

Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome). Punktige Kugeln = I-Atome, weiße Kugeln = C-Atome, schwarze Kugeln = Ni-Atome, schattierte Kugeln = S-Atome.

annähernd parallelen NiS_4 -Ebenen nur 2.514 Å voneinander entfernt, so daß direkte elektronische Wechselwirkungen über d_{z^2} -Orbitale begünstigt sein sollten. Vergleichbare direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen sind in **1** und **2** jedoch nicht möglich, da die Abstände zwischen den entsprechenden Nickelatomen mit 4.121 Å in **1** und 4.111 Å in **2** viel zu lang für derartige Interaktionen sind.

Die außergewöhnlichen Verhältnisse in diesen beiden Komplexen ermöglichen nun erstmals den direkten Vergleich der Bindungsgeometrien gemischtvalenter Systeme mit lokalisierten $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ -Zuständen auf der einen und delokalisierten $\text{Ni}^{2.5+}/\text{Ni}^{2.5+}$ -Zuständen auf der anderen Seite.

Die Oxidation von $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$ zu **1** und **2** wirkt sich zunächst in ganz charakteristischer Weise auf das Nickel-Schweifel-Gerüst aus. Das in der Ausgangsverbindung beobachtete Quadrat aus Nickelatomen wird in Richtung der zweizähligen Achse des Komplexes zu einer Raute gestreckt, die in **1** durch die lokalisierten Oxidationszustände stärker verzerrt ist als in **2**. Gleichzeitig verlängern sich die Kanten um ca. 0.06 Å auf durchschnittlich 2.731 (**1**) und 2.728 Å (**2**).

Interessant ist auch, daß die mittleren Nickel-Schweifel-Bindungslängen in einfacher Weise von der Oxidationsstufe der Metallatome abhängen. Die mittleren Ni-S-Bindungslängen nehmen dabei Werte von 2.210 Å für Ni^{2+} (in **1** und **2**), 2.236 Å für $\text{Ni}^{2.5+}$ (in **2**) und 2.255 Å für Ni^{3+} (in **1**) an. Für zweiwertiges Nickel findet man daher die gleichen Werte wie in der Ausgangsverbindung^[4]. Wir führen die mit steigender Oxidation des Metallzentrums beobachtete und zunächst ungewöhnlich erscheinende Zunahme der Nickel-Schweifel-Bindungslängen auf die graduelle Verstärkung der Bindung eines zusätzlichen axialen Liganden zurück.

Arbeitsvorschriften

1 und **2**: Zu einer Lösung von 0.84 g (1 mmol) $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$ in 20 mL CH_2Cl_2 wird langsam unter starkem Rühren eine Lösung von 0.20 g Br_2 oder 0.32 g I_2 (2.5 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die entstandene braunviolette (Br_2) oder grünbraune (I_2) Lösung abfiltriert und innerhalb von 2–3 Tagen langsam zur Trockene eingetrocknet. In beiden Fällen wird ein Konglomerat von $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]\text{X}$ -Kristallen (schwarz, tetragonal nadelig) und $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$, schwarz, hexagonal tafelig) erhalten.

Eingegangen am 10. August 1991 [Z 4861]

CAS-Registry-Nummern:

[1] 137594-54-8; [2] 137594-55-9; $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$, 118458-91-6; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_{11})_8]$, 115707-92-1; $[\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_10]$, 115707-94-3; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_12]$, 137594-56-0; $[\text{Ni}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_3]^{2-}$, 97316-44-4; $[\text{Ni}_6(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})_7]^{2-}$, 116663-38-8; $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8\text{X}]$, 15941-30-7; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_{11})_8\text{X}]$, 115817-74-8; $[\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_10\text{X}]$, 10327-49-8; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_12\text{X}]$, 15941-29-4.

[1] *The Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, Weinheim, 1988.

[2] C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry* **1987**, 26, 4901, zit. Lit.

[3] R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, 32, 297.

[4] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 61.

[5] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 769, zit. Lit.

[6] Cyclovoltammetrie (CH_2Cl_2 , Pt-Elektrode vs. SCE, 0.05 M $[\text{Bu}_4\text{N}]^{+}[\text{ClO}_4]^{-}$; $[\text{Ni}_4(\text{SiC}_3\text{H}_7)_8]$, $E_{1/2} = 0.64$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 160$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} =$

0.96; $[\text{Ni}_4(\text{SC}_2\text{H}_{11})_8]$, $E_{1/2} = 0.53$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 140$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.03$; $[\text{Ni}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)_10]$, $E_{1/2} = 0.62$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 110$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.59$; $[\text{Ni}_6(\text{SnC}_3\text{H}_7)_12]$, $E_{1/2} = 0.63$ V, $E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 230$ mV, $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1.25$.

[7] Cyclovoltammetrie (CH_3CN , Pt-Elektrode vs. SCE, 0.05 M $[\text{Bu}_4\text{N}]^{+}[\text{ClO}_4]^{-}$; $[\text{Ni}_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_6]^{2-}$, $E_{\text{ox,irr}} = -0.37$ V; $[\text{Ni}_6(\text{SC}_3\text{H}_6\text{S})_3]^{2-}$, $E_{\text{ox,irr}} = -0.24$ V.

[8] Kristallstrukturanalysen: Siemens P-3-Vierkreisdiffraktometer, MoK_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, 290 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELXTL-PLUS-Programme, direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Anpassung. – **1**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 24.195(8)$, $b = 9.668(4)$, $c = 19.923(7)$ Å, $\beta = 123.30(3)^\circ$, $V = 3895.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.562$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 3.36$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.03 \times 0.30 \times 0.30$ mm³, ω -20-Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 3061 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0542$ (0.0632) für 1941 beobachtete Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), 170 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(H) = 0.08$), Besetzungsfaktor für Br frei (0.88), ein Skalierungsfaktor. – **2**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 24.383(6)$, $b = 9.812(3)$, $c = 19.897(6)$ Å, $\beta = 123.67(2)^\circ$, $V = 3962.0$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.614$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 3.08$ mm⁻¹, Kristalldimensionen $0.04 \times 0.28 \times 0.28$ mm, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 3101 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0726$ (0.0698) für 2115 Reflexe ($F_0 > 3.92\sigma(F_0)$), 170 Variable, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen berechnet ($U(H) = 0.08$), Besetzungsfaktor für I frei (0.85), ein Skalierungsfaktor. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55830, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] M. Krieger, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 1121.

[10] W. Gaete, J. Ros, X. Solans, M. Font-Altaba, J. L. Briano, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 39.

[11] C. Bellitto, G. Dessy, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2815.

Synthese und Reaktionen von Isothiocyanat-substituierten Allenen und 1,3-Butadienen **

Von Klaus Banert*, Holger Hückstädt und Kai Vrobel

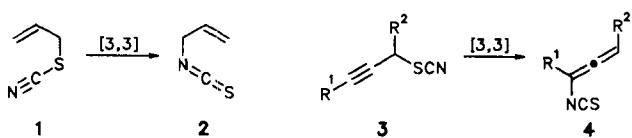
Professor Adalbert Maercker zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Isomerisierung von Allylthiocyanat **1** zu Allylisothiocyanat **2** ist eingehend untersucht worden^[1] und wird als [3,3]-sigmatrope Umlagerung gedeutet^[2]. Versuche, analog Propargylthiocyanate vom Typ **3**^[3,4] durch Erhitzen in Isothiocyanate umzuwandeln, führten ausschließlich zu Zersetzung und Polymerisation^[3]. Wir berichten über Isomerisierungsreaktionen, die erstmals die hochreaktiven Allenyl-isothiocyanate **4** sowie die Isothiocyanat-substituierten 1,3-Butadiene **18**, **22** und **25** zugänglich machen.

Erwärmst man **3** nicht in Substanz^[3], sondern in verdünnter Lösung auf 60–100 °C, so erhält man über [3,3]-sigmatrope Umlagerungen die Cumulene **4**. Deren Ausbeute wird

[*] Dr. K. Banert, Dipl.-Chem. H. Hückstädt, Dipl.-Chem. K. Vrobel
Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule
Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

[**] Umlagerungsreaktionen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Unser Dank gilt Frau E. Reißaus für ihre Mitarbeit.



Schema 1. **3a, 4a:** $R^1 = R^2 = H$; **3b, 4b:** $R^1 = H, R^2 = Me$; **3c, 4c:** $R^1 = Me, R^2 = H$.

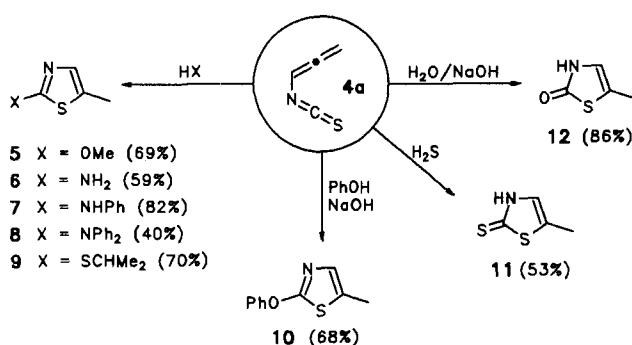
durch nachfolgende Polymerisationsreaktionen auf 7–20 % begrenzt. Wesentlich effektiver ist es, **4** über eine Gasphasethermolyse herzustellen^[5], z.B. läßt sich **4a** mit einer Ausbeute von 95–100 % bei 98 % Umsatz und einer maximalen Tagesproduktion von 1 mol aus **3a** gewinnen (Charakterisierung siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **4a–c, 18a,b, 22** und **25a–c** [a].

4a:	farblose, trünenreizende Flüssigkeit; 1H -NMR: $\delta = 5.39$ (d, $^4J = 6.3, 2H$; H-3), 6.16 (t, $^4J = 6.3, 1H$; H-1); ^{13}C -NMR: $\delta = 85.5$ (t, $^1J \approx 170$; C-3), 90.35 (d, $^1J \approx 200$; C-1), 135.4 (s, NCS), 210.0 (s; C-2); IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2095 (NCS), 1334 ; GC-MS: m/z 97 (M^+ , 100%), 70 (42)
4b:	1H -NMR: $\delta = 1.79$ (dd, $^3J = 7.5, 5J = 2.7, 3H$; H-4), 5.77 (qd, $^3J = 7.5, 4J \approx 6, 1H$; H-3), 6.01 (dq, $^4J \approx 6, 5J = 2.7, 1H$; H-1); IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2092 (NCS), 2035 (NCS); GC-MS: m/z 111 (M^+ , 33%), 53 ($M^+ - NCS$, 100)
4c:	1H -NMR: $\delta = 2.00$ (t, $^5J = 3.2, 3H$; H-4), 5.21 (q, $^5J = 3.2, 2H$; H-1); ^{13}C -NMR: $\delta = 19.8$ (q; C-4), 83.25 (t; C-1), 100.2 (s; C-3), 136.0 (s; NCS), 207.85 (s; C-2); IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2104 (NCS), 1280 , 1018
18a:	1H -NMR: $\delta = 5.08$ (s, $1H$; H-1), 5.20 (s, $1H$; H-1), 5.33 (d, $^3J = 10.4, 1H$; H-4), 5.60 (d, $^3J = 16.9, 1H$; H-4), 6.29 (dd, $^3J = 16.9, 3J = 10.4, 1H$; H-3); IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2122 , 2090 , 2060 ; UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 271 (9950); GC-MS: m/z 111 (M^+ , 77%), 53 ($M^+ - NCS$, 100)
18b:	farbloses Öl; 1H -NMR: $\delta = 1.93$ (s, $3H$; CH_3), 5.19 (s, $1H$), 5.21 (s, $1H$), 5.24 (s, $1H$), 5.42 (s, $1H$); ^{13}C -NMR: $\delta = 19.25$ (q; CH_3), 111.0 (t), 116.0 (t), 133.45 (br, s; NCS), 136.6 (s), 137.2 (s); IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2090 (NCS); UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 275 (7700); GC-MS: m/z 125 (M^+ , 66%), 67 ($M^+ - NCS$, 50), 41 (100)
22:	1H -NMR: $\delta = 5.43$ (d, $^2J = 1.0, 2H$), 5.61 (d, $^2J = 1.0, 2H$); ^{13}C -NMR: $\delta = 113.1$ (t, $^1J = 165$; C-1, C-4), 130.75 (s; C-2, C-3), 136.45 (s; NCS); IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2089 (NCS), 2038 (NCS), 1581
25a:	1H -NMR: $\delta = 1.93$ (d, $^3J = 6.5, 6H$; H-1, H-6), 5.99 (q, $^3J = 6.5, 2H$; H-2, H-5); ^{13}C -NMR: $\delta = 13.8$ (q; C-1, C-6), 123.6 (d; C-2, C-5), 125.4 (s; C-3, C-4), 136.7 (s; NCS); UV/VIS: λ_{max} [nm] (ϵ) = 269 (68000)
25b:	1H -NMR: $\delta = 1.83$ (d, $^3J = 7.6, 3H$; CH_3), 1.92 (d, $^3J = 7.0, 3H$; CH_3), 5.73 (q, $^3J = 7.0, 1H$; CH), 5.80 (q, $^3J = 7.6, 1H$; CH); ^{13}C -NMR: $\delta = 13.7$ (q; CH_3), 14.0 (q; CH_3), 123.4 (s; C-4), 125.7 (s; C-3), 125.85 (d; CH), 128.25 (d; CH), 134.9 (s; NCS), 137.35 (s; NCS)
25c:	1H -NMR: $\delta = 1.70$ (d, $^3J = 7.3, 6H$; H-1, H-6), 5.88 (q, $^3J = 7.3, 2H$; H-2, H-5); ^{13}C -NMR: $\delta = 13.9$ (q; C-1, C-6), 123.6 (s; C-3, C-4), 127.2 (d; C-2, C-5), 135.8 (s; NCS)

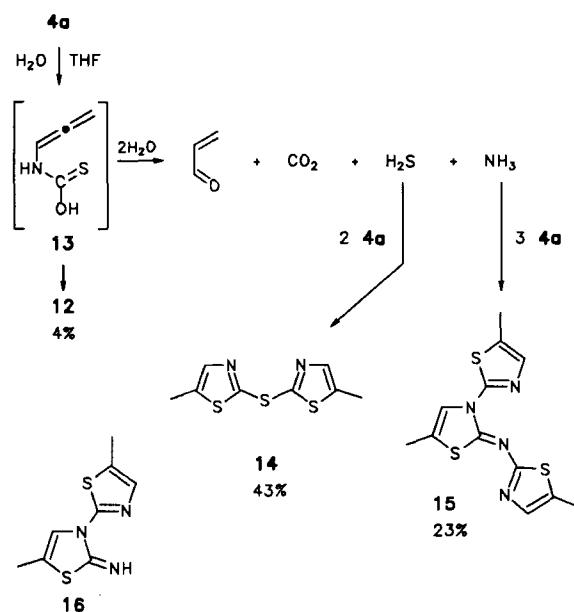
[a] NMR- und IR-Spektren in $CDCl_3$ (falls keine andere Angabe), UV-Spektren in Cyclohexan; 1H -NMR bei 80 und 400 MHz, ^{13}C -NMR bei 100.6 MHz; GC-MS bei 70 eV; J in Hz.

Trotz ausgeprägter Neigung zur Polymerisation setzen sich die Isothiocyanate **4** mit Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Nucleophilen in teilweise stark exothermen Reak-



Scheme 2. Umsetzung von **4a** mit Nucleophilen zu Thiazolen.

tionen mit guten Ausbeuten zu Thiazolen^[6] um (Schema 2). Die hohe Reaktivität von **4a** belegt dessen Umsetzung mit Diphenylamin, die bereits bei Raumtemperatur zu **8** führt. Phenylsenföl reagiert erst bei $280^\circ C$ mit dem schwachen Stickstoff-Nucleophil^[7]. Während gewöhnliche Isothiocyanate so reaktionsträge sind, daß sie durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden können, bildet **4a** schon bei Raumtemperatur in Wasser/THF 1:2 die Heterocyclen **12**, **14** und **15** (Schema 3). Diese leiten sich möglicherweise aus der Zwischenstufe **13** ab, die nicht nur zu **12** cyclisiert, sondern auch als labile Thiocarbamsäure zu Acrolein, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt. Die beiden letztgenannten Verbindungen, die nucleophiler als Wasser sind, ergeben anschließend mit **4a** die Hauptprodukte **14** und **15**.

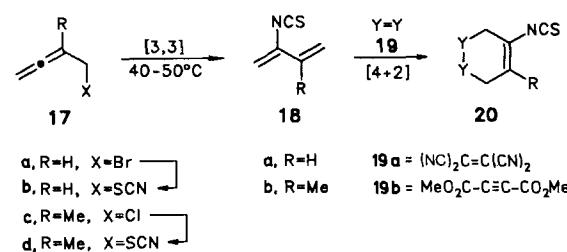


Schema 3. Umsetzung von **4a** zu **12**, **14** und **15**.

Dementsprechend kann **14** mit erhöhter Ausbeute (77 %) aus **4a** und H_2S /Wasser oder mit 99.6 % Ausbeute aus **4a** und **11** hergestellt werden. Ähnlich gelingt die Synthese von **15** aus **4a** und einem Unterschub an wäßrigem Ammoniak (88 % Ausbeute) oder aus **4a** und **6** (90 % Ausbeute). Bei diesen Reaktionen kann die Zwischenstufe **16** isoliert werden.

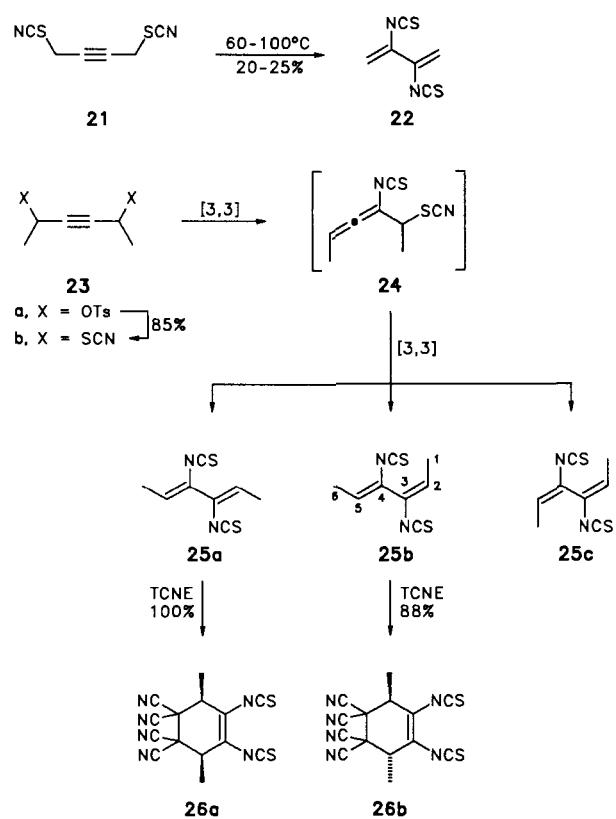
Nicht nur Propargylthiocyanate, sondern auch die 2,3-Butadienylthiocyanate **17b** und **17d**, die aus den Vorläufern **17a**^[8] bzw. **17c**^[9] und Ammoniumthiocyanat leicht zugänglich sind, eignen sich für Umlagerungen, die eine Isothiocyanat-Funktion in eine Vinyl-Position dirigieren. Es entstehen die 1,3-Diene **18**, die mit den reaktiven Dienophilen **19** [4+2]-Cycloadditionen eingehen (Schema 4).

Durch Erhitzen einer verdünnten Lösung von **21**^[10] erhält man über eine doppelte [3,3]-sigmatrope Isomerisierung **22**,



Schema 4. Ausbeuten: **17b**, 80 %; **17d** quantitativ; **18b**, 69 % bezogen auf **17c**; **20**, 70 % bezogen auf **17b** und **19a**; **20**, 80 % aus **18b** und **19a**; **20**, 88 % aus **18b** und **19b**.

dessen Ausbeute durch nachfolgende, sehr rasche Polymerisation begrenzt wird. Die Unbeständigkeit des Umlagerungsprodukts **22** mag auch der Grund dafür sein, daß beim Versuch einer Destillation von **21** nur Zersetzung eintrat^[10]. Einfacher zu handhaben sind die chromatographisch trennbaren Hexadiene **25**, deren Vorläufer **23b** aus Ammonium-thiocyanat und **23a**^[11] leicht zugänglich ist. Bereits bei der Destillation (90 °C/0.001 Torr) liefert **23b** die Produkte **25a–c** nahezu in statistischer 1:2:1-Verteilung (67 % Ausb.). Destilliert man **23b** bei 180 °C/26 mbar, so dominiert das thermodynamisch günstige Z,Z-Isomer **25a** (56 % Ausbeute an **25**, 8:1:1-Verteilung). Offenbar ist zumindest der zweite Umlagerungsschritt **24 → 25** bei höherer Temperatur reversibel.



Bei der Umsetzung mit Tetracyanethylen (TCNE) reagiert **25a** erwartungsgemäß erheblich schneller zu **26a** als das Stereoisomer **25b** zum Cycloaddukt **26b**.

Isothiocyanat-substituierte 1,3-Butadiene können ähnlich wie die Allene **4** zur Synthese von Thiazolen, aber auch zur Herstellung weiterer Heterocyclen eingesetzt werden.

Eingegangen am 3. August 1991 [Z 4852]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 24309-48-6; **3b**, 113079-35-9; **3c**, 52423-16-2; **4a**, 137768-73-1; **4b**, 137768-92-4; **4c**, 137768-93-5; **5**, 79307-66-7; **6**, 7305-71-7; **7**, 52829-93-3; **8**, 137768-76-4; **9**, 137768-77-5; **10**, 137768-78-6; **11**, 17626-82-3; **12**, 79307-64-5; **14**, 137768-79-7; **15**, 137768-80-0; **16**, 137768-81-1; **17a**, 18668-68-3; **17b**, 137708-74-2; **17c**, 76397-24-75-3; **17d**, 137768-82-2; **18a**, 137768-83-3; **19a**, 670-54-2; **19b**, 762-42-5; **20a**, 137768-84-4; **20b**, 137768-85-5; **21**, 98141-73-2; **22**, 137768-86-6; **23a**, 26494-11-1; **23b**, 137768-87-7; **25a**, 137768-88-8; **25b**, 137768-89-9; **25c**, 137768-90-2; **26a**, 137792-29-1; **26b**, 137768-91-3.

[1] P. A. S. Smith, D. W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3076–3082, zit. Lit.; A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzucato, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *11*, 27–35; A. Fava, *Chem. Org. Sulfur Compd.* **1966**, *2*, 73–91.

[2] R. J. Ferrier, N. Vethaviyaser, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1907–1913.

[3] L. Henry, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1873**, *6*, 728–730; T. Midtgård, G. Gundersen, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **1988**, *176*, 159–179.

[4] P. W. Austin (Imperial Chemical Industries) EP 244962, 1987; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, P 89483d.

[5] Durch ein mit Raschig-Ringen gefülltes, auf 400 °C aufgeheiztes Glasrohr (ca. 45 × 1.5 cm) wird **3a** bei ca. 0.75 Torr ohne ein Trägergas geleitet. Das Produkt **4a** wird in einer Kühlfalle aufgefangen und sollte bei größeren Ansätzen bereits beim Auftauen mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt werden, um spontane, stark exotherme Polymerisation auszuschließen.

[6] Alternative Synthesen der Thiazole **5–7**, **11** und **12**: S. P. Cornwell, P. T. Kaye, A. G. Kent, G. D. Meakins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2340–2343; H. Nagazawa, *Yakugaku Zasshi* **1940**, *60*, 433–441; *Chem. Abstr.* **1941**, *35*, 4588; F. Eloy, A. Deryckere, *Chim. Ther.* **1973**, *8*, 437–446; M. O. Kolosova, *Zh. Obrashch. Khim.* **1963**, *33*, 3667–3671.

[7] W. Gebhardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2088–2095.

[8] J. Pornet, B. Randrianoelina, L. Miginic, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 1–13.

[9] E. D. Bergmann, D. Herrman, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4013–4015.

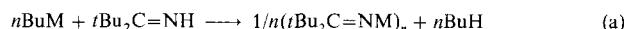
[10] A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1009–1014.

[11] G. A. M. Van den Ouwendal, H. G. Peer (Unilever) DE-1932800, 1970; *Chem. Abstr.* **1970**, *72*, P 90265d.

Struktur des neuartigen, zweifach Ketimin-komplexierten Natriumketimids $[(tBu_2C=NNa)_4(HN=CtBu_2)_2]$ im Kristall und in Lösung: Die Stapelung komplexierter und nicht komplexierter $(NNa)_2$ -Ringe zu einem stark verzerrten $(NNa)_4$ -Cuban**

Von William Clegg, Murray MacGregor, Robert E. Mulvey* und Paul A. O’Neil

Lithiumketimide ($R^1R^2C=NLi$)_n sind in zweierlei Hinsicht wertvoll: Zum einen bieten sie einen bequemen Zugang zu freien Ketimin-Anionen ($R^1R^2C=N^-$) für die Übertragung auf andere Metalle und metalloide Zentren in Metathese-Reaktionen^[1], zum anderen dienen ihre Kristallstrukturen als Modelle für die in der Strukturchemie des Lithiums auftretende „Ringstapelung“^[2]. Die XLi-Verbindungen, die Ringstapel bilden (X = z.B. Alkyl, Aryl, Enolat, Halogenid), bestehen sämtliche aus einzelnen kleinen (XLi)_n-Ringen, die ihre elektrostatischen (Anziehungs-)Kräfte maximieren, indem sie sich Fläche an Fläche zu Stapeln zusammenlagern. Hexamere Lithiumketimide sind Stapel aus zwei trimeren ($R^1R^2C=NLi$)₃-Ringen^[3]. Vor den hier beschriebenen Untersuchungen gab es zur Monometall-Natriumketimid-Chemie^[4] nur eine einzige Veröffentlichung aus dem Jahre 1934 über durch Ammoniak verunreinigtes ($Ph_2C=NNa$)_n, das durch N,Na-Mikroanalysen charakterisiert worden war^[5]; diese ging allerdings der ersten Untersuchung von Lithiumketimiden^[6] um mehr als 30 Jahre voraus. Wir untersuchten nun die Metallierung des Ketimins $tBu_2C=NH$, mit *nBuM* (M = Li, Na) [Gl. (a)].



Mit M = Li erfolgt eine einfache Metallierung, die in fast quantitativer Ausbeute ($tBu_2C=NLi$)₆ liefert^[7]. Reaktionsgemische mit einem Überschuß des Ketimins liefern das gleiche feste Produkt. Im Gegensatz dazu findet man mit M = Na zwei Produkte: ein gelbes amorphes Material (das

[*] Dr. R. E. Mulvey, M. MacGregor
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
GB-Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)

Dr. W. Clegg, P. A. O’Neil
Department of Chemistry
The University
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council und von der Royal Society gefördert. Wir danken Dr. P. R. Dennison (University of Strathclyde) für die Aufnahme der NMR-Spektren.