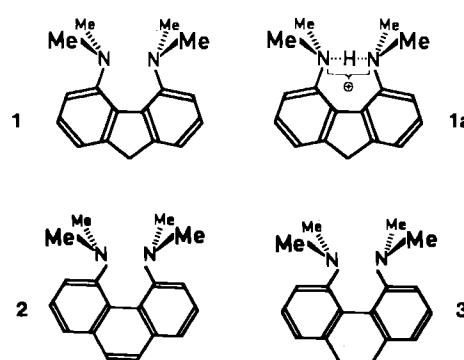


- [1] D. Rouzaud, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1353.
[2] S. J. Danishefsky, C. J. Maring, M. R. Barbachyn, B. E. Segmuller, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 4564; S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, D. F. Harvey, C. J. Maring, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1256; B. Aebischer, R. Meuwly, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2236; J. Jurczak, T. Bauer, S. Jarosz, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4809.
[3] B. Aebischer, J. H. Bieri, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2251; J. M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6189.
[4] B. Giese, *Angew. Chem.* 97 (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 553, zit. Lit.
[5] C. Papageorgiou, C. Benezra, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 157; A. Bernardi, M. G. Beretta, L. Colombo, C. Gennari, G. Poli, C. Scolastico, *ibid.* 50 (1985) 4442; das δ -Lacton 4 kristallisiert aus Essigester isomerenrein aus, $F_p = 117\text{--}119^\circ\text{C}$.
[6] Verbindung 6 ist das in geringerem Anteil gebildete Isomer der beiden α -C-Glycoside. Die Stereochemie an C-1 und C-2' folgt aus den axial-äquatorialen Kopplungskonstanten $J(1,2) = 4.9$ und $J(2',3') = 3.1$ Hz. Ein Vergleich mit den NMR-Daten des aus *tert*-Butyliodid und dem Alken 4 erhaltenen C-C-verknüpften Produkts, von dem eine Röntgen-Strukturanalyse existiert, stützt die Struktur von 6.
[7] R. Kanazawa, T. Tokoroyama, *Synthesis* 1976, 526.
[8] Das „C-Disaccharid“ 7 ist eine farblose, kristalline Substanz; $F_p = 68\text{--}70^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} 29.2$ ($c = 0.95$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$, 2.05, 2.06, 2.08, 2.09, 2.12, 2.15 (je s, OAc), 1.64–1.74 (m, 1H; H-6b), 1.86–1.96 (m, 1H; H-6'a), 2.20–2.28 (m, 1H; H-2'), 3.80 (ddd, 1H, J(5,6a) = 5.8, J(5,6b) = 2.6 Hz; H-5), 3.84 (dd, 1H, J(4',5'b) = 6.0, J(5'a,5'b) = 12.2 Hz; H-5'b), 3.95 (dd, 1H, J(4',5'a) = 3.6 Hz; H-5'a), 4.08 (dd, 1H, J(6a,6b) = 12.2 Hz; H-6b), 4.21 (dd, 1H; H-6a), 4.28 (ddd, 1H, J(1,2) = 5.7, J(1,6'a) = 2.8, J(1,6'b) = 12.3 Hz; H-1), 4.94 (t, 1H, J(3,4) = J(4,5) = 9.1 Hz; H-4), 5.04–5.12 (m, 2H; H-2, H-4'), 5.29 (t, 1H, J(2,3) = 9.1 Hz; H-3), 5.45 (t, 1H, J(2',3') = J(3',4') = 3.6 Hz; H-3'), 5.90 (d, 1H, J(1',2') = 5.1 Hz; H-1').
[9] N. S. Bhacca, D. Horton, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5994.

4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren und 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dihydrophenanthren: Synthesen und „Protonenschwamm“-Eigenschaften**

Von Thomas Saupe, Claus Krieger und Heinz A. Staab*

Daß die Basizität von 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren 1 noch höher als die von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Proton Sponge“)^[2] ist, haben wir auf die stärkere sterische Wechselwirkung der beiden Dimethylamino-Gruppen und auf die Bildung einer besonders starken, nahezu linearen N···H···N-Wasserstoffbrücke im monoprotonierten **1a** zurückgeführt^[3]. Einfache Modellbetrachtungen (vgl. ^[3]) ließen 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren **2** und 4,5-Bis(dimethylamino)-9,10-dihydrophenanthren **3** als potentielle „Protonenschwämme“ interessant erscheinen. Besonders für **2** waren eine starke sterische Behinderung der Dimethylamino-Gruppen mit ungünstiger Überlappung der Stickstoff-Elektronenpaare sowie im Mono-Kation **2a** eine

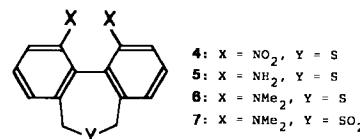


[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. T. Saupe, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

[**] Neue „Protonenschwamm“-Verbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [1].

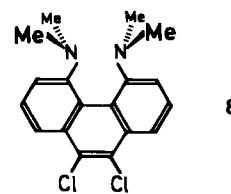
angenähert lineare N···H···N-Wasserstoffbrücke mit noch kürzerem N···N-Abstand als in **1a** zu erwarten.

Zur Synthese von **2** und **3** wurde 2,2'-Bis(brommethyl)-6,6'-dinitrobiphenyl^[4] mit Natriumsulfid (Methanol/Wasser, 5 h Rückfluß) in das cyclische Sulfid **4**^[5] überführt ($F_p = 173\text{--}174^\circ\text{C}$; 84% Ausb.). Reduktion von **4** mit Zinkstaub in Eisessig (140 min Rückfluß) ergab die Diamino-Verbindung **5**^[5] ($F_p = 190\text{--}191^\circ\text{C}$; 80%), die mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriumhydrid (Tetrahydrofuran (THF), 1 h Rückfluß) zu **6**^[5] methyliert wurde ($F_p = 128\text{--}129^\circ\text{C}$; 36%). Oxidation von **6** mit Peroxytrifluororessigsäure (Trifluoressigsäure, 100 min, 0–25 °C) führte selektiv zum Sulfon **7**^[5] ($F_p = 265\text{--}266^\circ\text{C}$; 81%).



Bei der Vakuum-Gasphasen-Pyrolyse von **7** (625°C , 0.1–0.3 Pa) wurde (neben 20% unumgesetztem **7**) in 58proz. Ausbeute **3**^[5] ($F_p = 82\text{--}84^\circ\text{C}$) erhalten; $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3 , 303 K): $\delta = 2.51$ (s, 12H), 2.57–2.74 (AA'BB', 4H), 6.75 (d', $J \approx 7.3$ Hz, 2H), 6.85 (d', $J \approx 8.1$ Hz, 2H), 7.08 (dd', $J \approx 7.3$ und 8.1 Hz, 2H). Das Auftreten eines AA'BB'-Systems für die Protonen in 9- und 10-Stellung von **3** zeigt, daß das Umklappen der „Biphenyl-Einheit“ in **3** sterisch stark behindert ist. Alle Versuche zur Dehydrierung von **3** führten – offenbar infolge des dabei erforderlichen Aufbaus einer noch wesentlich höheren sterischen Spannung – nicht zu 4,5-Bis(dimethylamino)phenanthren **2**, sondern zur mehr oder weniger vollständigen Zersetzung des Ausgangsmaterials.

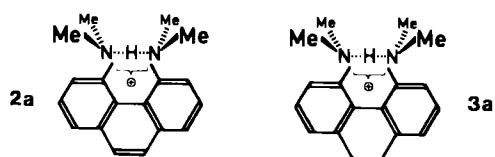
Obwohl nach den Untersuchungen von Paquette^[6] die Synthese von **2** durch Ramberg-Bäcklund-Umlagerung des von **7** abgeleiteten *α*-Chlorsulfons aussichtslos erschien, wurde mit **7** die von Meyers et al.^[7] angegebene Variante der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung durchgeführt [Tetra-chlormethan/*tert*-Butylalkohol (1:1), Kaliumhydroxid, 1 h, 0–20 °C]. Überraschenderweise führte diese Reaktion doch zum Phenanthren-System von **2**, und zwar wurde dessen 9,10-Dichlor-Substitutionsprodukt **8**^[5] in 53% Ausbeute erhalten ($F_p = 160\text{--}161.5^\circ\text{C}$). Über einen Halogen-Metall-Austausch (Lithium im Überschuß, THF, 1–1.5 h, –55 bis –35 °C) und anschließende Reaktion mit Methanol wurde **2**^[5] ($F_p = 148^\circ\text{C}$) in 27proz. Ausbeute (neben 10% **3** und 46% zurückisoliertem **8**) erhalten^[8].



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** [(360 MHz, CDCl_3 , 303 K): $\delta = 2.06$ (br. s, 6H), 3.13 (br. s, 6H), 7.08 (d', $J \approx 7.8$ Hz, 2H), 7.24 (d', $J \approx 7.5$ Hz, 2H), 7.39 (dd', $J \approx 7.8$ und 7.5 Hz, 2H), 7.50 (s, 2H)] weist die paarweise Nichtäquivalenz der Methyl-Protonen auf eine starke helicale Deformation des Phenanthren-Systems von **2** hin. Aus der Koaleszenz dieser Signale ($T_c = 337\text{ K}$, $\Delta\nu_s = 370\text{ Hz}$) läßt sich die Enantiomerisierungsbarriere für **2** zu $\Delta G^+ = 64.0 \pm 0.4\text{ kJ/mol}$ bestimmen (in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$). Analog ergab sich für **8** $\Delta G^+ = 66.8 \pm 0.4\text{ kJ/mol}$ bei

$T_c = 352$ K. Diese Werte stimmen in der Größenordnung mit denen überein, die für die Enantiomerisierung ähnlicher 4,5-disubstituierter Phenanthrene bestimmt worden sind^[9].

Sowohl **2** als auch **3** bilden mit Perchlorsäure – auch wenn diese im Überschuß eingesetzt wurde – definierte Monoperchlorate, die die Kationen **2a** und **3a** enthalten.



In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[10] von **2a**-Perchlorat^[5] ($\text{Fp} = 190\text{--}191^\circ\text{C}$) und **3a**-Perchlorat^[5] ($\text{Fp} = 221^\circ\text{C}$) fallen die stark tieffeldverschobenen Absorptionen für die Protonen der $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke bei $\delta = 18.37$ (**2a**) und 16.50 (**3a**) auf. Der hohe positive Isotopeneffekt $\Delta\delta(^1\text{H}, ^2\text{H}) = \delta(^1\text{H}) - \delta(^2\text{H})$, der für diese Protonen beobachtet wurde, spricht nach Forsén et al.^[11] dafür, daß in **2a** und **3a** starke, aber noch unsymmetrische Wasserstoffbrücken wie in **1a**-Perchlorat vorliegen. Auch der Gang der Konstante für die Kopplung des Brücken-Protons mit den Methyl-Gruppen [Monokation von 1,8-Bis(dimethyl-

amino)naphthalin]: $J = 1.92$ Hz^[3]; **1a**: $J = 2.03$ Hz^[3]; **2a**: $J = 2.17$ Hz] spricht für eine besonders starke Wasserstoffbrücke in **2a**.

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle von **2a**-Perchlorat erhielten wir aus Aceton beim Überschichten mit Diethylether durch langsames Kristallwachstum an der Schichtgrenze. Die Struktur des **2a**-Teils ist vor allem gekennzeichnet durch die starke helicale Verdrillung des Phenanthren-Systems um 23° entlang der C12-C13-Achse (Abb. 1B). Die Bindungswinkel (Abb. 1A) an C12 und C13 entsprechen der beträchtlichen sterischen Abstoßung zwischen den Dimethylamino-Gruppen an C4 und C5. Die Bindungslängen ähneln denen anderer Phenanthrene (mit Ausnahme der besonders kurzen Bindungen C1-C2, C7-C8 und C9-C10^[12]). Der in der Wasserstoffbrücke gebundene Wasserstoff wird in nahezu linearer Anordnung (Winkel 168°) und in unsymmetrischer Position zu N4 und N5 gefunden, womit die nur angenäherte C_2 -Symmetrie von **2a** zusammenhängt. Der direkte N...N-Abstand in **2a** ist mit 254.4 pm signifikant kürzer als der entsprechende N...N-Abstand in **1a** (262.6 pm)^[3]; er ist einer der kürzesten Abstände, die bisher für N...H...N-Wasserstoffbrücken gefunden wurden.

Die angegebenen Daten sprechen dafür, daß in **2a** eine stärkere N...H...N-Wasserstoffbrücke vorliegt als in **1a**. Ferner ist für die freie Base **2** im Vergleich zu **1** ebenfalls ein kürzerer N...N-Abstand und damit eine stärker destabilisierende Wechselwirkung zwischen den einsamen Stickstoff-Elektronenpaaren zu erwarten^[13], die bei der Protonierung aufgehoben wird. Aus beiden Gründen erwarteten wir, daß **2** eine höhere Basizität als **1** aufweist. Überraschenderweise ergab jedoch die Bestimmung der pK_a -Werte in 35% (v/v) Dimethylsulfoxid/Wasser ($I = 0.1$ mol/L, 25°C)^[14] für **2** einen im Vergleich zu **1** ($pK_a = 12.8 \pm 0.1$) deutlich niedrigeren pK_a -Wert von 11.5 ± 0.1 . Wir führen diesen Befund darauf zurück, daß in **2a** die Wasserstoffbrücke durch die flankierenden N-Methyl-Gruppen weniger allseitig abgeschirmt ist als in **1a**, wie der Vergleich der Röntgen-Strukturanalysen von **1a**^[3] und **2a** (Abb. 1) zeigt. Dieser Effekt sollte nach Modellbetrachtungen bei **3a** noch ausgeprägter sein als bei **2a**; dem entspricht der für **3a** aus Umprotonierungen abgeschätzte pK_a -Wert von 10.9.

Eingegangen am 17. Januar 1986 [Z 1629]

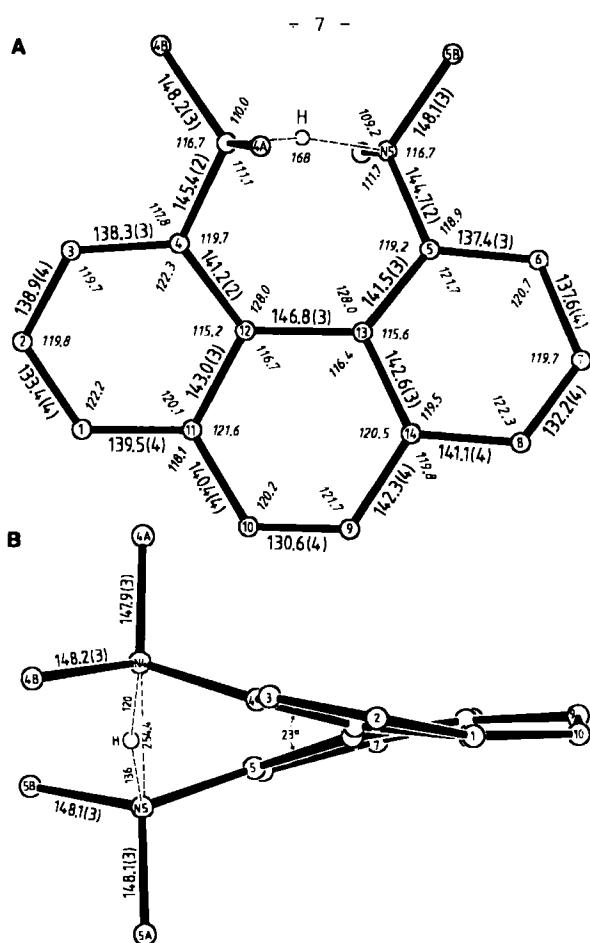


Abb. 1. Struktur des **2a**-Teils von **2a**-Perchlorat in der Aufsicht auf die Phenanthren-Ebene (A) und in der Seitenansicht entlang der C2...C7-Achse (B). Kristall- und Meßdaten: $a = 1293.4(3)$, $b = 1235.4(3)$, $c = 1218.4(3)$ pm, $\beta = 111.67(4)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$; 4715 gemessene, 2402 als beobachtet eingestufte Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$; $R = 0.058$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51758, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

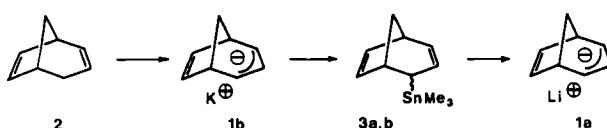
- [1] R. Gleiter, W. Schäfer, H. A. Staab, T. Saupe, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4463.
- [2] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1862.
- [3] H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 748; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 731.
- [4] P. Newman, P. Rutkin, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 465; D. C. Ifland, H. Siegel, *ibid.* **80** (1958) 1947.
- [5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
- [6] L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4085; *Acc. Chem. Res.* **1** (1968) 209.
- [7] C. Y. Meyers, A. M. Malte, W. S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7510; C. Y. Meyers, W. S. Matthews, G. J. McCollum, J. C. Branca, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1105.
- [8] Bei Anwendung eines geringeren Lithium-Überschusses konnte auch das in 9-Stellung monochlorierte **2**-Derivat [5] ($\text{Fp} = 183\text{--}184^\circ\text{C}$) erhalten werden.
- [9] Vgl. H. Scherübl, U. Fritzsche, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 336; zit. Lit.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): **2a**-Perchlorat: $\delta = 3.00$ (d', $J = 2.17$ Hz, 12H), 7.93 (dd', $J \approx 8.0$ und 6.5 Hz, 2H), 8.02 (dd', $J \approx 6.5$ und 1.3 Hz, 2H), 8.03 (s, 2H), 8.18 (dd', $J \approx 8.0$ und 1.3 Hz, 2H), 18.37 (br. s, 1H); **3a**-Perchlorat: $\delta = 2.5\text{--}3.2$ (m, 16H), 7.49 (d', $J \approx 7.1$ Hz, 2H), 7.56 (dd', $J \approx 7.1$ und 8.0 Hz, 2H), 7.62 (dd', $J \approx 8.0$ Hz und 1.1 Hz, 2H), 16.50 (br. s, 1H).

- [11] L. J. Altman, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wannerström, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8264.
[12] Die an diesen Bindungen beteiligten Atome zeigen besonders große anisotrope Schwingungsparameter, die auf eine beträchtliche Schwingung des Phenanthren-Gerüsts um eine Achse senkrecht zur Molekülebene zurückzuführen sind.
[13] Dies wird durch vorläufige Ergebnisse von PE-Untersuchungen an 2 gestützt: R. Gleiter, persönliche Mitteilung.
[14] Vgl. hierzu auch F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1895.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium**

Von Norbert Hertkorn, Frank H. Köhler*, Gerhard Müller und Gabriele Reber

Das Anion 1 von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien ist ein illustres Beispiel dafür, daß unterschiedlich orientierte Chemiker in ihrem Wunsch, ein Molekül zu verstehen, zusammengeführt werden. Obwohl die Existenz von 1 in Lösung schon vor vielen Jahren gezeigt wurde^[1], war das Lithiumderivat unbekannt; auch konnte bisher kein Alkalimetall-derivat isoliert werden. Die zentrale Frage seit der Entdeckung war: Erfährt 1 eine Stabilisierung, die auf Bishomoaromatizität zurückzuführen ist, oder nicht? Viele sorgfältige und elegante Experimente sowie verschiedene Rechenmethoden ergaben diametral entgegengesetzte Antworten (Zusammenfassungen siehe^[2-4]). Während der letzten fünf Jahre schlossen Grutzner und Jørgensen^[2a] sowie Mayr, Schleyer et al.^[2b] aus ihren Rechnungen, daß die Homoaromatizität in 1 vernachlässigbar sein sollte. Modifizierte Rechnungen von Brown et al.^[2c] favorisierten die Homoaromatizität stark. Dasselbe wurde von Washburn^[3] aus experimentellen Aciditäten von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien 2 und ähnlichen Verbindungen abgeleitet. Christl et al.^[4a] und unsere Arbeitsgruppe^[4b] haben ¹³C-NMR-Daten veröffentlicht, die mit (möglicherweise geringer) Homokonjugation zu vereinbaren sind; dabei ließ sich zumindest eine beträchtliche Ladungsübertragung vom Allyl- zum Olefinteil von 1 nachweisen. Wir konnten nun das Lithiumderivat 1a des Anions 1 als Tetramethylethyldiamin (TMEDA)-Komplex 1c isolieren und ¹³C-NMR-Daten von 1a erhalten.



Wie früher beschrieben^[4b], wurde 2 in das Kaliumderivat 1b des Anions 1 umgewandelt. Reaktion mit Me₃SnCl ergab ein Gemisch von *exo/endo*-4-Trimethylstannylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen 3a/b^[5], die mit Methylolithium zu 1a umgesetzt wurden. 1a, das laut ¹³C-NMR-Spektrum nur geringe Anteile Ether enthält, wurde in mehreren Solventien gelöst, um die ¹³C-NMR-Daten in Tabelle 1 zu erhalten; neue Daten für 1b sind hinzugefügt. Zahl und Lage der Signale zeigen, daß das Anion in 1a und 1b in Lösung dieselbe Symmetrie hat. Darüber hinaus wollten wir nachweisen, wie sich die Ladungsübertragung vom Allyl- zum Olefinteil von 1 ändert, wenn das Gleichgewicht

Tabelle 1. ¹³C-NMR-Daten [a] von 1a und 1b in mehreren Lösungsmitteln [b].

Verb.	Solvans	C3	C6/7	C2/4	C1/5	C8	δ^{uv}
1a	TMEDA	114.4 142	84.2 158	55.6 159	37.2 138	29.9 132	62.3
1a	Benzol	115.3	83.8	56.3	37.3	30.0	62.5
1a	Et ₂ O	114.9	83.0	55.3	36.9	29.4	61.8
1a	DME	114.9 142	85.6 158	56.2 162	37.8 137	30.3 131	63.1
1a	THF	117.6	90.1	58.1	38.8	31.3	65.4
1a	Dioxan	118.0	90.0	57.6	38.0	30.7	65.0
1b	DME	119.8 137	89.8 154	57.9 161	39.8 133	31.3 131	65.8
1b [c]	THF	119.5 138	90.0 157	57.9 161	39.8 134	31.4 131	65.8

[a] Verschiebung gemessen bei 273 K (1a in C₆H₆; 280 K, in Dioxan: 288 K) relativ zu internem Cyclohexan ($\delta = 27.30$) und umgerechnet auf die δ -Skala. Kursiv: $^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$ in Hz. Numerierung vgl. Abb. 1. Gerät: Bruker CXP 200.

[b] TMEDA (Tetramethylethyldiamin), DME (1,2-Dimethoxyethan), THF (Tetrahydrofuran). [c] Erneute Messung; die Abweichung von unserem früheren Ergebnis [4b] wird auf Änderungen beim Standard (Cyclohexan statt [D₈]THF), beim Solvens (THF statt [D₈]THF) und bei der Konzentration zurückgeführt.

zwischen Kontaktionenpaaren und solvensgetrennten Ionenpaaren^[6] durch Variation von Alkalimetall-Ionen und/oder Lösungsmitteln beeinflußt wird. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die gemittelte chemische Verschiebung δ^{uv} nicht konstant. Der Einfluß der Ladungsdelokalisierung im π -System auf $\delta(^{13}\text{C})$ wird folglich durch andere Effekte wie Aggregation, Beteiligung des σ -Gerüsts und geometrische Änderungen in 1 verwischt.

Abkühlen einer gesättigten Lösung von 1a in TMEDA ergab gelbe Kristalle von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium-TMEDA 1c, die für eine Röntgen-Strukturanalyse^[7] geeignet waren. 1c ist ein Monomer mit einer kristallographischen Symmetrie (C_1), die niedriger ist als für 1a allein (C_s) erwartet, weil N1-N2 nicht parallel zu C1-C5 ist. Lithium nimmt eine fast zentrale Lage unter dem Siebenring ein, so daß nicht nur der Allyl-, sondern auch der Olefin Teil des Carbanions an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt ist. Li-C6 und Li-C7 sind sogar kürzer als Li-C2 und Li-C4. Auf diese Weise wird die Koordinationszahl sieben erreicht, die für solvatisiertes Lithium, gebunden an einen reinen Kohlenwasserstoff, selten beobachtet wird^[8]. Entsprechend der C_1 -Symmetrie befindet sich Lithium in 1c unsymmetrisch unter dem Allylteil; das bestätigt NMR-Befunde an Allyllithium^[9]. Li-C3 ist der einzige „normale“ Lithium-Kohlenstoff-Abstand; die anderen sind viel länger als in den meisten Organolithiumverbindungen^[8]. In 1,3-Diphenylallyllithium^[10] werden ähnliche Li-C-Abstände für die äußeren Allyl-C-Atome gefunden, während das innere ca. 0.013 Å weiter vom Lithium entfernt ist als in 1c.

Ein noch kürzerer Li-C3-Kontakt ist bei einem unverzerrten Carbanion zu erwarten. Die Allyl-Ebene ist jedoch relativ zur Ebene C1-C2-C4-C5 3.9° in Richtung C8 abgewinkelt. Diese Verzerrung ist der erste experimentelle Nachweis, daß die inneren Substituenten einer Allyllithiumverbindung vom Metall weggebogen sind, so wie es für die inneren H-Atome der Stammverbindung C₃H₅Li vorausgesagt wurde^[11]. Auch mit dem Tricarbonyl(bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyl)eisen-Kation^[12] besteht eine Ähnlichkeit, während das π -System in Cyclopentadienyllithium (silyliert im Fünfring) eben ist^[13].

Im Hinblick auf die Kontroverse um die Homoaromatizität in 1 sind die Ergebnisse besonders aufschlußreich.

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. G. Müller, Dipl.-Chem. N. Hertkorn, Dipl.-Chem. G. Reber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF gefördert.