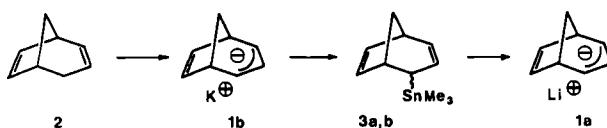


- [11] L. J. Altman, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wannerström, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8264.
 [12] Die an diesen Bindungen beteiligten Atome zeigen besonders große anisotrope Schwingungsparameter, die auf eine beträchtliche Schwingung des Phenanthren-Gerüsts um eine Achse senkrecht 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.

Wir bezeichnen die Ebenen C1-C2-C4-C5, C1-C5-C6-C7 und C1-C5-C8 mit A, B bzw. C; für die Interplanarwinkel A/B, A/C und B/C werden 103.2, 119.2 bzw. 137.6° gefunden. Während Winkel von etwa 120° wie für A/C erwartet werden^[14], sieht es so aus, als ob sich C6/7 zum Allylsystem bewegt, damit den Winkel B/C vergrößert und den Winkel A/B verkleinert. Dementsprechend sind C2 und C7 bzw. C4 und C6 nur 2.371 bzw. 2.370 Å getrennt. Es ist gefordert worden, daß die Annäherung von Olefin- und Allylteil entscheidend für die Wechselwirkung in **1** ist^[2c]. Bei Verwendung einer MNDO-optimierten Geometrie mit C2-C7=C4-C6=2.480 Å als Basis für ab-initio-Rechnungen zu **1** konnte keine homoaromatische Stabilisierung gefunden werden^[2a,b,15]. Im Gegensatz dazu vermuten Brown et al.^[2c], daß eine wesentliche homokonjugative Delokalisierung für die Ladungsübertragung in **1** maßgeblich ist. Das folgt aus der Orbitalanalyse in der

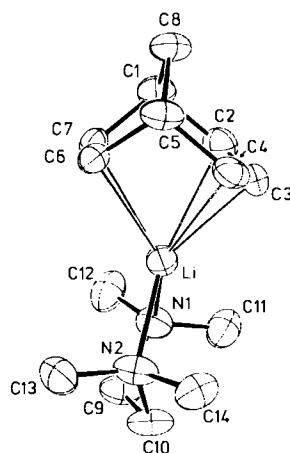


Abb. 1. Struktur von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium · TMEDA **1c** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]: C1-C2 1.520(4), C4-C5 1.517(5), C2-C3 1.394(5), C3-C4 1.384(4), C5-C6 1.508(5), C1-C7 1.512(4), C6-C7 1.354(4), C1-C8 1.542(4), C5-C8 1.538(4), Li-C2 2.515(6), Li-C4 2.440(6), Li-C3 2.194(6), Li-C6 2.399(5), Li-C7 2.429(6).

Gleichgewichtsgeometrie von **1** mit ebenfalls 2.48 Å für C2-C7 und C4-C6. Wir finden, daß dieser Abstand in **1c** noch 0.11 Å kürzer ist. Solch eine Verkürzung wird in **1** bei cyclischer Konjugation erwartet^[2b]. Allerdings wird die Verkürzung durch den Interplanarwinkel A/Allyl von 3.9° teilweise kompensiert. Was einen weiteren „Lithium-Effekt“ auf die Geometrie von **1** angeht, so müssen theoretische Arbeiten unter Berücksichtigung des Metalls abgewartet werden^[16]. Viele Röntgen-Strukturanalysen^[8] legen nahe, daß sich Lithium eher dem Zwang von Liganden anpaßt (vgl. die langen Abstände Li-C2/4/6/7 in **1c**) als umgekehrt.

Eingegangen am 28. Januar 1986 [Z. 1644]

- [1] a) J. M. Brown, *Chem. Commun.* 1967, 638; b) S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai, J. M. Nickolson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3656.
- [2] a) J. B. Grutzner, W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1372; b) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 1375; c) J. M. Brown, R. J. Elliot, W. G. Richards, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 485.
- [3] W. N. Washburn, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4287.
- [4] a) M. Christl, H. Leininger, D. Brückner, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4843; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3274.
- [5] a) F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 407; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, noch unveröffentlicht.
- [6] a) D. H. O'Brien, C. R. Russell, A. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7427; b) U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 9 (1977) 593; c) J. van der Gies-

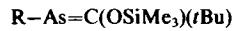
sen, C. Gooijer, C. Maclean, N. H. Velthorst, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 33.

- [7] **1c**: P_{21}/n , $a = 8.437(2)$, $b = 10.006(2)$, $c = 17.648(4)$ Å, $\beta = 104.08(2)$ °, $V = 1445.1$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.049$ g/cm³ für $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.6$ cm⁻¹, 2264 unabhängige Reflexe, 1858 „beobachtet“ mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $(\sin\vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572 + h, \pm k, \pm l$, Mo_{Kα}, Graphit-Monochromator, $T = -40^\circ\text{C}$, Syntex P2₁). Direkte Methoden (SHELX76). $R = 0.071$, $R_w = 0.068$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 174 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, Methyl als starre Gruppen, fehlgeordnete TMEDA-Methylen-C-Atome in zwei Alternativen 75/25, SHELX76). $\Delta\rho_{\text{in}}$ (max/min) = 0.28/-0.22 e/Å³. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51880, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [9] a) M. Schlosser, M. Strähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; b) M. Strähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277.
- [10] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104.
- [11] a) T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344, zit. Lit.; b) G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 31.
- [12] T. N. Margulis, L. Schiff, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3269.
- [13] a) P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994; b) M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 271; c) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1959.
- [14] Für den entsprechenden Winkel in Norbornadien wurden ca. 115° gefunden: K. Raghavachari, R. C. Haddon, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3110, zit. Lit.
- [15] Der C-C-Abstand wird in [2a] nicht explizit gegeben; er sollte ähnlich dem in [2b] sein.
- [16] Nach Einreichen dieser Zuschrift informierte uns Prof. Schleyer, daß er MNDO-Rechnungen an **1a** durchgeführt hat.

Synthese und Struktur der ersten Arsaaalkenylkomplexe mit FeAs-Einfachbindung**

Von Lothar Weber*, Georg Meine und Roland Boese

Die Chemie von Phosphaalkenen wird seit etwa 10 Jahren intensiv bearbeitet^[1]. Solche Verbindungen sind nicht nur aus bindungstheoretischer und präparativer Sicht interessant, sondern zeigen darüber hinaus eine vielseitige Koordinationschemie^[2]. Demgegenüber sind bisher nur wenige Arsaaalkene bekannt. Verbindungen des Typs **1** wurden von Becker et al. aus Disilylarsanen und Pivaloylchlorid hergestellt^[3]. Weiter wurden Synthese und spektroskopische Eigenschaften der substituierten α -Arsa-styrole **2**^[4], **3**^[5] und **4**^[6] mitgeteilt, jedoch keine Röntgen-Strukturdaten. Koordinationsverbindungen von Arsaaalkenen sind mit Ausnahme des Rhodiumkomplexes **5** bisher unbekannt^[7].



1



2

3



4



5

Wir berichten nun über die ersten Arsaaalkenylkomplexe **9**, die auch als Übergangsmetall-substituierte Arsaaalkene

[*] Prof. Dr. L. Weber, G. Meine, Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

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