsreagenzien gebräuchlich, da sie sich durch niedrige Nucleophilie bei ausreichender Basizität auszeichnen<sup>1)</sup>. Ihre Strukturen und Eigenschaften wurden in den letzten Jahren sowohl experimentell<sup>2–5)</sup> als auch theoretisch<sup>6)</sup> mit steigendem Interesse untersucht. Es zeigte sich eine erstaunliche Vielfalt in der Art der Aggregation. Die häufigste Anordnung ist dabei ein Dimer<sup>3)</sup> mit einem alternierenden Li–N-Vierring, das man in etwa mit dem Phenyllithium·TMEDA-Dimer<sup>7)</sup> und vielen anderen bekannten Organolithium-Dimeren<sup>2)</sup> vergleichen kann. Sterische Effekte, aber auch Mangel an geeigneten Liganden, bewirken höhere Aggregation zum Trimer<sup>3d,4)</sup> oder gar Tetramer<sup>3a)</sup>. In seltenen Fällen können auch monomere Strukturen<sup>5)</sup> auftreten. Dimere, Trimere und Tetramere bilden jeweils planare  $(\text{LiN})_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) Vier-, Sechs- und Achtringe. Die beiden Substituenten am Stickstoff stehen dabei ober- und unterhalb der Ringe in dazu senkrechten Ebenen<sup>3,4,6)</sup>. Diese Anordnung ist gegenüber einer vollkommen planaren („planar tetrakoordinierter Stickstoff“) elektrostatisch begünstigt, da die beiden „freien“ Elektronenpaare am Stickstoff im  $\text{R}_2\text{N}^-$ -Anion so am besten mit den Lithium-Ionen wechselwirken können<sup>6b,c)</sup>. Dies ist auch der Grund, warum tetramere Lithiumamide im Gegensatz zu allen anderen tetrameren Lithiumverbindungen<sup>2)</sup> nicht als tetraedrische Cluster auftreten<sup>6c)</sup>.

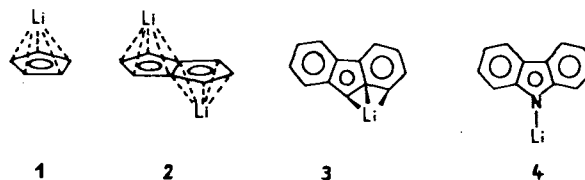
Eine andere Art der Koordination tritt bei Iminolithiumverbindungen auf. Im Gegensatz zu den Amidolithiumverbindungen mit „sp<sup>3</sup>-hybridisiertem“ Stickstoff ist bei ihnen die Ladungsverteilung am Stickstoff nahezu zylindrisch. Daher bevorzugen die Verbindungen  $[\text{LiN}=\text{C}(\text{tBu})_2]_6$ <sup>8,9a)</sup>,  $[\text{LiN}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]_6$ <sup>9a)</sup>,  $[\text{LiN}=\text{C}(\text{tBu})\text{Ph}]_6$ <sup>9b)</sup> und  $[\text{LiN}=\text{C}$

## X-Ray Structure Analysis of *N*-Lithiocarbazole Dimer: Experimental Confirmation of Theoretical Analysis of Structures of the *N*-Lithiopyrrole Type

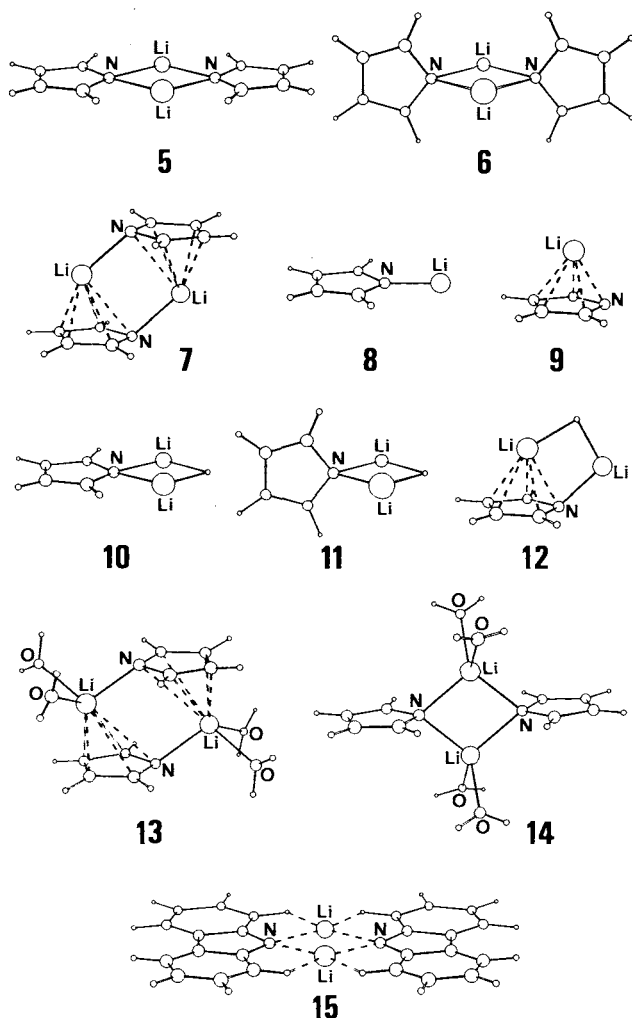
*N*-Lithiocarbazole (4) crystallizes as a dimer. Each lithium ion is complexed by two THF molecules and forms, together with the carbazole nitrogen atoms, a planar  $\text{LiNLiN}$  rhomboid. In contrast to lithium amide dimers, there are two different coordination sites, a  $\sigma$ -like interaction between one lithium and the in-plane lone pair of nitrogen and a perpendicular interaction between the second lithium and the N- $\pi$ -orbital. This result was predicted by MNDO calculations but is in contrast to both MNDO and ab initio calculations for *N*-lithiopyrrole, which predict a stronger coordination of the lithium to the whole  $\pi$ -system.

$(\text{NMe}_2)\text{Ph}]_6$ <sup>9b)</sup> eine hexamere Anordnung durch Stapelung zweier trimerer Li–N-Sechsringe. Eine andere Iminolithiumverbindung,  $[\text{LiN}=\text{CPh}_2]_4$ <sup>9c)</sup>, zeigt die gut bekannte tetraedrische Clusterstruktur. Allen *N*-lithiierten Iminen sind dreifach überbrückende Stickstoff- bzw. Lithiumatome über Lithium- bzw. Stickstoffdreiecksflächen gemeinsam. Die etwas unterschiedlichen Li–N-Abstände in den Hexameren haben jedoch auch zu einer Interpretation ihrer Strukturen als zwei gestapelte  $(\text{LiN})_3$ -Sechsringe geführt<sup>9b)</sup>.

Bisher ist jedoch noch keine Kristallstruktur eines „aromatischen Lithiumamids“, d. h. mit einer im Heterocyclus integrierten Amidfunktion, wie z. B. in *N*-Lithiopyrrol und seinen Derivaten, bekannt. Man weiß deshalb auch noch nicht, ob sich solche Verbindungen mehr wie die bereits erwähnten Amide verhalten, oder ob sie eher mit  $\pi$ -gebundenen Lithiumaromaten vergleichbar sind, wie sie in Cyclopentadienyllithium (1)<sup>10)</sup>, Dilithionaphthalin<sup>11)</sup>, Indenyllithium<sup>12)</sup>, Dilithioanthracen<sup>13)</sup>, Dilithioacenaphthylen<sup>14)</sup> und Dilithiopentalen (2)<sup>15)</sup> vorliegen. Auch eine Anordnung, wie sie in Fluorenyllithium (3)<sup>16)</sup> gefunden wird, ist aufgrund der strukturellen Verwandtschaft von Fluorenyllithium und *N*-Lithiocarbazol (4) denkbar, erscheint aber weniger bevorzugt, da der Stickstoff den größten Teil der negativen Ladung tragen sollte.



Wir richteten unser Hauptaugenmerk auf *N*-Lithiopyrrol und *N*-Lithiocarbazol, da sich durch die Symmetrie dieser beiden Moleküle  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekte am leichtesten unterscheiden lassen. Unter der Annahme einer dimeren Struktur des *N*-Lithiopyrrols sind bei einer reinen Li–N-Wechselwirkung zwei Anordnungsmöglichkeiten denkbar: in **5** liegen die beiden überbrückenden Lithium-Ionen in der Aromatenebene und wechselwirken nur mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff. Diese Geometrie entspricht der für dimeres, *unsolvatisiertes* Phenyllithium günstigsten Anordnung<sup>7a</sup>). Eine den Lithiumamiden analoge Struktur ist durch **6** gegeben. Für den Stickstoff ist die pseudotetraedrische Umgebung zwar günstiger, die Delokalisierung im Fünfring wird dadurch aber reduziert, da die Li–N-Wechselwirkung teilweise  $\pi$ -Charakter hat. Einen Kompromiß zwischen beiden Strukturen stellt **7** dar. Jedes Lithium wechselwirkt gleichzeitig mit dem lone pair eines Ringes und mit dem  $\pi$ -Orbital am Stickstoff des anderen Ringes.



Dadurch ergibt sich eine optimale koordinative Ausnutzung sowohl der Elektronendichte des delokalisierten  $\pi$ -Systems, als auch der elektrostatisch begünstigten NLi- $\sigma$ -Wechselwirkung. Ein solcher Kompromiß zwischen Delokalisation und N–Li-Chelation zeigte sich bereits in der dimeren Struktur des  $\alpha$ -Lithio-2,6-dimethylpyridins<sup>17</sup>.

## Berechnungen

Wichtige Aufschlüsse über die Struktur von Lithiumverbindungen lassen sich aus Berechnungen erhalten. MNDO, eine semiempirische Rechenmethode<sup>18</sup>), zeigte bereits häufig gute Übereinstimmung mit den tatsächlich vorliegenden Strukturen<sup>19</sup>). Aufgrund des relativ geringen rechnerischen und zeitlichen Aufwandes der Methode lassen sich vor allem Modelle mit Solvensmolekülen in befriedigendem Ausmaß behandeln. Für kleinere Modellsysteme sind auch zusätzlich Ab-initio-Methoden mit einem „Split-valence“-Basissatz (3-21 G)<sup>20</sup>) anwendbar.

Die in Tab. 1 für monomeres *N*-Lithiopyrrol (**8**, **9**) aufgeführten Energiewerte zeigen eine eindeutige Bevorzugung der Lithium- $\pi$ -gebundenen Anordnung **9**, wie sie bei Cyclopentadienyllithium beobachtet und berechnet wird<sup>10</sup>). Für das rein  $\sigma$ -gebundene *N*-Lithiopyrrol (**8**) erhält man eine um 11.9 kcal/mol höhere Bildungsenthalpie. Die Ab-initio-Rechnung ergibt einen ähnlichen Wert, 8.0 kcal/mol. Noch deutlicher zeigt sich dieser Effekt bei den berechneten Dimeren. Es wurde bereits erwähnt, daß im analogen Fall des dimeren Phenyllithiums eine planare Anordnung wie in **5** für ein hypothetisches solvensfreies Molekül günstiger ist, während Solvation der Lithium-Ionen zur Bevorzugung einer zu **6** analogen Struktur führt<sup>7a</sup>). Im Fall des dimeren *N*-Lithiopyrrols dagegen ergibt sich mit MNDO energetisch kein Unterschied zwischen dem planaren und dem senkrechten, rein Li–N-gebundenen Dimer (**5** bzw. **6**). In einer Ab-initio-Rechnung mit LiH als Modell für den Dimerisierungspartner (Strukturen **10** bis **12**) wird die senkrechte Anordnung (**11**) um 11.8 kcal/mol gegenüber der planaren (**10**) bevorzugt. Da die Konformation von dimerem Lithiumamid von MNDO richtig wiedergegeben wird<sup>6b</sup>), scheint die energetische Gleichheit von **5** und **6** ein Effekt des zweiten Pyrrolsystems zu sein. Die ( $\pi + N$ )-gebundene Anordnung (**7** bzw. **12**) erweist sich mit beiden Rechenmethoden als stabiler (um 27.8 bzw. 6.3 kcal/mol). Gegenüber dem monomeren  $\pi$ -Komplex **9**, in dem das Lithium praktisch zentral über dem Ring sitzt (N–Li-Abstand 2.32 Å), erfolgt im Dimer **7** eine Verschiebung in Richtung der beiden terminalen Kohlenstoffe (N–Li 2.64 Å). Solvatisiert man nun jedes Lithium zusätzlich durch zwei als Modell für Ether dienende Wassermoleküle (**13**), so kann man bei einem N–Li-Abstand von 3.09 Å nicht mehr von einer Bindung sprechen, und Lithium erhält durch die beiden Sauerstoffe, den Stickstoff des zweiten Pyrrolrings und die terminalen Kohlenstoffe eine fünffache Koordination. Diese Struktur liegt nur noch 13.8 kcal/mol günstiger in der Energie als das senkrecht überbrückte System **14**, d. h., daß letztere Anordnung durch Solvation stärker begünstigt wird, ein zu erwartendes Ergebnis, da die Koordinationssphäre des Lithiums dadurch gesättigt wird. Das Energieminimum mit  $C_{2h}$ -Symmetrie (**13**) zeigt beide Anordnungsmöglichkeiten für den Heterocyclus: einerseits  $\pi$ -gebundenes Lithium, andererseits die  $\sigma$ -Koordination des Lithiums mit dem Stickstoff des zweiten Pyrrolrings.

Ein etwas anderes Bild zeigt sich dagegen beim Übergang zum zweifach benzoanellierten System, dem Carbazol. Die

Tab. 1. MNDO-Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$ , Absolutenergien  $E_{\text{abs}}$  und relative Energien

|    |                                | $\Delta H_f^\circ$ <sup>a)</sup> | $E_{\text{abs.}}$ <sup>b)</sup> | relative Energien <sup>a)</sup> |           |
|----|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
|    |                                |                                  |                                 | MNDO                            | ab initio |
| 8  | $C_{2v}$                       | +22.0                            | -214.486 17                     | 11.9                            | 8.0       |
| 9  | $C_s$                          | +10.1                            | -214.498 96                     | 0.0                             | 0.0       |
| 5  | $D_{2h}$ (plan.) <sup>c)</sup> | -3.7                             | (10) -222.487 69                | 27.8                            | (10) 18.1 |
| 6  | $D_{2h}$ (perp.)               | -3.7                             | (11) -222.506 43                | 27.8                            | (11) 6.3  |
| 7  | $C_{2h}$                       | -31.5                            | (12) -222.516 50                | 0.0                             | (12) 0.0  |
| 14 | $D_{2h}$                       | -293.3                           |                                 | 13.8                            |           |
| 13 | $C_{2h}$                       | -307.1                           |                                 | 0.0                             |           |
| 15 | $D_{2h}$                       | 34.0                             |                                 |                                 |           |

<sup>a)</sup> In kcal/mol. — <sup>b)</sup> In au, 1 au = 627.49 kcal/mol.

Vergrößerung des  $\pi$ -Systems von 6 auf 14 Elektronen verursacht eine ausgedehntere Delokalisierung der negativen Ladung. Das schlägt sich auch im Ergebnis der MNDO-Rechnungen nieder. In der Lithiumverbindung erfolgt eine Verschiebung der Elektronendichte auf die zum Stickstoff *ortho*- und *para*-ständigen Kohlenstoffe. Die weitaus größte Ladung verbleibt jedoch am Stickstoff, d. h. man könnte elektronisch von Lithiumdiphenylamid sprechen. Logische Folge ist eine starke Veränderung der geometrischen Verhältnisse.

Als stabilstes *nichtsolvatisiertes* Dimer erweist sich jetzt das völlig planare System mit  $D_{2h}$ -Symmetrie **15** (analog **5**), d. h. die Lithiumatome liegen in der Carbazolebene. Gegenüber dem N- $\pi$ - und N- $\sigma$ -gebundenen Dimer mit  $C_{2h}$ -Symmetrie, in dem die Lithiumatome ober- und unterhalb der Carbazolebene sitzen (vgl. **6**), wird die Stabilisierung um 15.8 kcal/mol verständlich, wenn man berücksichtigt, daß eine starke Li-H-Wechselwirkung (1.998 Å) mit den H-Atomen des Benzolrings auftritt. Das führt zu einer vierfachen Koordination des Lithiums gegenüber einer zweifachen Koordination (Li-N), wenn die Lithiumatome außerhalb der Carbazolebenen sitzen. Es sollte jedoch bemerkt werden, daß MNDO dazu neigt, Li...H-Wechselwirkungen zu überschätzen. Ein Minimum, in dem das Lithium über dem  $\pi$ -System angeordnet ist, wird dagegen nicht gefunden. Bei Vorgabe einer dem *N*-Lithiopyrrol-Dimer (**7**) entsprechenden Struktur geht das System bei der Geometrieoptimierung unter ständigem Energiegewinn in den rein Li-N-gebundenen Komplex mit  $C_{2h}$ -Symmetrie über.

Solvatation mit wiederum zwei  $H_2O$ -Molekülen pro Lithium bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung des  $C_{2h}$ -Dimers um 46 kcal/mol. Die geometrischen Änderungen sind geringfügig, die Li-N-Abstände werden etwas länger und differieren um 0.05 Å. Den Grund dafür liefert eine Orbitalbetrachtung: ein Lithium ist an das in der Carbazolebene liegende N-lone pair gebunden, das zweite wechselwirkt mit dem  $\pi$ -Orbital des Stickstoffs. Im ersten Fall ist die Bindung mit 2.20 Å etwas kürzer, was sich auch in der etwas größeren Bindungsordnung 0.31 gegenüber 0.27 bemerkbar macht. Die Abwinkelung der Carbazolringe gegenüber der N-N-Achse beträgt jedoch nur 13°. Diese Anordnung mit  $C_{2h}$ -Symmetrie ist also durch eine Mischung der Bindungsver-

hältnisse von **6** und **7** charakterisiert. Auch in diesem Fall ergab die Vorgabe der  $\pi$ -Geometrie aus *N*-Lithiopyrrol-Dimer den Übergang in das Energieminimum ohne Li-C-Koordination.

## Vergleich der MNDO-Rechnungen mit der Röntgenstruktur

Wie bereits mehrfach festgestellt wurde, stellen rechnerische Methoden ein effizientes Hilfsmittel zur Vorhersage von Molekülstrukturen dar<sup>21)</sup>. Auch im Falle von *N*-Lithiocarbazol (**4**) ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Eine vergleichende Betrachtung des MNDO-Minimums (Abb. 1) und des ORTEP-Plots der Röntgenstruktur (Abb. 2) verdeutlicht die qualitative Aussagekraft von MNDO. Lithium-Heteroatom-Abstände werden, wie bereits früher erwähnt<sup>17)</sup>, etwas überschätzt. Die vierfache Koordination des Lithiums und die differierenden Li-N-Abstände werden jedoch richtig vorhergesagt.

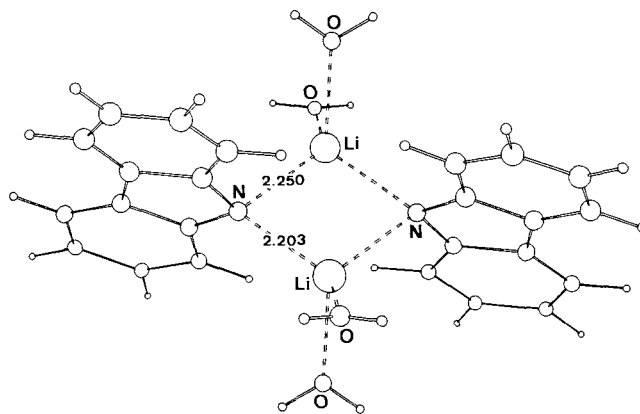


Abb. 1. MNDO-optimierte Struktur des *N*-Lithiocarbazol-Dimers. Die THF-Liganden wurden zur Vereinfachung durch  $H_2O$ -Moleküle ersetzt ( $\Delta H_f^\circ = -239.8$  kcal/mol)

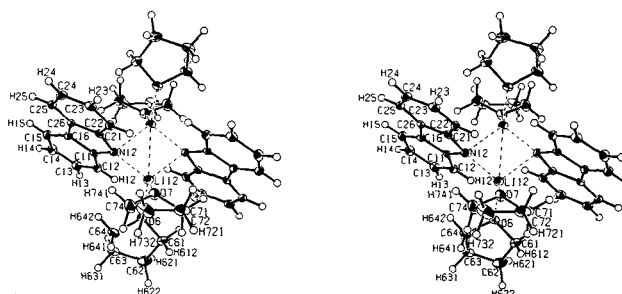


Abb. 2. Stereoplot (ORTEP<sup>26)</sup> der Röntgenstruktur des *N*-Lithiocarbazol-Dimers · 2 THF (Molekül (12)) bei 117 K. Mit 50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoiden außer für Wasserstoffatome, die durch Kugeln mit dem Radius 0.1 Å dargestellt sind. Die Nummerierung der Atome im unabhängigen zweiten Dimer (34) ergibt sich durch Addition von 2 zur ersten Zahl in der Nummer des entsprechenden Atoms des Moleküls (12)

Die Auflösung der Struktur ist aufgrund der Abwesenheit fehlgeordneter Gruppen besser als in den meisten Organolithiumkomplexen<sup>2)</sup>. Eine andere günstige Eigenschaft der Struktur besteht in der Anwesenheit zweier unabhängiger Moleküle in der Einheitszelle. Sie werden im folgenden, wie

aus Tab. 2 ersichtlich, (12) und (34) genannt. Ihr Vergleich wird vereinfacht durch die geringen Fehlergrenzen und läßt dadurch in einem gewissen Ausmaß die Unterscheidung zu zwischen Strukturdetails, die im Komplex beinhaltet sind und solchen, die eher von der Kristallpackung herrühren.

Die Molekülkomplexe sind Dimere, die auf kristallographischen Inversionszentren sitzen. Ein Dimer (12) wird in der Stereoprojektion in Abb. 2 gezeigt, Tab. 2 gibt die Abstände, Winkel und die zu Teilen der Molekülkomplexe gehörigen Definitionen von Ebenen wieder.

Tab. 2. Abstände (Å), Winkel (°) sowie Definitionen der Ebenen innerhalb der beiden unabhängigen Moleküle von *N*-Lithiocarbazol-Dimer · 2 THF bei 117 K. Soweit vorhanden e.s.d.'s in Klammern.  $i(x,y,z)$  = kristallographisches Inversionszentrum bei  $x,y,z$ . Symmetrie-Transformationen: ' =  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; " =  $-x, -y, -z$

| Definition der Ebene |  |                     |  |
|----------------------|--|---------------------|--|
| Ebene(a12)           | C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26) | r.m.s.d. = 0.0092 Å |  |
| Ebene(a34)           | C(31), C(32), C(33), C(34), C(35), C(36), C(41), C(42), C(43), C(44), C(45), C(46) | r.m.s.d. = 0.0083   |  |
| Ebene(b1)            | C(11), C(12), C(13), C(14), C(15), C(16)   | r.m.s.d. = 0.0049   |  |
| Ebene(b2)            | C(21), C(22), C(23), C(24), C(25), C(26)   | r.m.s.d. = 0.0033   |  |
| Ebene(b3)            | C(31), C(32), C(33), C(34), C(35), C(36)   | r.m.s.d. = 0.0057   |  |
| Ebene(b4)            | C(41), C(42), C(43), C(44), C(45), C(46)   | r.m.s.d. = 0.0036   |  |
| Ebene(c12)           | C(11), C(16), N(12), C(21), C(26)  | r.m.s.d. = 0.0079   |  |
| Ebene(c34)           | C(31), C(36), N(34), C(41), C(46)  | r.m.s.d. = 0.0072   |  |
| Ebene(d12)           | $i(1, 1/2, 1/2)$ , Li(12), N(12)   |                     |  |
| Ebene(d34)           | $i(0, 0, 0)$ , Li(34), N(34)   |                     |  |

| Atome oder Ebene      | Länge/Winkel | Atome oder Ebene      | Länge/Winkel |
|-----------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| Ebene(a12)-N(12)      | 0.037 Å      | Ebene(a34)-N(34)      | 0.038 Å      |
| Ebene(b1)-N(12)       | 0.047        | Ebene(b3)-N(34)       | 0.050        |
| Ebene(b2)-N(12)       | 0.009        | Ebene(b4)-N(34)       | 0.015        |
| Ebene(a12)-Li(12)     | -0.414       | Ebene(a34)-Li(34)     | -0.515       |
| Ebene(a12)-Li(12)'    | 2.003        | Ebene(a34)-Li(34)"    | 1.982        |
| Ebene(d12)-C(16)      | -0.658       | Ebene(d34)-C(46)      | -0.789       |
| Ebene(d12)-C(28)      | 0.782        | Ebene(d34)-C(36)      | 0.647        |
| N(12)-Li(12)          | 2.012(2)     | N(34)-Li(34)          | 2.022(2)     |
| N(12)-Li(12)'         | 2.149(2)     | N(34)-Li(34)"         | 2.165(2)     |
| N(12)-C(11)           | 1.393(1)     | N(34)-C(31)           | 1.3898(9)    |
| N(12)-C(21)           | 1.389(1)     | N(34)-C(41)           | 1.390(1)     |
| C(11)-C(12)           | 1.401(1)     | C(31)-C(32)           | 1.401(1)     |
| C(21)-C(22)           | 1.406(1)     | C(41)-C(42)           | 1.404(1)     |
| C(11)-C(16)           | 1.425(1)     | C(31)-C(36)           | 1.428(1)     |
| C(21)-C(26)           | 1.425(1)     | C(41)-C(46)           | 1.421(1)     |
| C(12)-C(13)           | 1.383(1)     | C(32)-C(33)           | 1.382(1)     |
| C(22)-C(23)           | 1.376(1)     | C(42)-C(43)           | 1.381(1)     |
| C(13)-C(14)           | 1.404(1)     | C(33)-C(34)           | 1.406(1)     |
| C(23)-C(24)           | 1.405(2)     | C(43)-C(44)           | 1.402(1)     |
| C(14)-C(15)           | 1.363(1)     | C(34)-C(35)           | 1.382(1)     |
| C(24)-C(25)           | 1.389(1)     | C(44)-C(45)           | 1.387(1)     |
| C(15)-C(16)           | 1.398(1)     | C(35)-C(36)           | 1.396(1)     |
| C(25)-C(26)           | 1.392(1)     | C(45)-C(46)           | 1.400(1)     |
| C(16)-C(26)           | 1.442(1)     | C(36)-C(46)           | 1.439(1)     |
| Li(12)-Li(12)'        | 2.655(2)     | Li(34)-Li(34)"        | 2.660(2)     |
| Li(12)-O(6)           | 1.949(1)     | Li(34)-O(6)           | 1.943(2)     |
| Li(12)-O(7)           | 1.965(2)     | Li(34)-O(9)           | 1.973(2)     |
| Ebene(a12)-Ebene(b1)  | 0.14°        | Ebene(a34)-Ebene(b3)  | 0.24°        |
| Ebene(a12)-Ebene(b2)  | 0.60         | Ebene(a34)-Ebene(b4)  | 0.45         |
| Ebene(a12)-Ebene(c12) | 0.86         | Ebene(a34)-Ebene(c34) | 0.98         |
| Ebene(b1)-Ebene(b2)   | 0.57         | Ebene(b3)-Ebene(b4)   | 0.55         |
| Ebene(a12)-Ebene(d12) | 87.82        | Ebene(a34)-Ebene(d34) | 86.43        |
| C(11)-N(12)-C(21)     | 103.96(7)    | C(31)-N(34)-C(41)     | 104.05(6)    |
| Li(12)-N(12)-Li(12)'  | 79.23(6)     | Li(34)-N(34)-Li(34)"  | 76.81(6)     |
| N(12)-C(11)-C(12)     | 127.70(8)    | N(34)-C(31)-C(32)     | 127.73(7)    |
| N(12)-C(21)-C(22)     | 127.32(8)    | N(34)-C(41)-C(42)     | 127.78(7)    |
| N(12)-C(11)-C(16)     | 112.69(6)    | N(34)-C(31)-C(36)     | 112.52(7)    |
| N(12)-C(21)-C(26)     | 112.83(7)    | N(34)-C(41)-C(46)     | 112.75(6)    |
| C(12)-C(11)-C(16)     | 119.60(6)    | C(32)-C(31)-C(36)     | 119.74(7)    |
| C(22)-C(21)-C(26)     | 119.85(7)    | C(42)-C(41)-C(46)     | 119.47(7)    |
| C(11)-C(12)-C(13)     | 118.89(6)    | C(31)-C(32)-C(33)     | 119.08(8)    |
| C(21)-C(22)-C(23)     | 119.04(9)    | C(41)-C(42)-C(43)     | 119.06(8)    |
| C(12)-C(13)-C(14)     | 121.47(8)    | C(32)-C(33)-C(34)     | 121.03(8)    |
| C(22)-C(23)-C(24)     | 121.02(9)    | C(42)-C(43)-C(44)     | 121.68(8)    |
| C(13)-C(14)-C(15)     | 120.45(9)    | C(33)-C(34)-C(35)     | 120.71(8)    |
| C(23)-C(24)-C(25)     | 120.84(8)    | C(43)-C(44)-C(45)     | 120.09(8)    |
| C(14)-C(15)-C(16)     | 119.04(9)    | C(34)-C(35)-C(36)     | 119.18(8)    |
| C(24)-C(25)-C(26)     | 118.95(9)    | C(44)-C(45)-C(46)     | 119.20(8)    |
| C(11)-C(16)-C(26)     | 120.54(7)    | C(31)-C(36)-C(46)     | 120.23(7)    |
| C(21)-C(26)-C(25)     | 120.29(8)    | C(41)-C(46)-C(45)     | 120.51(7)    |
| C(11)-C(16)-C(28)     | 105.25(7)    | C(31)-C(36)-C(46)     | 105.32(6)    |
| C(16)-C(26)-C(21)     | 105.24(7)    | C(36)-C(46)-C(41)     | 105.34(7)    |
| C(15)-C(16)-C(26)     | 134.20(8)    | C(35)-C(36)-C(46)     | 134.44(7)    |
| C(16)-C(26)-C(25)     | 134.47(8)    | C(36)-C(46)-C(45)     | 134.15(7)    |
| N(12)-Li(12)-N(12)'   | 100.77(6)    | N(34)-Li(34)-N(34)"   | 101.19(7)    |
| O(6)-Li(12)-O(7)      | 100.65(6)    | O(8)-Li(34)-O(9)      | 100.14(7)    |
| N(12)-Li(12)-O(6)     | 110.65(8)    | N(34)-Li(34)-O(8)     | 113.89(7)    |
| N(12)-Li(12)-O(7)     | 115.22(7)    | N(34)-Li(34)-O(9)     | 114.83(7)    |
| O(6)-Li(12)-N(12)'    | 119.35(7)    | O(8)-Li(34)-N(34)"    | 113.98(7)    |
| O(7)-Li(12)-N(12)     | 110.94(7)    | O(9)-Li(34)-N(34)"    | 113.48(6)    |

Die beiden unabhängigen Dimere sind fast identisch und differieren hauptsächlich in der Orientierung der Tetrahydrofuranringe, was wahrscheinlich in großem Maße durch die molekulare Packung bewirkt wird. Beide Moleküle weichen ungefähr in derselben Art von einer idealisierten  $2/m$ -Molekülsymmetrie ab. Diese Symmetrie würde voraussetzen, daß die Stickstoff- und Lithiumatome auf einer molekularen Spiegelebene liegen, die auch die beiden Hälften jedes Carbazolrestes verknüpft. Da es sich bei der kristallographischen Symmetrie um  $\bar{1}$  handelt, müssen die N- und Li-Atome jedes Moleküls auf jeden Fall ein planares Viereck bilden, aber Tab. 2 zeigt, daß die N...Li-Ebenen (d) weder exakt senkrecht zu den Carbazolebenen (a) stehen, noch die zentralen C-C-Bindungen der Carbazolsysteme, C(16)-C(26) und C(36)-C(46), symmetrisch teilen.

Die Lithiumatome haben eine ungefähr tetraedrische Koordination, wie man aus den Bindungswinkeln in Tab. 2 entnehmen kann. Aber die O-Li-O- und N-Li-N-Winkel sind deutlich kleiner ( $100.4^\circ$  bzw.  $100.9^\circ$ ) als der Tetraederwinkel, während die Winkel vom gemischten Typ N-Li-O größer und variabler ( $111^\circ$  bis  $119^\circ$ ) sind.

Die den Kohlenstoffatomen der Carbazolsysteme angepaßten Ebenen (a) teilen den Li-N-Li-Winkel unsymmetrisch (siehe Abb. 2 und Tab. 2). Auf diese Weise kommt ein Li in eine axiale Position fast oberhalb des Stickstoffs und  $+1.98$  Å von der Ebene (a) entfernt, während das andere äquatorial und nur  $-0.46$  Å von der Ebene (a) entfernt ist. Das axiale Li zeigt eine eindeutige Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Orbital des Stickstoffs, wogegen das äquatoriale Li an das lone pair gebunden ist, wo auch der größte Teil der negativen Ladung lokalisiert sein sollte. Die letztere,  $\sigma$ -artige Bindung ist deshalb bemerkenswert kurz ( $2.017$  Å), die axiale Bindung ist dagegen um etwa  $0.14$  Å länger. Das äquatoriale Li liegt jedoch nicht exakt in der Ebene (a), sondern etwas darunter. Die Bindungsverhältnisse entsprechen somit genau den in der MNDO-Rechnung gefundenen. Das Molekül bevorzugt hauptsächlich die in normalen Amiden gefundene, elektrostatisch günstigste Dimeranordnung. Die Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System ist von untergeordneter Bedeutung.

In beiden Molekülen ist der Stickstoff um  $0.0377$  Å in Richtung der Bindung zum axialen Li aus der Ebene (a) verschoben. Eine genauere Analyse (siehe Tab. 2) zeigt, daß einer der beiden Benzolringe in jedem Carbazolsystem diese Verschiebung durch ein Kippen um  $0.5^\circ$  aus seiner Ebene teilweise kompensiert. In den Dimeren (12) und (34) sind die betreffenden Ebenen (b2) bzw. (b4), deren durchschnittlicher Abstand vom Stickstoff dadurch auf  $0.012$  Å reduziert wird, wogegen die durchschnittliche Distanz des Stickstoffs zu den übrigen Benzolringen [Ebene (b1) bzw. (b3)]  $0.049$  Å beträgt. Für den durchschnittlichen Winkel zwischen den Ebenen der beiden Benzolringe innerhalb der Carbazolsysteme ergibt sich aus Tab. 2 ein Wert von  $0.56^\circ$ . Diese Deformationen der Carbazolreste müssen von der polaren Wechselwirkung des Stickstoff- $\pi$ -Orbitals mit Lithium herrühren. Falls der relativ kleine Effekt nicht in beiden unabhängigen Molekülen zu beobachten wäre, würden Zweifel aufgeworfen,

Tab. 3. Atomparameter (e.s.d.'s in Klammern). Temperaturfaktoren  $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \cos \alpha_{ij}$ 

| Atom   | <i>x</i>  | <i>y</i>  | <i>z</i>  | <i>U<sub>eq</sub></i> | Atom   | <i>x</i>  | <i>y</i>   | <i>z</i>   | <i>U<sub>eq</sub></i> |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|--------|-----------|------------|------------|-----------------------|
| N(12)  | .88946(7) | .46996(5) | .43963(4) | .0137(2)              | N(34)  | .16641(7) | -.05990(5) | -.04313(4) | .0151(2)              |
| C(11)  | .84639(8) | .36821(6) | .43420(5) | .0134(2)              | C(31)  | .24988(9) | -.02128(6) | -.12060(5) | .0144(3)              |
| C(12)  | .8202(1)  | .28645(8) | .49920(5) | .0176(3)              | C(32)  | .2489(1)  | .08493(7)  | -.15559(6) | .0172(3)              |
| C(13)  | .7830(1)  | .18907(7) | .48021(6) | .0192(3)              | C(33)  | .3366(1)  | .10698(7)  | -.23539(6) | .0186(3)              |
| C(14)  | .7708(1)  | .17085(7) | .39763(6) | .0199(3)              | C(34)  | .4269(1)  | .02478(8)  | -.28125(5) | .0196(3)              |
| C(15)  | .7939(1)  | .25117(7) | .33293(6) | .0189(3)              | C(35)  | .4313(1)  | -.08025(7) | -.24722(5) | .0184(3)              |
| C(16)  | .83223(9) | .35007(6) | .35061(5) | .0140(3)              | C(36)  | .34358(9) | -.10426(6) | -.16671(5) | .0140(2)              |
| C(21)  | .89828(9) | .51808(6) | .35798(5) | .0142(3)              | C(41)  | .21171(9) | -.16936(6) | -.03934(5) | .0149(3)              |
| C(22)  | .9332(1)  | .62313(7) | .32924(6) | .0172(3)              | C(42)  | .1648(1)  | -.24662(8) | .02683(5)  | .0186(3)              |
| C(23)  | .9369(1)  | .65686(7) | .24535(6) | .0197(3)              | C(43)  | .2228(1)  | -.35239(7) | .01832(6)  | .0202(3)              |
| C(24)  | .9071(1)  | .58791(8) | .18854(5) | .0208(3)              | C(44)  | .3265(1)  | -.38448(7) | -.05488(6) | .0201(3)              |
| C(25)  | .8725(1)  | .48379(8) | .21564(5) | .0178(3)              | C(45)  | .3742(1)  | -.30924(8) | -.12094(6) | .0192(3)              |
| C(26)  | .86676(8) | .44858(6) | .30041(5) | .0141(3)              | C(46)  | .31811(9) | -.20137(6) | -.11329(5) | .0142(3)              |
| Li(12) | .8705(2)  | .5471(1)  | .54483(9) | .0172(5)              | Li(34) | .0767(2)  | .0292(1)   | .05586(8)  | .0180(5)              |
| O(6)   | .71056(6) | .49084(5) | .63531(3) | .0223(2)              | O(8)   | .18031(7) | .15800(4)  | .05420(4)  | .0249(2)              |
| C(61)  | .6851(1)  | .49719(9) | .72569(6) | .0282(4)              | C(81)  | .1289(2)  | .25616(9)  | .09548(7)  | .0322(4)              |
| C(62)  | .5600(1)  | .4220(1)  | .76421(7) | .0312(4)              | C(82)  | .2294(1)  | .34085(9)  | .04467(8)  | .0325(4)              |
| C(63)  | .5039(1)  | .38696(8) | .68822(7) | .0245(3)              | C(83)  | .3573(1)  | .27681(9)  | -.01539(7) | .0321(4)              |
| C(64)  | .5614(1)  | .46998(9) | .61833(7) | .0250(3)              | C(84)  | .3456(1)  | .16226(9)  | .02223(7)  | .0276(4)              |
| O(7)   | .78935(6) | .69891(4) | .53578(4) | .0223(2)              | O(9)   | .10456(6) | -.04032(4) | .16729(3)  | .0204(2)              |
| C(71)  | .7947(1)  | .77163(9) | .59823(6) | .0267(4)              | C(91)  | .0305(1)  | .00881(8)  | .24422(6)  | .0230(3)              |
| C(72)  | .7617(1)  | .88158(8) | .55549(7) | .0305(4)              | C(92)  | .0548(1)  | -.07634(9) | .31429(6)  | .0252(3)              |
| C(73)  | .6549(2)  | .8627(1)  | .49519(9) | .0374(4)              | C(93)  | .2088(1)  | -.14205(9) | .27717(7)  | .0242(3)              |
| C(74)  | .6556(1)  | .7415(1)  | .49926(8) | .0321(4)              | C(94)  | .2498(1)  | -.09406(9) | .18582(7)  | .0243(3)              |

ob er vielleicht auch durch die molekulare Packung verursacht sein könnte.

Es sollte erwähnt werden, daß eine alternative (hypothetische) Anordnung der beiden Lithiumatome innerhalb der Carbazolebene (a) entsprechend 5 unmöglich gemacht wird durch die sterische Hinderung der Benzolringe (Kontaktabstände Li...C weniger als 2.4 Å und Li...H kleiner als 1.80 Å).

Die Li—Li-Abstände 2.655(2) und 2.660(2) Å in den Molekülen (12) bzw. (34) bewegen sich im Rahmen der in vielen lithiumorganischen Dimeren gefundenen und sind fast gleich dem im Li<sub>2</sub>-Molekül (2.672 Å<sup>22</sup>), was allerdings nicht bedeutet, daß eine bindende Wechselwirkung vorliegt. Die Li—O-Bindungslängen können als ganz normal<sup>2)</sup> bezeichnet werden. Abb. 2 zeigt, daß die THF-Moleküle unsymmetrisch an die Lithium-Ionen gebunden sind, was elektrostatisch bedingt sein, aber auch von Kristallpackungseffekten herrühren könnte.

### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur des *N*-Lithiocarbazols · 2 THF ist als Beispiel für eine gemischte „σ“- und „π“-Koordination des Lithiums mit dem Stickstoff eines aromatischen Systems anzusehen. Eine erweiterte Beteiligung des π-Systems an der Lithiumkoordination wurde nicht beobachtet. Das dürfte ohne Zweifel daran liegen, daß der Stickstoff den größten Teil der Ladung trägt und somit den elektrostatisch günstigsten Partner für das Lithium-Ion darstellt. Die richtige

Vorhersage der dimeren Struktureinheit durch MNDO ist ein erneuter Beweis für die Effizienz dieser Rechenmethode für Lithiumverbindungen. Eine weitere Vorhersage läßt für *N*-Lithiopyrrol, dessen Kristallstruktur wir gerade zu bestimmen versuchen, eine größere Beteiligung des π-Systems erwarten.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Ein besonderer Dank gilt Dr. *W. Bauer* für die Anfertigung der NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

**Kristalldaten:** Monomer = C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>LiNO<sub>2</sub>, *M* = 317.356, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 8.7476(5), *b* = 12.604(3), *c* = 16.176(3) Å, α = 84.30(2), β = 78.359(9), γ = 83.425(9)°, *V* = 1730 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.218 g/cm<sup>3</sup> (bei 117 K) mit zwei Monomeren in der asymmetrischen Einheit. Graphit-monochromatisierte Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71069 Å.

Ein opaker Kristall mit den Abmessungen 0.28 × 0.15 × 0.15 mm in einer Kapillare unter Argon wurde für ω/2θ-step-scan-Messungen in einem kalten Stickstoffstrom<sup>23)</sup> bei 117 K auf einem NONIUS CAD 4 Diffraktometer verwendet.

Insgesamt 61134 Reflex-Profile im Bereich 2° < θ < 33° wurden gemessen und zu einem Satz von 13018 unabhängigen Strukturfaktoren gemittelt. Davon lagen 8514 über 2σ, 7816 über 3σ. Die Mittelungs-*R*-Werte *R*<sub>av.</sub> = Σ|*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> − *F*<sub>av.</sub><sup>2</sup>|/Σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>) waren 0.068 für die 27943 Messungen über 2σ bzw. 0.055 für die 21393 Messungen über 3σ.

Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (MULTAN 76<sup>24)</sup> und mit X-Ray 76<sup>25)</sup> unter Benutzung der Gewichte  $1/\sigma^2(F_o^2)$  und einschließlich aller Wasserstoffatome (865 Variable in 6 Blöcken) verfeinert<sup>27)</sup>.

Die *R*-Werte, basierend auf 7816  $F_o^2 > 3\sigma$ , konvergierten zu  $R(F_o^2) = 0.084$ ,  $R_w(F_o^2) = 0.067$ . Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 3 aufgelistet. Der höchste Peak und das tiefste Minimum in der abschließenden Differenzsynthese betragen 0.51 bzw.  $-0.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

*N*-Lithiocarbazol · 2 THF: 700 mg (4.2 mmol) Carbazol wurden unter Stickstoff in 30 ml THF gelöst. Bei Raumtemp. wurde zunächst 1 ml (6 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (TMPDA) und anschließend 2.6 ml (4.16 mmol) 1.6 M Butyllithium in Hexan zugespritzt. Aus der schmutziggelben, violett fluoreszierenden Lösung kristallisierten blaßgrünliche Prismen. Ausb. 420 mg (32%). Die Abfangreaktion mit  $\text{CH}_3\text{I}$  ergibt eine Ausbeute an *N*-Methylcarbazol von 89%. — NMR (Jeol JNM-GX 400-Spektrometer) von *N*-Lithiocarbazol · 2 THF ( $[\text{D}_6]$ DMSO,  $+35^\circ\text{C}$ , gelöste Kristalle, Numerierung nach Röntgenstruktur, Abb. 2):  $^1\text{H}$ -NMR (Ref.  $[\text{D}_6]$ DMSO  $\delta = 2.49$ ):  $\delta = 7.98$  (d, 7.6 Hz, 2H, H15, 25), 7.56 (d, 8.2 Hz, 2H, H12, 22), 7.15 (dd, 8.2 Hz, 7.0 Hz, 2H, H13, 23), 6.84 (dd, 7.6 Hz, 7.0 Hz, 2H, H14, 24), 3.63 (m, ca. 8H, O-CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, ca. 8H, CH<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (Ref.  $[\text{D}_6]$ DMSO  $\delta = 39.5$ ):  $\delta = 149.7$  (C11, 21), 114.5 (C12, 22), 122.2 (C13, 23), 113.1 (C14, 24), 118.8 (C15, 25), 123.7 (C16, 26), 67.0 (O-CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>).

#### CAS-Registry-Nummern

4: 109152-80-9 / 4 · 2 THF (dimer): 13390-92-6 / 8: 20671-52-7 / Carbazol: 86-74-8

- <sup>1)</sup> M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 10, Wiley, London 1982, und frühere Bände.
- <sup>2)</sup> Review: W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 302. — <sup>3b)</sup> B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 148. — <sup>3c)</sup> L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1671. — <sup>3d)</sup> D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 285, 287.
- <sup>4)</sup> D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **81** (1969) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 378; R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 229.
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 822. — <sup>5b)</sup> P. P. Power, X. Xiaojie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 358. — <sup>5c)</sup> D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 469. — <sup>5d)</sup> R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C17.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> E. Kaufmann, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1856; M. Hodošček, T. Solmajer, *ibid.* **106** (1984) 1854. — <sup>6b)</sup> A.-M. Sapse, E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, *Inorg. Chem.* **23** (1984), 1569. — <sup>6c)</sup> A.-M. Sapse, K. Raghavachari, P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6483. — <sup>6d)</sup> Kürzlich wurden ein tetraedrischer  $\text{Li}_4\text{N}_4$ - und ein  $\text{Li}_6\text{N}_6$ -Cluster beschrieben. Es handelt sich dabei allerdings nicht um Tetramere bzw. das Hexamer, sondern um Dimere einer Bis(lithioamino)- bzw. Tris(lithioamino)-Verbindung: D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 119.
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 260. — <sup>7b)</sup> D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157.
- <sup>8)</sup> H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 943.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983** 1309. — <sup>9b)</sup> D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 295. — <sup>9c)</sup> D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79.
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 271. — <sup>10b)</sup> P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 994. — <sup>10c)</sup> E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4781.
- <sup>11)</sup> J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7346.
- <sup>12)</sup> W. E. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 737.
- <sup>13)</sup> W. E. Rhine, J. Davis, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2079.
- <sup>14)</sup> W. E. Rhine, J. H. Davis, G. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **134** (1977) 139.
- <sup>15)</sup> J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1263.
- <sup>16)</sup> J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1972) 7339.
- <sup>17)</sup> P. v. R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 622.
- <sup>18)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; Lithium-Parametrisierung: W. Thiel, T. Clark, *QCPE Newsletter*, im Druck.
- <sup>19)</sup> H. Dietrich, W. Mahdi, D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 621. D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) C6; G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1493; W. Neugebauer, G. A. P. Geiger, A. J. Kos, J. J. Stezowski, P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1504; J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1263.
- <sup>20)</sup> Wir benutzen das Gaussian-82-Programm (J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, Carnegie-Mellon-University) und den 3-21 G-Basisatz [J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 939]. Siehe W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Calculations*, Wiley, New York 1986.
- <sup>21)</sup> P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151; **55** (1983) 355.
- <sup>22)</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11, S. 6. The Chemical Society, Burlington House, W1, London 1958.
- <sup>23)</sup> H. Dietrich, *Messtechnik* **76** (1968) 303; H. Dietrich, H. Dierks, *ibid.* **78** (1970) 184.
- <sup>24)</sup> P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 76*, University of York, England and Louvain, Belgium 1976.
- <sup>25)</sup> J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck, H. Flack, *X-Ray 76*, Technical Report, TR 446, Computer Science Center, University of Maryland 1976.
- <sup>26)</sup> C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1976.
- <sup>27)</sup> Weitere Details der Kristallstruktur-Bestimmung sind auf Anfrage erhältlich beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52312, der Autorennamen und des Zitats der Zeitschrift.

[29/87]