

denn immerhin löst sich RbCl sofort in Cryptandlösungen, und bei der Reaktion war ausreichend 2,2,2-crypt vorhanden.

Einen Einblick in die elektronische Struktur von Komplexanion und Kette lieferten INDO-Rechnungen^[11], die aus technischen Gründen allerdings mit K statt Rb und V statt Nb durchgeführt wurden. Die aus der Rechnung erhaltene Abfolge der Energieniveaus und die Abstände zwischen ihnen sollten im Prinzip auch für das System $[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$ gelten. Insbesondere sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen einem isolierten Komplex $[\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8]^{3-}$ und der eindimensionalen Kette $[\text{M}^{\text{I}}\{\text{M}^{\text{V}}\text{As}_8\}]^{2-}$ mit $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{V}} = \text{K}, \text{V}$ und Rb, Nb bezüglich der 24 bindenden Energieniveaus zu erwarten. Wichtige Einzelheiten sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Rechnungen ergaben unter anderem, daß die Verbindung diamagnetisch ist und die Bandlücke 5 eV beträgt, was mit den Beobachtungen qualitativ übereinstimmt.

Die Elektronenzustände in der As_8 -Krone enthalten praktisch reine 4s- und 4p-Atomorbitale, von denen die letzteren die σ -Bindungen sowie die $4p\pi$ -Zustände der freien Elektronenpaare bilden. Die Bindungen $\text{M}^{\text{V}}-\text{As}$ können im wesentlichen durch Kombination dieser $4p\pi$ -Zustände mit Funktionen der Symmetrie e_2 und e_3 von M^{V} beschrieben werden. Wichtiges Merkmal der Kette ist die Kopplung des $3a_1(\text{As}, 4p)$ -Zustandes mit $\text{M}^{\text{I}}(ns, np_z)$ -Funktionen. Dies bewirkt bindende $\text{M}^{\text{I}}-\text{As}$ -Wechselwirkungen entlang der eindimensionalen Kette. Gleichzeitig wird das $4a_1$ -Orbital ($\text{M}^{\text{V}}, (n-1)d_{z^2}$) destabilisiert und damit eine direkte Metall-Metall-Bindung entlang der Kette verhindert.

Nach Kenntnis von Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindung war eine direkte Synthese möglich. Hierzu wird Nb_2O_5 beim ersten Schritt der Reaktion zugesetzt^[12].

Eingegangen am 10. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 27. Januar 1986 [Z 1576]

- [1] H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; *ACS Symp. Ser.* 232 („Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements“) (1983) 69.
- [2] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Höhle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H.-G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 149 (1963) 63.
- [3] H.-G. von Schnering, D. Fenske, W. Höhle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679.
- [4] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7234.
- [5] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [6] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 522.
- [7] W. Höhle, T. Meyer, J. Wolf, unveröffentlicht.
- [8] W. Höhle, H.-G. von Schnering, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) S 152.
- [9] Raumgruppe $P4/ncc$ (Nr. 130); $a = 2062.1(7)$, $c = 1504.3(10)$ pm; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 2109 Reflexe, davon 1077 mit $F \geq 3\sigma(F)$; $R = 0.099$. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Hinterlegungsnummer CSD-51799, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 953.
- [11] M. C. Böhm, *Theor. Chim. Acta* 59 (1981) 153.
- [12] *Arbeitsvorschrift*: 1: 3.08 g frisch destilliertes Rb, 3.33 g im Vakuum ausgeheiztes As und 0.74 g Nb_2O_5 (Molverhältnis 16:16:1) werden unter Argon in einer Nb-Ampulle (1.5 cm \times 10 cm) eingeschweißt. Diese wird in einem evakuierbaren Quarzrohr in 35 h auf 925 K aufgeheizt. Nach 3 d Tempern bei 925 K und Abkühlen auf Raumtemperatur in 48 h werden 3.8 g Produkt erhalten. Dieses wird unter Argon mit 1 g 2,2,2-crypt in 100 mL wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran beiderseits einer G3-Fritte (Dreihalskolben). Nach Filtration und Einengen der dunkelroten Lösung scheidet sich 1 feinkristallin ab. Dunkelrote Säulen bilden sich bei Gegenstromdiffusion mit Tetrahydrofuran beiderseits einer G3-Fritte. Nach Dekantieren und Vakuumtrocknung beträgt die Ausbeute an 1 ca. 700 mg (15% bezogen auf 2,2,2-crypt). Unklar ist die Natur des Produkts der thermischen Reaktion.

[(α -Cyanbenzyl)lithium·Tetramethylethylendiamin] $_2$ ·Benzol: Röntgen-Strukturanalyse eines α -Nitril-, Carbanions****

Von Gernot Boche*, Michael Marsch und Klaus Harms

Obwohl die Bedeutung von α -Nitril-, Carbanionen“ für Synthesen von der Dinitril-Cyclisierung^[1] bis zur Umpolung von Aldehyden mit Trimethylsilylcyanid^[2] reicht, mechanistische Untersuchungen lange bekannt sind^[3] und sowohl Mono- als auch Dialkalimetallverbindungen von Acetonitrilen und Phenylacetonitrilen hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht wurden^[4,5], lag eine Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht vor^[6]. Im folgenden berichten wir über eine solche Analyse von [(α -Cyanbenzyl)lithium·Tetramethylethylendiamin (TMEDA)] $_2$ ·Benzol] $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ^[7] (Abb. 1).

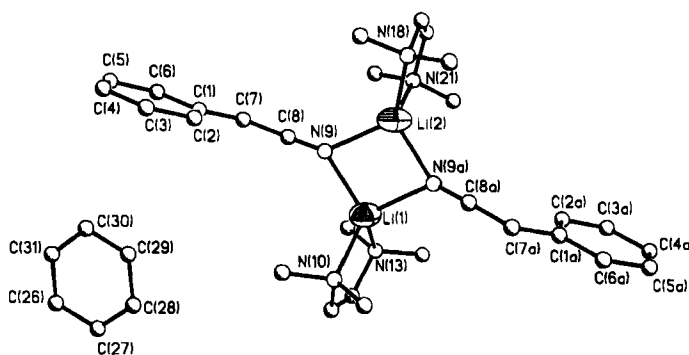


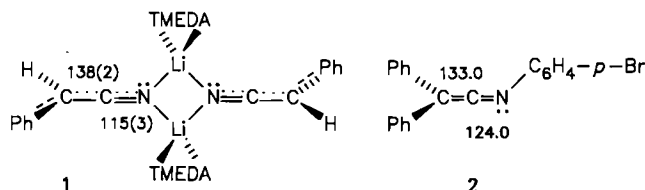
Abb. 1. Asymmetrische Einheit der Struktur von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ im Kristall. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 968.0(2)$, $b = 1583.4(4)$, $c = 2402.9(6)$ pm, $\beta = 99.46(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.115$ für 2292 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$. Der hohe R -Wert ist auf die Zersetzung des Kristalls im Röntgenstrahl zurückzuführen. Die H-Atome an C-7 und C-7a erhielten einen festen C-H-Abstand (96 pm) und einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Alle anderen H-Atome wurden nach einem „riding“-Modell mit C-H = 96 pm verfeinert. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL, Rev. 5.1., durchgeführt (G. M. Sheldrick, Göttingen 1985). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ (Mittelwerte): Li-N(TMEDA) 205(4), Li-N(Anion) 204(3), C1-C7 143(2), C7-C8 138(2), C8-N9 115(3), Li1-Li2 264(5); C1-C7-C8 124.5(1.0), C7-C8-N9 178.4(1.0), N9-Li1-N9a 98.2(0.5), Li1-N9-Li2 80.9(0.5); Diederwinkel C6-C1-C7-C8 179.2(0.7). Eine Analyse der C8-N9-Bindungslänge nach einem „riding“-Modell [8] ergab wegen der geringen anisotropen Schwingung des Stickstoffatoms nur eine geringfügige Verlängerung auf 117(2) pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51841, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ kristallisiert als Dimer, in welchem die Li-Atome lediglich an die N-Atome der Nitrilgruppen und der TMEDA-Moleküle gebunden sind. Diese Festkörperstruktur dürfte der Struktur in Lösung entsprechen, da $\text{PhCH}(\text{CN})^\ominus\text{Li}^\oplus$ nach Molekulargewichtsbestimmungen in Dimethoxyethan und in Dimethylsulfoxid ebenfalls dimer ist^[5f,9]. Im leicht gefalteten Li_2N_2 -Ring (Torsionswinkel $\pm 10.2(0.5)^\circ$) liegen wie im jüngst beschriebenen $[\text{tBu}_2\text{C}=\text{NLi} \cdot \text{Hexamethylphosphorsäuretriamid}]_2^{10}$ $\mu_2\text{-N-Li}$ -Bindungen vor. Die „Anionen“ sind praktisch planar (größte Abweichung von den Ebenen der kleinsten

[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Dr. K. Harms
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der NATO (Reisestipendium) gefördert. Prof. Dr. K. Dehnicke, Universität Marburg, danken wir für das IR-Spektrum von $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Fehlerquadrate: 2 pm), so daß die „anionischen“ C-Atome C-7 und C-7a wohl auch planar koordiniert sein sollten^[11]. Die „Anion“-Ebenen bilden mit der genannten Ebene des Li₂N₂-Rings Winkel von 95.7 bzw. 103.5°. Das mitkristallisierte Benzolmolekül füllt die Lücke, die durch die orthogonal angeordneten Ebenen des „Anions“ und des Li-TMEDA-Fünfringes gebildet werden; der nächste intermolekulare Abstand beträgt 378 pm (C-30-C-4).



Besonderes Interesse kommt den Bindungsverhältnissen in der nahezu linearen CCN-Einheit ($\angle = 178.4(1.0)^\circ$) zu. So beträgt der C-7-C-8-Abstand 138(2) pm, während die C-8-N-9-Bindung mit 115(3) pm so kurz wie in einem Nitril ist^[11,12].

In vergleichbaren Ketenimininen wie **2** findet man kürzere CC- und längere CN-Abstände^[13], was auch mit den IR-Spektren in Einklang steht. So zeigt **1**·C₆H₆ (in Nujol) eine intensive Bande bei 2065 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$)^[14], während Ketenimine bei $\approx 1990\text{--}2010\text{ cm}^{-1}$ absorbieren^[13c]. Damit ist die strukturelle Verwandtschaft des Lithium-„Keteniminats“ **1**·C₆H₆ mit normalen Ketenimininen geringer als die Verwandtschaft eines Lithiumenolats mit Enol-ethern: In dieser Serie stimmen C=C- und C-O-Abstände jeweils nahezu überein^[15]. Die Ursache hierfür dürfte die unterschiedliche Stabilisierung einer negativen Ladung sein. Während eine Carbonylgruppe überwiegend mesomer wirksam ist, spielt bei der Nitrilgruppe auch der (induktive) Feldeffekt eine wesentliche Rolle^[3,16].

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
ergänzt am 22. Januar 1986 [Z 1599]

- [1] a) F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* 95 (1909) 1903; b) K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 504 (1933) 94.
- [2] a) U. Hertenstein, S. Hünig, H. Reichelt, R. Schaller, *Chem. Ber.* 115 (1982) 261, zit. Lit.; b) G. Boche, F. Bosold, M. Nießner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3255; c) siehe auch J. C. Stowell: *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1979.
- [3] Übersicht: D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965.
- [4] Natriumacetonnitril: C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 125.
- [5] Mono- und Dilithium(phenyl)acetonitrile: a) E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2348; b) *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3402; c) D. N. Crouse, D. Seebach, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3113; d) I. Pattison, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc.* 1968, 837; e) G. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1714; f) R. Das, C. A. Wilkie, *ibid.* 94 (1972) 4555.
- [6] Mehrfach Nitril-substituierte „Carbanionen“ sind bekannt, z.B. a) K⁺C⁻(CN)₃, J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* 27 (1971) 1835; b) Na⁺C⁻(CN)₃, P. Andersen, B. Keewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1530, zit. Lit.
- [7] **1**·C₆H₆: 100 mg (0.85 mmol) Benzylcyanid in 3 mL Benzol wurden bei Raumtemperatur mit 1.04 mmol TMEDA, 1.04 mmol *n*BuLi in Hexan sowie nach 1 h mit 1.2 mL Hexan versetzt. Nach 4 bis 8 h ließen sich die weißlichen, nadelförmigen Kristalle von **1**·C₆H₆ mit einer Spritze vom Lösungsmittel befreien, mit 0.5 mL Hexan waschen und bei 10⁻³ Torr trocknen.
- [8] C. K. Johnson: *Crystallographic Computing*, Munksgaard, Kopenhagen 1970, S. 220–226.
- [9] Quantenmechanische Rechnungen ergeben eine analoge Struktur; P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung, 18. April 1985. Interessanterweise fanden W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1972, sowie D. Seebach, persönliche Mitteilung, 6. Januar 1986, daß PhCH(CN)⁺Li⁻ in Tetrahydrofuran (THF) bei –108°C als Monomer und nicht wie bei 18.5°C als Dimer [5f] vorliegt. Dies steht in Einklang mit MNDO-Berechnungen von S. Schröder, Universität Marburg. Danach ist [PhCH(CN)⁺Li⁻(NH₃)₂] als Modell für **1** lediglich um $\Delta\Delta H_f \approx 5\text{ kcal/mol}$ stabiler als das Monomer PhCH(CN)⁺Li⁻(NH₃)₃, so

daß Entropieeffekte das Monomer bei tiefer Temperatur begünstigen können. Nach STO-3G-Rechnungen von H.-U. Wagner, Universität München, persönliche Mitteilung, 24. März 1980, ist ein abgewinkeltes Monomer mit Li-1,3-Brücke am stabilsten; siehe auch J. B. Moffat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1108.

- [10] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, *Angew. Chem.* 97 (1985) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 328. Zusammenfassung über analoge $\mu_2\text{-C-Li}$ -Bindungen: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [11] Da wir die H-Atome an C-7 und C-7a nicht lokalisieren konnten, ist eine geeignete Substitution die Voraussetzung für eine definitive Antwort. Anmerkung bei der Korrektur (7. März 1986): Eine Neuvermessung von **1**·Benzol bei ca. –35°C ergab als wesentliche Ergebnisse: 1. Die Wasserstoffatome an C-7 und C-7a konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Bindungswinkelsumme an C-7 beträgt 359.9°, an C-7a 359.7°. Diese Atome sind somit planar koordiniert. 2. Der Abstand C8-N9 wurde genauer bestimmt. Er ist mit 117.4(7) pm etwas länger als der Mittelwert aus der Raumtemperaturmessung. Eine „riding“-Korrektur verlängert diese Bindung auf 119.5(10) pm. – Die Zellkonstanten bei –35°C sind: $a = 968.9(2)$, $b = 1569.9(4)$, $c = 2391.4(6)$ pm, $\beta = 99.43(2)^\circ$. Der *R*-Wert ist 0.094 ($R_w = 0.0879$) für 2469 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$.
- [12] CH₃CN: 115.7 pm; C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 864. Da in Nitril-Komplexen mit Lewis-Säuren wie in CH₃CN·BF₃ der CN-Abstand auf 113.5 pm verkürzt ist (B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2182), könnte in **1**·C₆H₆ ein ähnlicher, durch Li⁺·TMEDA verursachter Effekt zur kurzen CN-Bindung beitragen.
- [13] a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1961, 2801; b) R. R. Nagvi, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2053; c) J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nell, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3751. d) Anomal kurze CN-Bindungen (≈ 115 pm) findet man in linearen (!) Ketenimininen wie (CH₃SO₂)₂C=C=N–CH₃ [13a,b], so daß deren Struktur mit der von Cyanamidiniumsalzen R¹R²N⁺–C=N⁻–R³X⁻ in Zusammenhang gebracht wurde [13c]; e) siehe auch J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner, J. C. Jochims, *ibid.* 114 (1981) 3655.
- [14] 1175 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}_s(\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{N})$); 570 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}(\text{Li}_2\text{N}_2\text{-Ring})$). PhCH(CN)⁺Na⁻ weist eine ähnliche Bande wie **1**·C₆H₆ bei 2080 cm⁻¹ auf [4], während für PhCH(CN)⁺Li⁻ in Nujol völlig andere Bandenlagen mitgeteilt wurden [5f].
- [15] Beispiel: H₂C=C(*t*Bu)–OLi: C=C 134, C–O 135, Enolether: C=C 132, C–O 136 pm; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
- [16] Dies zeigt sich z.B. an der geringen (hohen) Acidität von Cyclopropylketonen (-nitrilen); J. M. Motes, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3697; H.-U. Wagner, G. Boche, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1339, zit. Lit.

Nickel-induzierte Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol zu 1,6:7,12:13,18:19,24-Tetrakismethano[24]annulen**

Von Richard Mynott, Richard Neidlein*, Harald Schwager und Günther Wilke*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit der Synthese von 1,6-Methano[10]annulen^[1] erweckten überbrückte Annulene immer wieder großes Interesse. Um so erstaunlicher erschien es uns, daß bisher Synthesversuche über metallorganische Zwischenstufen ausgeblieben sind. Bei katalytischen Cyclooligomerisationen am „nackten“ Nickel konnten zahlreiche Metallacyklen – als Zwischenprodukte dieser Katalysen – abgefangen und isoliert werden^[2,3]. So liefert die Reaktion von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 2,2'-Bipyridyl-1,5-cyclooctadiennickel(0) ein Metallacyclopentan mit zwei anellierten Dreiringen^[4]. Wir berichten hier über eine ungewöhnliche zweistufige Synthese von Tetrakismethano[24]annulen **7** durch Cyclotetramerisierung von Cyclopropabenzol **1** via Metallacyclenbildung (Schema 1).

[*] Prof. Dr. G. Wilke, Dipl.-Chem. H. Schwager, Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr
Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.