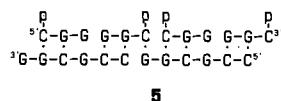


von der Kinetik der Pyrophosphatverknüpfung (k^*) als auch vom Stabilitätsunterschied zwischen dem jeweiligen reaktionsbeteiligten Komplex **1:2b:3a** und dem Matrizen duplex **3a:3a** ($K_1, K_{2b}^{-1/2}$) abhängig. Die Stabilität der Komplexe **1:2b:3a** wird durch die Anzahl der C/G-Basenpaare bestimmt, so daß eine optimale Stabilität nur im Komplex **1f:2b:3a** erreicht wird. In allen übrigen Komplexen treten zwangsläufig destabilisierende „Mismatch“-Paare auf, wobei G/G-Mismatch-Paare im allgemeinen eine geringere Destabilisierung bewirken als C/C-Mismatch-Paare^[7]. Mismatch-Paare in der Nähe des Reaktionszentrums sollten die Kinetik der 3'-5'-Pyrophosphatverknüpfung stärker beeinflussen als weiter entfernte. So reagiert z. B. das Trimer **1g**, dessen Komplex **1g:2b:3a** ein endständiges G/G-Mismatch-



Paar aufweist, schneller als das sequenzisomere Trimer **1h**, dessen Komplex **1h:2b:3a** ein näher am Reaktionszentrum gelegenes G/G-Mismatch-Paar enthält. Überraschenderweise zeigt aber **1e**, das in einem analogen Komplex drei Mismatch-Paare aufwies, ein mit **1g** vergleichbares Reaktionsverhalten. Eine mögliche Erklärung wäre die Beteiligung eines „verketteten“ Komplexes vom Typ **5**, in dem wie in **1g:2b:3a** ein entfernt liegendes G/G-Mismatch-Paar formuliert werden kann.



Aus thermodynamischen Daten von vergleichbaren Oligonucleotiden^[9] läßt sich abschätzen, daß das Trimerenpaar aus **1f** und **2b** unter den Reaktionsbedingungen anteilig als doppelsträngiger Komplex existieren kann. Das Reaktionsverhalten eines doppelsträngigen Komplexes sollte sich bei der Aktivierung, Hydrolyse und Pyrophosphatsynthese vom Reaktionsverhalten einzelsträngiger Trimere unterscheiden. Wir sehen darin die Ursache, daß in den Reaktionen mit **1f** matrizenunabhängig (vgl. *b*) sowohl das 3'-5'-verknüpfte Pyrophosphat **3f** als auch das 5'-5'-verknüpfte **4** mit größter Geschwindigkeit gebildet werden.

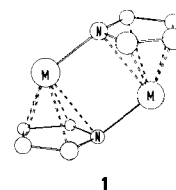
Die beschriebenen Ergebnisse liefern Evidenz, daß chemische Selbstreplikation auch bei Modellsystemen, in denen Oligonucleotide mit 3'-5'-Pyrophosphatbindungen synthetisiert werden, möglich sein sollte. Oligonucleotide mit Pyrophosphat-Rückgrat werden zunehmend als präbiotisch relevante „Informationsmoleküle“ diskutiert; ihre Matrizenwirkung bei nichtenzymatischen Oligomerisationen wurde jüngst beschrieben^[10]. Weiterführende Untersuchungen zur Sequenzabhängigkeit müssen zeigen, inwieweit Selektionswerte selbstreplizierender Moleküle aus thermodynamisch und kinetisch bedingten Selektivitäten bei der Synthese alternativer Sequenzen zu verstehen sind. Hierüber könnte geklärt werden, ob in der Spätphase der chemischen Evolution eine Selbstkonstituierung^[11] von sequentieller Information in Betracht gezogen werden muß.

- [1] G. F. Joyce, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 7 (1987) 41–51.
- [2] G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* 98 (1986) 932–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 932–935.
- [3] W. S. Zielinski, L. E. Orgel, *Nature (London)* 327 (1987) 346–347.
- [4] Die Verwendung einer MTM-Schutzgruppe anstelle der ursprünglich benutzten Methylgruppe hatte neben logistischen Vorteilen bei der Synthese der Trimere den Effekt, daß die HPLC-kinetischen Messungen genauer wurden. So reagiert **1f** mit dem 5'-Hydroxytrimer **2a** zu einem Hexamer, das sich von der eingesetzten Matrize **3a** nur durch die Schutzgruppe am 5'-Strangende unterscheidet, jedoch chromatographisch von **3a** getrennt werden kann. Hierdurch erübrigt sich bei der Verfolgung der Reaktion die sonst erforderliche Differenzbildung von HPLC-Integralen.
- [5] Gleichung (1) soll als „Quadratwurzelgesetz“ bezeichnet werden. Hierin bedeutet c' die Konzentration des entstandenen Hexamers (hier **3f**), c die Konzentration der hinzugegebenen Matrize (hier **3a**), a eine empirische Konstante für die matrizenabhängige Synthese von **3f** und b die Geschwindigkeit der matrizenunabhängigen Synthese von **3f**. Die Konstanten a und b entsprechen den Größen k_a und k_b in [2], K_a und K_b in [1] sowie α und β in [3].
- [6] N. G. Dolinnaya, N. I. Sokolova, O. I. Gryaznova, Z. A. Shabarova, *Nucleic Acids Res.* 16 (1988) 3721–3738.
- [7] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry*, Freeman, San Francisco 1980, S. 325, 1183 ff.
- [8] S. M. Freier, D. D. Alberg, D. H. Turner, *Biopolymers* 22 (1983) 1107–1131.
- [9] K. J. Breslauer in H. J. Hinz (Hrsg.): *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, Springer, Berlin 1986; S. M. Freier, A. Sinclair, T. Neilson, D. H. Turner, *J. Mol. Biol.* 185 (1985) 645–647.
- [10] J. Visscher, C. G. Bakker, R. van der Woerd, A. W. Schwartz, *Science (Washington)* 244 (1989) 329–331.
- [11] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5–40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5–39.

N-Caesiocarbazol · pmdta und *N*-Kalioicarbazol · pmdta (pmdta = *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin); Kationengröße und Multihapto-Koordination**

Von Karina Gregory, Matthias Bremer, Paul von Ragué Schleyer*, Peter A. A. Klusener und Lambert Brandsma

In dieser vergleichenden Studie diskutieren wir die Struktur von *N*-Caesiocarbazol · pmdta und *N*-Kalioicarbazol · pmdta im Kristall. Unseres Wissens^[1] sind dies die ersten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen eines Cs-Amids und eines aromatischen K-Amids. Während eine umfangreiche Literatur über Strukturen von Li-Amiden existiert^[2], ist relativ wenig über die Amide der schwereren Alkalimetalle bekannt^[3]. Da wir *N*-Lithiocarbazol · 2THF^[2a] und *N*-Natriocarbazol · 2HMPTA^[3b] bereits röntgenstrukturanalytisch untersucht haben, wählten wir die Cs- und K-Salze als nächste Untersuchungsobjekte. Für *N*-Lithiopyrrol **1**, M = Li, wurden gleichzeitige σ - und π -Wechselwirkungen



[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. K. Gregory, Dr. M. Bremer Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

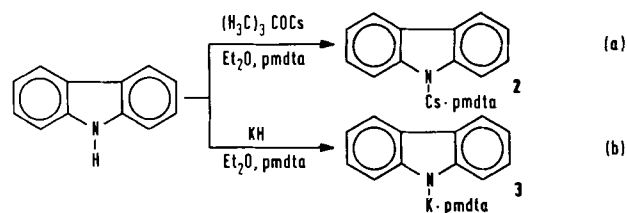
P. A. A. Klusener, Prof. Dr. L. Brandsma Organisch-chemisches Laboratorium, Rijksuniversiteit Utrecht Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Corporation, der Netherlands Science Foundation (SON) und der Chemetall GmbH, Frankfurt a. M., (Caestiumspende) gefördert.

Eingegangen am 7. April 1989 [Z 3280]

vorhergesagt, die in der Festkörperstruktur von *N*-Lithiocarbazol · 2THF jedoch nur teilweise realisiert sind^[2a]. Mit zunehmender Kationengröße sollte die Multihapto-Koordination jedoch an Bedeutung gewinnen. Unser Interesse gilt vor allem der Positionierung der Kationen und ihrer Koordination, da nicht zu erwarten ist, daß sich die Struktur des organischen Anions signifikant ändert.

N-Caesiumcarbazol · pmdta **2** wurde durch Zugabe von Carbazol in Ether zu einer Suspension von Caesium-*tert*-butylalkoholat in Ether/pmdta synthetisiert [Gl. (a)]. Nach einer Woche bei -26°C hatten sich gelbe Einkristalle gebildet. Analog konnten mit Kaliumhydrid^[4] Kristalle von *N*-Kaliumcarbazol · pmdta **3** erhalten werden [Gl. (b)].



Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden bestimmt^[5]. **2** liegt im Festkörper in Form zweier unterschiedlicher dimerer Aggregate vor. Die Numerierung der Atome sowie ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt (nur Cs-C-Abstände $< 3.5 \text{ \AA}$ sind als Bindungen gezeichnet). Die asymmetrische Einheit enthält drei Moleküle **2**, von denen zwei ein Dimer mit C_1 -Symmetrie bilden. Das dritte bildet mit einem Molekül aus einer benachbarten asymmetrischen Einheit ein C_1 -symmetrisches Dimer, das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt. In beiden Dimeren weisen die als Brücken fungierenden chelatisierten Kationen σ -Wechselwirkung mit dem einen und π -Wechselwirkung mit dem anderen Anion auf. (Der Begriff π -Bindung wird hier für die elektrostatische Wechselwirkung der Kationen mit der π -Elektronendichte des Carbazol-Systems verwendet.) Der dreizählige Donor pmdta vervollständigt die Koordinationssphäre der Cs^{\oplus} -Ionen. In dem Dimer mit C_1 -Symmetrie (Abb. 1) sind die Cs^{\oplus} -Ionen jeweils an ein Carbazol-Stickstoffatom σ -gebunden und gleichzeitig an den Fünfring des zweiten Carbazol-Systems π -koordiniert. Die zentrale Einheit, ein planarer, viergliedriger $(\text{MN})_2$ -Ring, wird auch in dimeren Li-Amiden als

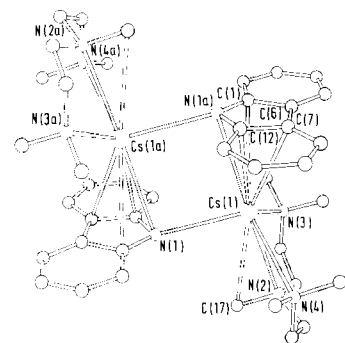


Abb. 1. Struktur des C_1 -symmetrischen Dimers von **2** im Kristall (gezeichnet mit dem Programm XP-SHELXPLUS). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: Cs(1)–N(1) 3.102(6), Cs(1)–N(1a) 3.335(5), Cs(1)–C(1) 3.399(6), Cs(1)–C(6) 3.511(6), Cs(1)–C(7) 3.450(5), Cs(1)–C(12) 3.343(5), Cs(1)–N(2) 3.178(5), Cs(1)–N(3) 3.200(5), Cs(1)–N(4) 3.179(7), Cs(1)–C(17) 3.473(7); Cs(1)–N(1)–Cs(1a) 91.9(2), N(1)–Cs(1)–N(1a) 88.1(2), N(1)–Cs(1)–N(2) 92.9(1).

Strukturmerkmal beobachtet^[2a–g]. Die Cs-C-Abstände, die in Abbildung 1 als Bindungen wiedergegeben sind, liegen im Bereich von 3.3 bis 3.5 \AA , d.h. sie sind kleiner als der Abstand zwischen Cs und dem Schwerpunkt der CH_3 -Gruppe (3.53 \AA), der aus Pulverdaten für Methylcaesium ermittelt wurde^[6]. Die Cs-N- σ - und π -Bindungen sind 3.10 bzw. 3.34 \AA lang. Die CH_3 -Gruppen an den zentralen pmdta-N-Atomen weisen in Richtung der σ -gebundenen Carbazol-Systeme, so daß der Metall-Methylkohlenstoff-Abstand nur 3.47 \AA beträgt. Auch hier verhindern die Methylwasserstoffatome nicht das Auftreten kurzer Metall-Kohlenstoff-Abstände^[1]. Das C_1 -Dimer weist die ideale Kombination gleichzeitiger σ - und π -Wechselwirkungen auf, wie sie ursprünglich für *N*-Lithiopyrrol **1**, $M = \text{Li}$, vorhergesagt wurden^[2a].

Das Dimer von **2** mit C_1 -Symmetrie (Abb. 2) weist trotz gleicher genereller Strukturmerkmale wie das C_1 -Dimer si-

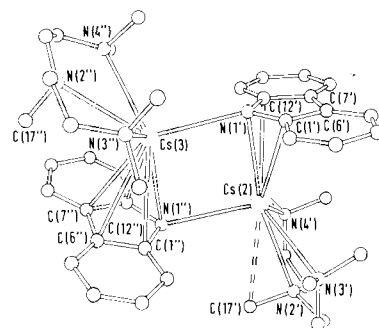


Abb. 2. Struktur des C_1 -symmetrischen Dimers von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: Cs(2)–N(1'') 3.116(5), Cs(2)–N(1') 3.181(5), Cs(2)–C(1') 3.441(5), Cs(2)–C(6') 3.754(6), Cs(2)–C(7') 3.625(6), Cs(2)–C(12') 3.233(6), Cs(2)–N(2'') 3.177(5), Cs(2)–N(3'') 3.191(5), Cs(2)–N(4'') 3.149(4), Cs(2)–C(17') 3.427(7), Cs(3)–N(1') 3.096(5), Cs(3)–N(1'') 3.360(5), Cs(3)–C(1'') 3.396(6), Cs(3)–C(6'') 3.469(5), Cs(3)–C(7'') 3.433(6), Cs(3)–C(12'') 3.337(6), Cs(3)–N(2'') 3.198(4), Cs(3)–N(3'') 3.201(4), Cs(3)–N(4'') 3.152(5), Cs(3)–C(17'') 3.551(7); Cs(2)–N(1')–Cs(3) 92.0(1), Cs(2)–N(1'')–Cs(3) 88.3(1), N(1')–Cs(2)–N(1'') 90.4(1), N(1')–Cs(3)–N(1'') 87.5(1), N(1'')–Cs(2)–N(2'') 101.3(1), N(1'')–Cs(3)–N(2'') 136.2(1).

gnifikante Unterschiede auf. Seine Verzerrung wird deutlich durch den Verdrehungswinkel (20.6°) der beiden Carbazol-Einheiten. Folglich ist der zentrale $(\text{CsN})_2$ -Ring nicht mehr planar. Nur Cs(3) ist zentral über dem Fünfring des Carbazol-Anions koordiniert, während Cs(2) weniger π -Wechselwirkungen mit dem zweiten Anion aufweist. Die π -Bindungen Cs(2)–N(1') und Cs(2)–C(12') (3.18 bzw. 3.23 \AA) sind viel kürzer als die entsprechenden Bindungen im C_1 -Dimer, und die Cs(2)–N(1'')- π -Bindung ist fast genauso lang wie die Cs(2)–N(1'')- σ -Bindung (3.12 \AA). Auch in diesem Dimer wird ein zusätzlicher kurzer Cs-C-Abstand beobachtet (3.43 \AA zwischen Cs(2) und C(17')). Im pmdta-Liganden von Cs(3) dagegen ist die zentrale CH_3 -Gruppe nach außen gerichtet, weswegen der Cs(3)–C(17'')-Abstand 3.55 \AA beträgt. Cs(3) weist zu allen vier Kohlenstoffatomen des Carbazol-Fünfrings π -Bindungen kürzer als 3.5 \AA auf.

3, das Kalium-Analogon von **2**, kristallisiert als C_1 -Dimer und stellt den strukturellen Übergang zwischen dem Lithium- und dem Caesium-Derivat dar (Abb. 3). Das Dimer von **3** zeigt Ähnlichkeiten mit beiden Dimeren von **2**. Aufgrund des kleineren Ionenradius von K^{\oplus} ist auch seine Koordinationszahl kleiner: Neben der K-N- π -Bindung (K–N(1a) 2.83 \AA) existiert nur noch ein K-C- π -Kontakt von 3.35 \AA , (K–C(12a)). Des weiteren ist das K-Atom zur anderen Seite des Carbazol-Systems verschoben (K–N(1)- σ -Bindung 2.81 \AA), woraus eine schwache K-C- σ -Wechselwirkung

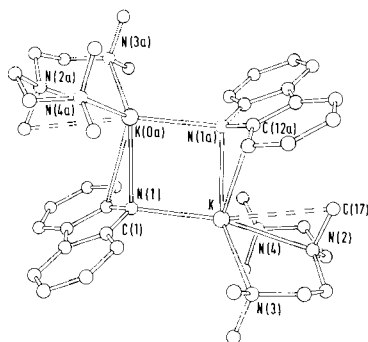
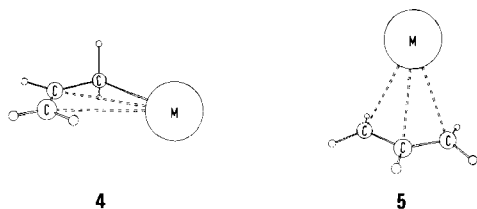


Abb. 3. Struktur des C_1 -symmetrischen Dimers von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: K–N(1) 2.812(3), K–N(1a) 2.827(4), K–C(12a) 3.348(4), K–C(1) 3.469(4), K–N(2) 2.872(4), K–N(3) 2.989(4), K–N(4) 2.860(4), K–C(17) 3.327(5); K–N(1)–K(0a) 93.1(1), N(1)–K–N(1a) 86.9(1), N(1)–K–N(2) 162.8(1).

(K–C(1) 3.47) resultiert. Die Orientierung der pmdta-Liganden stimmt mit der im C_1 -Dimer von **2** an Cs(3) überein und ist daher invers zu der im C_1 -Dimer von **2**. Die Liganden sind stärker in Richtung der π -koordinierten Carbazol-Einheiten geneigt: Der Bindungswinkel N(1)–K–N(2) beträgt 162.8° und der Abstand K–C(17) 3.33 Å; die entsprechenden N–M–N-Winkel in **2** sind 92.9° an Cs(1), 101.3° an Cs(2) und 136.2° an Cs(3).

Ab-initio-Rechnungen^[7] an Methylcaesium und Methylkalium sowie an den klassischen, nicht-überbrückten *syn*-Formen von Allylcaesium und Allylkalium (mit M in der Kohlenstoffebene, **4**) ergaben Cs–C-Bindungslängen von 3.073 bzw. 3.066 Å und K–C-Bindungslängen von 2.754 bzw. 2.750 Å. Für die symmetrisch überbrückte Allylcaesium-Struktur **5**, M = Cs, wurden etwas längere Cs–C-Bindungen berechnet: 3.218 Å für die zum terminalen und 3.210 Å für die zum zentralen Kohlenstoffatom. Diese Werte stimmen



gut mit den Cs–C-Abständen von 3.29 Å in Graphit-Einschlußverbindungen^[8], die aus den Schichtabständen bestimmt wurden, und unseren experimentellen Cs–C- π -Abständen überein, sofern man den erwarteten Solvatationseffekt berücksichtigt. In Organolithium- und -natrium-Verbindungen führt Solvatation zu einer Vergrößerung der Kohlenstoff-Metall-Abstände um circa 0.2 \AA ^[1]; für Cs-Derivate zeichnet sich nun ein ähnlicher Wert ab. Die berechneten Bindungslängen für die überbrückte Allylkalium-Struktur **5**, M = K, sind 2.888 und 2.857 Å. Sie liegen damit im Bereich der kürzesten K–C- π -Abstände in Fluorenylkalium · tmeda im Kristall ($3.04\text{--}3.35 \text{ \AA}$)^[9]. Die etwas längeren K–C-Abstände in **3** (K–C(12a) 3.35 \AA) sind wahrscheinlich auf den dreizähligen Liganden pmdta zurückzuführen, der das K^\oplus -Ion effektiver solvatisiert als der zweizählige Ligand tmeda in der Fluorenylverbindung.

Die Struktur von **2** im Kristall wird maßgeblich durch die hohen Koordinationsansprüche des Kations bestimmt. Das Cs^\oplus -Ion ist im Dimer multihapto-koordiniert durch das Anion, den dreizähligen Liganden pmdta und das Stickstoffatom des zweiten Anions. Drei der vier Cs^\oplus -Ionen sind

formal neunfach koordiniert (mit Cs–C-Abständen kürzer als 3.5 \AA), das vierte hat nur acht Koordinationspartner, wobei jedoch die Abstände kleiner sind. Das kleinere K^\oplus -Ion scheint bereits durch den Donor pmdta und die beiden Carbazol-Stickstoffatome abgesättigt zu sein. Nur ein zusätzlicher K–C- π -Kontakt ist vorhanden, woraus Octakoordination resultiert. Die Strukturen der entsprechenden dimeren Li- und Na-Verbindungen^[2a, 3b] unterscheiden sich deutlich von der Struktur des Cs-Carbazols. Die kleineren Kationen überbrücken die beiden Anionen ebenfalls, jedoch durch σ - und π -Wechselwirkungen nur mit den Stickstoffatomen der Carbazol-Systeme. Multihapto-Bindung, wie sie für Cs^\oplus in **2** beobachtet wird, ist aufgrund der kleineren Ionenradien von Li^\oplus und Na^\oplus nicht möglich. Der strukturelle Kompromiß mit nur einer M–C- π -Bindung ist in der Kalium-Verbindung erreicht.

Experimentelles

Synthese von $(H_3C)_3COCs$: Nach dem Öffnen einer gekühlten ($0^\circ C$) Ampulle Caesium unter Stickstoff wurde das Metall (11.5 g, 86.5 mmol) unter Argon in 300 mL wasserfreiem THF suspendiert und auf $35^\circ C$ erwärmt. *tert*-Butylalkohol (5.5 g, 74 mmol) in 10 mL THF wurde in einer Portion unter heftigem Rühren zugegeben. Das Ende der Reaktion nach 2 h ließ sich am Auftreten einer hellblauen Farbe erkennen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, überschüssiges Metall sorgfältig entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. $(H_3C)_3COCs$ wurde als weißes Pulver erhalten, die letzten Spuren THF wurden bei $40^\circ C$ im Vakuum entfernt. 13.8 g (91 %).

2: $(H_3C)_3COCs$ (1.756 g, 8.5 mmol) wurde unter Argon in wasserfreiem Ether (20 mL) suspendiert und mit pmdta (3.0 mL, 14.0 mmol) versetzt. Zugabe einer Lösung von Carbazol (1.325 g, 7.9 mmol) in Ether (20 mL) ergab eine gelb fluoreszierende Reaktionsmischung, die bei $-26^\circ C$ aufbewahrt wurde. Nach einer Woche hatten sich gelbe Kristalle gebildet. 1.63 g (43.6 %).

3: Die Synthese erfolgte analog zu der von **2** mit Kaliumhydrid [4] (0.431 g, 8.5 mmol). Umkristallisation aus Ether ergab grün-gelbe Plättchen. 1.89 g (63.9 %).

Eingegangen am 28. März,
ergänzte Fassung am 5. Juni 1989 [Z 3259]

- [1] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
 [2] a) R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1533; b) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 148; c) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *ibid.* 1984, 700; d) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1987, 716; e) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302; f) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 285; g) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4719; h) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* 81 (1969) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 378; i) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* 157 (1987) 229.
 [3] a) K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, E. Weiss, unveröffentlicht; b) eine ausführliche Veröffentlichung über die Strukturen der Alkalimetallcarbazole ist in Vorbereitung; c) R. Grüning, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 101; d) D. J. Brauer, H. Bürger, W. Geschwandtner, G. R. Liewald, C. Krüger, *ibid.* 248 (1983) 1; e) A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 517.
 [4] R. Pi, T. Friedl, P. von R. Schleyer, P. Klusener, L. Brandsma, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4299.
 [5] *Kristallographisches*: Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator). $T = 200 \text{ K}$, ω -Scan mit $3\text{--}15^\circ$ pro min in ω . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS). Verfeinerung: Vollmatrix-Least-Squares; Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome nach einem Reitermodell berücksichtigt. – **2**: $C_{21}H_{31}N_4Cs$ (Monomer), $M = 469.4$, gelbe Säulen aus Ether, Kristallgröße: $0.6 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1018.6(3)$, $b = 1331.4(4)$, $c = 2704.9(12) \text{ pm}$, $\alpha = 94.53(3)$, $\beta = 96.27(3)$, $\gamma = 108.35(2)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 6$ Monomere. 12890 Reflexe gesammelt ($4^\circ < 2\theta < 54^\circ$); asymmetrischer Datensatz: 12842; davon „beobachtet“: 10650 ($F > 4\sigma(F)$). $R = 0.043$, $R_w = 0.047$; 706 verfeinerte Parameter. – **3**: $C_{21}H_{31}N_4K$ (Monomer), $M = 378.6$, gelbe Plättchen aus Ether, Kristallgröße: $0.2 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 928.7(5)$, $b = 1017.7(4)$, $c = 1263.2(6) \text{ pm}$, $\alpha = 111.11(3)$, $\beta = 102.77(4)$, $\gamma = 90.30(4)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$ Monomere. 4823 Reflexe gesammelt

($4^\circ < 2\theta < 52^\circ$); asymmetrischer Datensatz: 3865; davon „beobachtet“ 2650 ($F > 5\sigma(F)$). $R = 0.065$, $R_w = 0.060$; 236 verfeinerte Parameter. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53917, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* 110 (1977) 717.
 [7] Y.-D. Wu, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte ab-initio-Rechnungen mit dem 3-21G(6-31 + G)-Basissatz und einem Huzinaga-DZ-Basissatz an Cs (K).
 [8] a) W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 223; b) S. A. Solin, *Adv. Chem. Phys.* 49 (1982) 455; c) F. Levy (Hrsg.): *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht 1979.
 [9] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.

Sehr kurze C-C-Einfachbindungen und ihre Ursache; die Länge der zentralen Bindung in Bitetrahedryl**

Von Paul von Ragué Schleyer* und Matthias Bremer

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

C-C-Einfachbindungsängen in gesättigten Systemen wurden früher als nahezu invariant angesehen. Zusammenfassende Darstellungen geben 1.537(1) Å als einen aus einer großen Zahl von Kristallstrukturuntersuchungen gemittelten Standardwert^[1]. Die C-C-Bindungsänge in Diamant beträgt 1.54452 Å^[1c]. Inzwischen wurden aber zahlreiche deutlich längere^[2] oder kürzere^[3–9] C-C-Einfachbindungen sowohl experimentell^[3–8] als auch bei quantenchemischen Berechnungen^[9] gefunden. Der kurze Abstand in **1** (1.408 Å, Schema 1) scheint ein experimentell ermittelter Rekord in gesättigten Systemen zu sein, während die Längen zentraler C-C-Bindungen ca. 1.38 Å betragen, wenn zweifach koordinierte Kohlenstoffatome verbunden sind – so in Butadiin, Propinsäurenitril und Dicyan (Tabelle 1).

Tabelle 1. C-C-Bindungsängen [Å] für zweifach koordinierte Kohlenstoffatome.

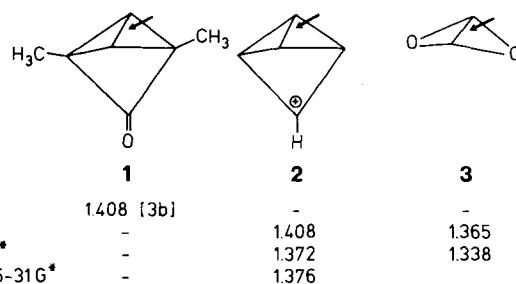
Molekül	3-21G	6-31G*	experimentell
HCC–CCH	1.374 [a]	1.389 [b]	1.384(2) [d]
HCC–CN	1.370 [c]	1.370 [c]	1.378 [c]
NC–CN	1.368 [a]	1.397 [a]	1.387 [e]

[a] R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople (Hrsg.): *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Auflage, Carnegie-Mellon University 1983. [b] Diese Arbeit. [c] Siehe Tabelle 6.10 in [10]. [d] M. Tanimoto, M. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 386. [e] Y. Morino, M. Kuchitsu, Y. Mori, M. Tanimoto, *ibid.* 41 (1968) 2349.

Im zu **1** analogen Kation **2** findet man nach 6-31G*-Berechnungen einen vergleichbaren Wert von 1.372 Å für die zentrale Bindung^[9b]. Unsere ab-initio-Untersuchungen zu 2,4-Diheterobicyclobutanen zeigen eine sogar noch ausgeprägtere Verkürzung: Nach 6-31G*-Berechnungen sollte man in **3** einen Wert von 1.338 Å erwarten^[9a]. Die Genauigkeit von ab-initio-berechneten Strukturen ist ausführlich dokumentiert; der mittlere Fehler bei C-C-Bindungen ist kleiner als 0.01 Å^[10] (vgl. Tabelle 1 und Schema 2). Die Fehler mit dem kleineren 3-21G-Basissatz sind kaum größer^[10].

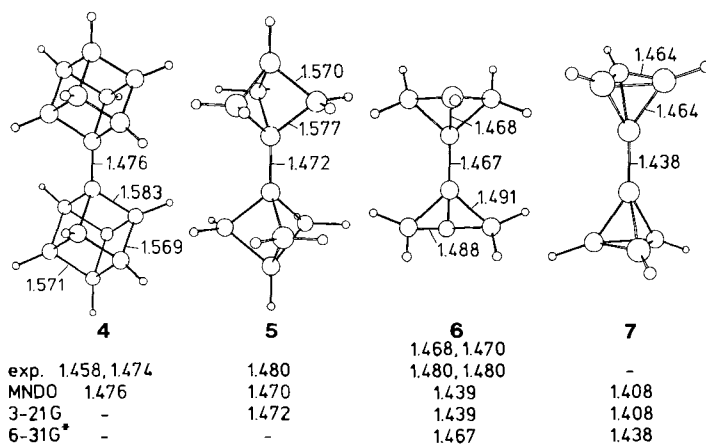
[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. M. Bremer
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und ARDEC, Dover, NJ, USA, gefördert. Wir danken B. Reindl (Erlangen) für Berechnungen an **2** und Prof. O. Ermer (Köln) für einige Hinweise.



Schema 1. Röntgenographisch bestimmte und berechnete Werte für die Länge der zentralen C-C-Bindung [Å] in Bicyclobutanen.

Wenn zwei tertiäre oder sperrige Alkylgruppen aneinander gebunden sind, nimmt der zentrale C-C-Abstand bedingt durch sterische Wechselwirkungen oder Winkelspannung oft deutlich zu^[2]. Sind die Substituenten an den zu verknüpfenden C-Atomen jedoch „zurückgebogen“ wie in den Käfig- und verbrückten Ringsystemen Bicubyl **4**, Bi(bicyclo[1.1.1]pentyl) **5**, Bi(bicyclo[1.1.0]butyl) **6** und Bitetrahedryl **7** resultiert eine deutliche Verkürzung der zentralen C-C-Bindung^[4]. Dieser Effekt wurde in letzter Zeit verstärkt diskutiert^[4–7]. Wir stellen nun eine detaillierte Erklärung für dieses Verhalten zusammen mit quantenmechanischen Berechnungen an einigen Beispielen vor und wollen dabei auch als das letzte (experimentell jedoch nicht zugängliche) Ziel Bitetrahedryl **7** einbeziehen. Die Länge der zentralen Bindung in **7** beträgt 1.438 Å, wenn der 6-31G*-Basissatz für die Optimierung verwendet wird. Diese Basis, die d-Orbitale ähnliche Polarisationsfunktionen für Kohlenstoff enthält, liefert für die zentralen Bindungen in **4–6** überzeugend mit dem Experiment übereinstimmende Werte (Schema 2). Zum Vergleich sind in Schema 2 auch die mit dem kleine-



Schema 2. Röntgenographisch bestimmte und berechnete Werte für die C-C-Bindungsängen [Å] in **4–7**. Die unter den Formeln angegebenen Werte gelten jeweils für die zentrale Bindung [4c].

ren 3-21G-split-valence-Basissatz und der semiempirischen MNDO-Methode^[11] erhaltenen Ergebnisse angegeben. Für die C-C-Bindung in Ethan ergibt sich mit den hier verwendeten ab-initio-Methoden eine Länge von 1.542 (3-21G) bzw. 1.528 Å (6-31G*) (der experimentelle Wert ist 1.531 Å^[10]). Mit beiden Basissätzen wird die ca. 3 kcal mol⁻¹ betragende Rotationsbarriere in Ethan^[10] gut wiedergegeben.

Um die Gründe für die Veränderung der C-C-Bindungsängen zu finden, führten wir 3-21G-Optimierungen sowohl für die gestaffelte (D_{3d}) als auch für die ekliptische Konformation (D_{3h}) von Ethan durch, wobei zu jeweils einem für