

Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] (mittlere Standardabweichung 0.003 Å): Ni-B4(6) 2.198, 2.204; Ni-C2(3) 2.227, 2.240; Ni-C5 2.150; B1-B4(6) 1.802, 1.808; B1-C2(3) 1.711, 1.708; B1-C5 1.679; B4(6)-C3(2) 1.559, 1.551; B4(6)-C5 1.555, 1.566; C2-C3 1.484.

als Triplettmolekül vor. Die Ergebnisse beweisen, daß das *nido*-2,3,5-Tricarbahexaborat  $C_3B_3R_5H^{\ominus}$  und das Cyclopentadienid-Ion isolobal sind.

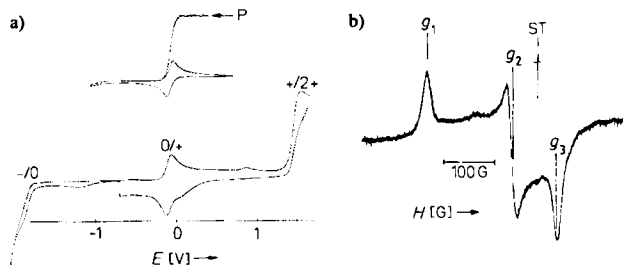


Abb. 2. a) Cyclovoltammogramme von **4a** in  $CH_2Cl_2/(C_4H_9)_4N^+PF_6^-$  an Pt-Drahtelektroden gegen die gesättigte Kalomelektrode (SCE); unten: Bereich +1.7 bis -2.0 V,  $v=200$  mV/s; oben: Bereich +0.9 bis -1.1 V,  $v=200$  mV/s; zusätzlich: P=Polarogramm an rotierender Scheibenelektrode (RDE) aus Platin.  $E(0, +) = -0.11$  V (reversibel),  $E_p(+/-2+) = 1.5$  V (irreversibel),  $E_p(-, 0) = -2.0$  V (irreversibel) [9]. b) X-Band-ESR-Spektrum von **4a**•• (in geschlossener ESR-Zelle mit  $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$  erzeugt) in  $CH_2Cl_2$  bei  $T = -160^\circ C$ , Standard (ST):  $Li^{\bullet}TCNQ^{\bullet\bullet}$ ,  $g_{ST} = 2.0025$ ,  $g_1 = 2.14$ ,  $g_2 = 2.03$ ,  $g_3 = 1.98$ ; bei Raumtemperatur ist (g) nicht bestimmbar [10].

### Arbeitsvorschrift

Zu 0.9 g (6.1 mmol) **3a** in 40 mL Toluol werden bei  $-50^\circ C$  4 mL einer Lösung von Tris(ethen)nickel in Toluol (2.0 mmol  $[Ni(C_2H_4)_3]$ ; Titer durch Reaktion mit  $P(OC_2H_5)_3$  und 1,5-Cyclooctadien bestimmt) gegeben. Man läßt in 30 min unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Bei  $45^\circ C/10^{-2}$  Torr sublimiert hellgrünes **4a**, das in dünnen Schichten farblos ist (75 mg, 0.19 mmol, 12.5%). MS:  $m/z$  403 ( $M^{\oplus}$ , 100%), korrekte Isotopenverteilung, kaum Fragmentierung. Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 22. Juli,  
ergänzte Fassung am 1. September 1986 [Z 1868]

- [1] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 965.
- [2] W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [3] T. Kuhlmann, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.

- [4] a) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565; b) R. M. Atkins, R. Mackenzie, P. L. Timms, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 764.
- [5] a) W. Herter, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1984; b) die der postulierten oxidativen Addition von **3a** an das  $(C_2H_4)_2Ni$ -Fragment entsprechende Reaktion mit  $[(C_5H_5)_2Co(C_2H_4)_2]$  führt zu labilen Cyclopentadienyl(2,3-dihydro-1,3-diborolyl)hydridocobalt-Komplexen: K. Stumpf, W. Siebert, R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht.
- [6] **4a**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.074(1)$ ,  $b = 13.056(2)$ ,  $c = 10.166(2)$  Å,  $\beta = 95.23(1)^\circ$ ,  $V = 1199.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $R = 0.048$  für 2812 beobachtete Reflexe (Stoe-Winkelrefraktometer,  $MoK\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52080, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] P. Seiler, J. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 2255.
- [8] R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1187.
- [9] Daten für Nickelocen unter vergleichbaren Bedingungen: J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1882.
- [10] Vor allem wegen der Jahn-Teller-Aktivität des Nickelocen-Kations unterscheiden sich die ESR-Parameter beider Teilchen: M. V. Rajasekharan, R. Bucher, E. Deiss, L. Zoller, A. K. Salzer, E. Moser, J. Weber, J. H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7516.
- [11] U. Zenneck, L. Vasquez, unveröffentlicht.
- [12] H. P. Fritz, K.-E. Schwarzhaus, *J. Organomet. Chem.* 1 (1963/64) 208; P. Prins, J. D. van Voorst, C. J. Schinkel, *Chem. Phys. Lett.* 1 (1967) 54.

## 2-Lithio-1-phenylpyrrol: Röntgen-Strukturanalyse und $^6Li$ - $^1H$ -2D-heteronucleare Overhauser-NMR-Spektroskopie (2D-HOESY)\*\*

Von Walter Bauer, Gerhard Müller, Rafael Pi und Paul von Ragué Schleyer\*

Monolithiierte organische Verbindungen lassen sich häufig weiter zu synthetisch nützlichen Dilithiumverbindungen umsetzen<sup>[1]</sup>. Der erste Lithium-Substituent beeinflusst dabei oft die Orientierung bei der Zweitmetallierung<sup>[2]</sup>. Beispiele aus unserer Arbeitsgruppe für regioselektive Dilithierungen sind 2,2'-Dilithiobiphenyl<sup>[3]</sup>, 1,8-Dilithionaphthalin<sup>[4]</sup> und  $\alpha,\alpha'$ -Dilithio- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-o-xylo<sup>[5]</sup>. MNDO-Rechnungen zufolge gibt es Wechselwirkungen zwischen Li und den betreffenden kinetisch aktivierten H-Atomen: die LUMO-Koeffizienten sind an diesen Atomen am größten, die zugehörigen C-H-Bindungen sind am längsten<sup>[4]</sup>. An 2-Lithio-1-phenylpyrrol **1**<sup>[6]</sup> konnten wir nun zeigen, daß sich die Position der zweiten Lithierung durch Röntgen-Strukturanalyse und NMR-spektroskopische Untersuchung der Monolithiumverbindung voraussagen läßt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **1**<sup>[7]</sup> ergibt ein Dimer  $(1 \cdot TMEDA)_2$  (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin) mit zentralem C2-Li-C2'-Li'-Vierring und kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 1), ähnlich wie bei Phenyllithium-TMEDA<sup>[8]</sup>. Die beiden Pyrrolringe sind annähernd orthogonal zum  $C_2Li_2$ -Ring und *cis*-ständig<sup>[9]</sup>. Mit den Phenylringen bilden sie Winkel von  $26.1^\circ$ . Der  $C_2Li_2$ -Vierring ist nicht planar (Winkel zwischen den Ebenen  $Li, Li', C2$  und  $Li, Li', C2'$   $157.7^\circ$ ).

Falls der Lithium-Substituent in **1** bei der Zweitmetallierung steuernd wirkt, sollte dies durch einen kurzen Abstand zwischen Li-Atom und dem zu ersetzenden H-Atom

\* Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. W. Bauer, Dr. R. Pi  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (R. P.) gefördert.

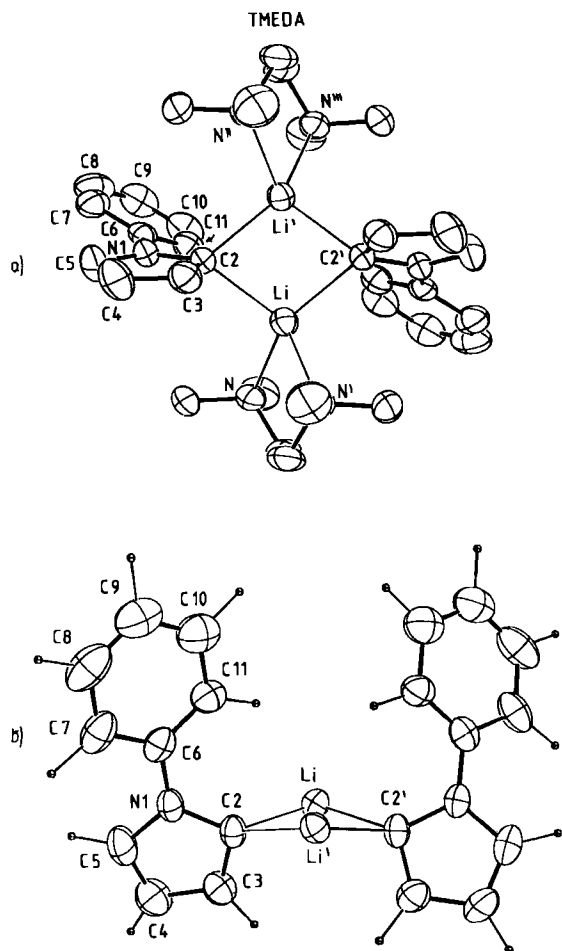


Abb. 1. Struktur von  $(1\text{-TMEDA})_2$  im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). a) Ansicht entlang der kristallographischen  $C_2$ -Achse (ohne H-Atome). b) Um ca.  $90^\circ$  gedreht (ohne TMEDA-Liganden). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Li-Li' 2.691(9), Li-C2 2.191(5), Li-C2' 2.184(5), Li-N 2.304(5), Li-N' 2.199(5), Li-H3 2.88(6), Li-H3' 3.48(6), Li-H11 2.82(6), Li-H11' 3.03(6); C2-Li-C2' 101.4(3), Li-C2-Li' 75.9(2). Alle anderen Li-H-Abstände sind größer als 3.0 Å, die kleinsten sind die zu den Me-Gruppen (3.0–4.2 Å).

angedeutet werden. Abbildung 1 zeigt neben dem zu erwartenden kurzen Abstand Li-H3 (Mittelwert 3.2 Å) auch einen auffallend kleinen Abstand Li-H11 (Mittelwert 2.9 Å). Die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen an  $1^{[10]}$  stimmen gut mit der Kristallstruktur überein.

Durch eine neue NMR-Technik ist es nun gelungen, die Aktivierung eines H-Atoms durch das erste Li-Atom auch in Lösung nachzuweisen. Mit der zweidimensionalen heteronuclearen Overhauser-NMR-Spektroskopie (2D-HOESY) lassen sich räumliche Nachbarschaften zwischen Heterokernen, z. B.  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$ , ermitteln $^{[11]}$ . Wir wendeten jetzt erstmals diese Pulssequenz auf die Detektion von kleinen  $^6\text{Li}$ -H-Abständen in einem Molekül mit natürlicher Isotopenverteilung an $^{[12,13]}$ . Abbildung 2 zeigt das an 1 durchgeführte  $^6\text{Li}$ -H-2D-HOESY-Experiment in deuteriertem Tetrahydrofuran ( $\text{D}_8\text{THF}$ ) $^{[14]}$ . Kurze Li-H-Abstände ( $< \text{ca. } 3.5 \text{ Å}$ ) werden durch Kreuzsignale („cross peaks“) angezeigt. Der bereits im Kristall und durch MNDO-Rechnung gefundene kleine Li-H11-Abstand in 1 wird somit auch in Lösung beobachtet. In Übereinstimmung damit, daß im Kristall der Abstand Li-H11 kleiner ist als der Abstand Li-H3, ist der cross peak zwischen Li und H11 intensiver als der zwischen Li und H3. Ein weiterer cross peak findet sich, wie ebenfalls aus den Kristall-

strukturdaten zu erwarten war (Abb. 1), zwischen Li und den Methyl-H der TMEDA-Liganden, während die Methylen-H weiter entfernt sind. Die Annahme einer annähernd gleichen Geometrie von 1 im Kristall und in Lösung wird somit durch das  $^6\text{Li}$ -H-2D-HOESY-Experiment untermauert.

Wie wir inzwischen wiederholt festgestellt haben, ist die räumliche Nähe eines Li-Atoms zu einem H-Atom mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung des NMR-Signals dieses Protons korreliert (Abb. 2). Die  $^6\text{Li}$ -H-2D-HOESY-Methode erweist sich somit als wertvolle Hilfe bei der Strukturermittlung von Organolithiumverbindungen. Ein zweites Lithiumatom kann in 1 durch Umsetzung mit  $n\text{BuLi}$  eingeführt werden. Im Produkt der Zweitmetallierung, das ebenfalls kristallin erhalten werden konnte, ist tatsächlich H11 durch Li substituiert $^{[15]}$ .

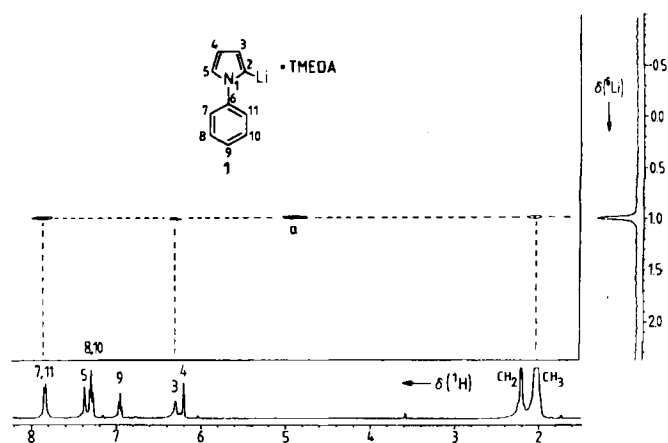


Abb. 2.  $^6\text{Li}$ -H-2D-HOESY-Spektrum von 1-TMEDA in  $\text{D}_8\text{THF}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ , natürliche Isotopenhäufigkeit, Konturdarstellung; rechts: eindimensionales  $^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum; unten: eindimensionales  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum; Mischzeit [1] 1.5 s; a = axiales Kreuzsignal bei  $f_1 = 0$ .

### Arbeitsvorschrift

1: Zu einer Lösung von *N*-Phenylpyrrol (916 mg, 6.4 mmol) in 25 mL Hexan werden unter Stickstoff TMEDA (1 mL, 6.6 mmol, getrocknet über  $\text{CaH}_2$ ) und eine *n*-Butyllithium-Hexanlösung (6.4 mmol) gegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird die blaßgelbe Lösung 2 Tage bei  $-26^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die entstandenen weißen Kristalle werden abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 30. Juli,  
veränderte Fassung am 29. September 1986 [Z 1881]

- [1] J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 43f.
- [2] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355.
- [3] U. Schubert, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1184; W. Neugebauer, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 107.
- [4] W. Neugebauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3283.
- [5] G. Boche, G. Decher, H. Elzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1493.
- [6] D. A. Shirley, B. H. Gross, P. A. Roussel, *J. Org. Chem.* 20 (1954) 225; H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React. (NY)* 26 (1979) 1.
- [7]  $(1\text{-TMEDA})_2$ : monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 20.965(4)$ ,  $b = 9.298(1)$ ,  $c = 17.668(3)$  Å,  $\beta = 107.37(1)^\circ$ ,  $V = 3287.0 \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.072 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ ,  $T = -40^\circ\text{C}$ ,  $F(000) = 1152$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ . 2523 gemessene Reflexe, davon 2290 unabhängig und 1804 beobachtet mit  $I \geq 1.0\sigma(I)$  ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.550$ ,  $+h$ ,  $+k$ ,  $\pm l$ ,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ , Syntex P2<sub>1</sub>). Lösung durch direkte Methoden, die alle Nicht-H-Atome (einschließlich Li) ergaben (SHELXS-86), H-Atome durch Differenz-Synthesen.  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.051$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop, H konstant mit  $U_{\text{iso}} = 0.08 \text{ Å}^2$ , 181 Parameter, SHELX-76).  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.46 \text{ e/Å}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggen-

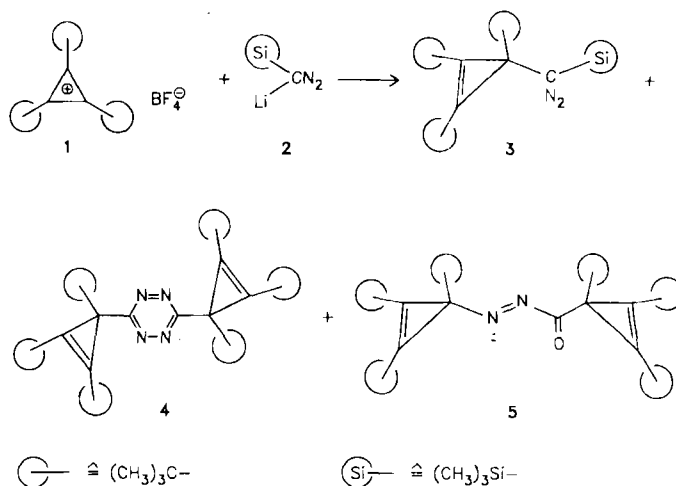
- stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52028, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3157; vgl. Besprechung von Organolithiumstrukturen: W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [9] Die unerwartete und im Vergleich zur höher symmetrischen *anti*-Anordnung ungünstigere *syn*-Geometrie könnte ihre Ursache in einem Dimer-Tetramer-Gleichgewicht haben (D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *ibid.* 64 (1981) 2617). Die Geometrie von **1** im Kristall würde somit einem „halbierten“ Li-Tetraeder entsprechen.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907; Lithium-Parametrisierung: W. Thiel, T. Clark, *QCPE-Programm*, Nr. 438.
- [11] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6533.
- [12] Natürliche Häufigkeit von  $^6\text{Li}$  7.4%, Vorteil gegenüber  $^7\text{Li}$  (92.6%): ein sehr kleines Quadrupolmoment, lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1$ ); dies erst ermöglicht die Anwendung der HOESY-Pulssequenz.
- [13] Alle NMR-Spektren wurden an einem JEOL-JNM-GX400-Spektrometer aufgenommen ( $^1\text{H}$ : 400 MHz). Spektroskopische Daten von **1**: TMEDA ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ,  $\delta_{\text{TMS}}=0$ , gelöste Kristalle):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\alpha\text{-H}$  von  $[\text{D}_6]\text{THF}$  als Referenz:  $\delta=3.58$ ;  $J$  [Hz]: 7.84 (d, 6.8, 2H; H7, 11), 7.37 (s, 1H; H5), 7.29 (dd, 6.8, 6.8, 2H; H8, 10), 6.95 (t, 6.8, 1H; H9), 6.29 (s, 1H; H3), 6.20 (s, 1H; H4), 2.20 (s, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.01 (s, 12H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\alpha\text{-C}$  von  $[\text{D}_6]\text{THF}$  als Referenz:  $\delta=67.4$ ): 175.2 (C2), 148.1 (C6), 129.1 (C8, 10), 122.7 (C3), 122.1 (C9), 120.3 (C7, 11), 118.4 (C5), 111.2 (C4), 58.3 ( $\text{CH}_2$ ), 46.3 ( $\text{CH}_3$ );  $^6\text{Li}$ -NMR (1M LiBr in THF/ $[\text{D}_6]\text{THF}$  als Referenz,  $-70^\circ\text{C}$ ,  $\delta=0$ ): 1.00 (s,  $\Delta_{1/2}=2$  Hz);  $^6\text{Li}$ - $^1\text{H}$ -HOESY: Sequenz [11]:  $90^\circ(^1\text{H})\text{-}t_1/2\text{-}180^\circ(^6\text{Li})\text{-}t_1/2\text{-}90^\circ(^1\text{H})$ -Mischzeit:  $90^\circ(^6\text{Li})\text{-}t_2/{}^1\text{H}$ -BB-Entkopplung-Wartezeit: 10mm-Multikernsonde, 5mm-Probenröhrchen; Datenmatrix 128 ( $t_1$ )  $\times$  512 ( $t_2$ ) Punkte; 42 Inkremente in  $t_1$  mit 32 Pulsen pro Inkrement; Mischzeit 1.5 s, Wartezeit 7.0 s; Dauer eines  $90^\circ$ -Pulses:  $^6\text{Li}$  33  $\mu\text{s}$ ,  $^1\text{H}$  87  $\mu\text{s}$ . Exponentielles Filter in  $t_2$  ( $BF=0.8$  Hz), Gauss-Filter in  $t_1$  ( $GF=100$  Hz,  $BF=-90$  Hz).
- [14] Frühere Beobachtungen von  $^6\text{Li}$ / $^1\text{H}$ -Kern-Overhauser-Effekten: F. W. Wehrli, *Org. Magn. Reson.* 11 (1978) 106.
- [15] G. W. H. Cheeseman, S. G. Greenberg, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 139.

## Tandem-Karussell-Umlagerung eines protonierten Dicyclopropenylketons\*\*

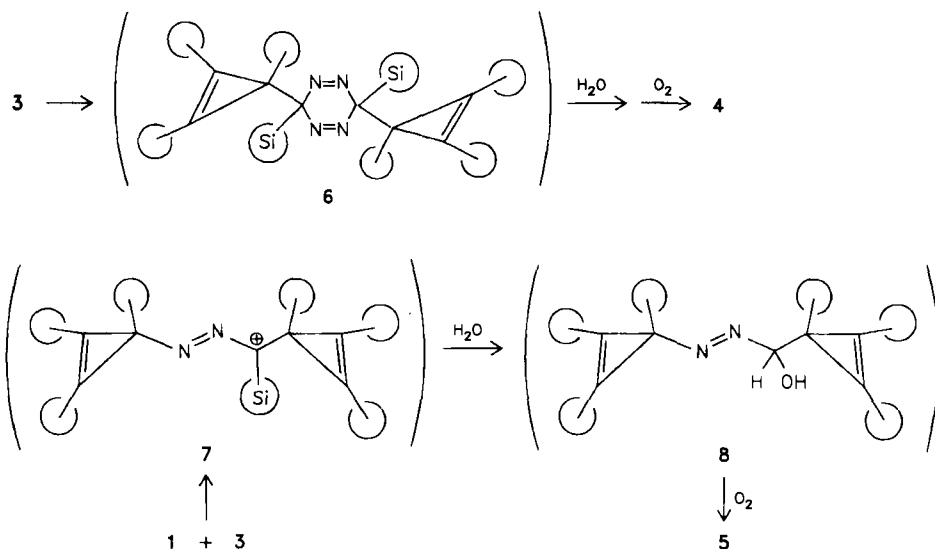
Von Günther Maier\*, Ines Bauer, Dieter Born und Hans-Otto Kalinowski

*Tert*-butyl(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)keton erfährt bei Protonierung eine Ringerweiterung zum entsprechenden

Hydroxy-Homocyclopropenylum-Ion<sup>[1]</sup>, das bereits bei Raumtemperatur eine Karussell-Umlagerung eingeht<sup>[2]</sup>. Das zugehörige Cyclopropenylcarbinyl-Kation beschreibt den Übergangszustand dieses Prozesses. Fehlt im Ausgangsketon die *tert*-Butylgruppe am aliphatischen C-Atom des Dreirings, dann entspricht das mit Säure primär entstehende Cyclopropenylcarbinyl-System einem Energieminimum und kann daher direkt beobachtet werden<sup>[3]</sup>. Wie verhält sich nun ein Dicyclopropenylketon unter ähnlichen Bedingungen? Um diese Frage beantworten zu können, haben wir Bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropenyl)keton **13**, unseres Wissens das erste Dicyclopropenylketon, synthetisiert und sein Verhalten bei der Protonierung NMR-spektroskopisch untersucht.



Der Weg zu **13** ist gespickt mit Besonderheiten: a) **1** reagiert mit lithiiertem Trimethylsilyldiazomethan **2** zum Cyclopropenyldiazomethan **3** (26%)<sup>[4]</sup>, Tetrazin **4** (neben wenig 1,4-Dihydro-Derivat von **4**) und Acylidimid **5**. Die



[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. I. Bauer, cand. chem. D. Born, Dr. H.-O. Kalinowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Kleine Ringe, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 60. Mitteilung: [3].

Dimerisierung von **3**, die letztlich zu **4** führt, ist ungewöhnlich<sup>[5]</sup>: Zunächst entsteht wahrscheinlich das Zwischenprodukt **6**, das über Hydrolyse und anschließende Dehydrierung an Luft das Heteroaren **4** liefert. Die Bildung von **5** ist noch überraschender: Als erster Schritt ist der Angriff des endständigen N-Atoms von **3** auf das Kat-