

Über gespannte alkyl-aromatische Systeme, 5<sup>1)</sup>

## Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid

Dieter Bladauski<sup>2)</sup>\*, Waldemar Broser<sup>\*</sup>), Hans-Jürgen Hecht<sup>\*</sup>),  
Dieter Rewicki<sup>\*)</sup>\* und Hans Dietrich<sup>\*\*)\*)</sup>

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin<sup>\*)</sup>, Takustr. 3, D-1000 Berlin 33, und  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft<sup>\*\*)\*)</sup>, Faradayweg 4–6, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 28. Juli 1978

Die Molekülstruktur der Titelverbindung  $C_{19}H_{11}Li \cdot 1/2 C_6H_6$  (**2**) wurde durch Röntgenstrukturanalyse bei  $-160^\circ C$  bestimmt: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 1114.2$ ,  $b = 1482.9$ ,  $c = 1008.1$  pm,  $\beta = 117.99^\circ$ ;  $Z = 4$ . **2** ist die erste Organolithium-Verbindung, in welcher Lithium-Ionen linear mit je zwei hexahapto-gebundenen Sechsring-Liganden „sandwich“-artig koordiniert sind (Abb. 3). Ein Anstieg der Spannungsenergie wurde für den Übergang des Kohlenwasserstoffs **1** in das Carbanion **2** nach empirischen Kraftfeld-Methoden berechnet. Die Molekülgeometrie von **2** steht in guter Übereinstimmung sowohl mit einem einfachen elektrostatischen Modell als auch mit einem MO-Modell (CNDO/2), nach denen sich die  $Li^\oplus$ -Positionen nur 0.18 bzw. 0.13 Å abweichend von den experimentellen Werten ergeben.

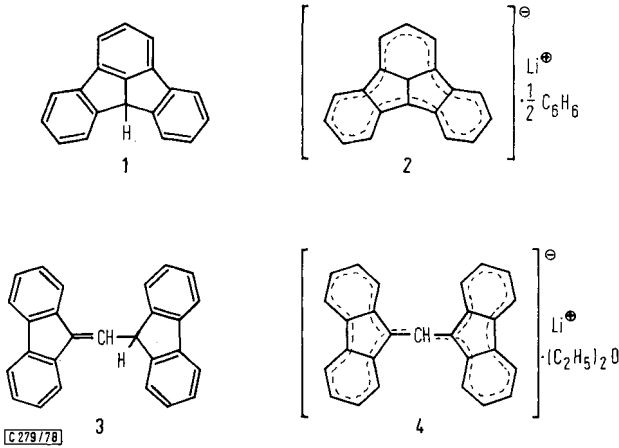
### Strained Alkyl-Aromatic Systems, 5<sup>1)</sup>

#### Lithium 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluorenone

The molecular structure of the title compound  $C_{19}H_{11}Li \cdot 1/2 C_6H_6$  (**2**) has been determined by X-ray structure analysis at  $-160^\circ C$ : space group monoclin  $P2_1/a$ ;  $a = 1114.2$ ,  $b = 1482.9$ ,  $c = 1008.1$  pm,  $\beta = 117.99^\circ$ ;  $Z = 4$ . **2** is the first organolithium compound having a lithium ion in linear coordination with two hexahapto-bonded six-membered ring ligands in a sandwich fashion (fig. 3). An increase in strain energy for the ionisation of the hydrocarbon **1** to the carbanion **2** was calculated by empirical force field methods. The molecular geometry of **2** is consistent with both a simple electrostatic model and a MO-model (CNDO/2), the calculated  $Li^\oplus$ -positions deviate only 0.18 and 0.13 Å from experimental values.

Strukturuntersuchungen in lithiumorganischen Verbindungen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen<sup>3)</sup> beschränkten sich bisher stets auf Systeme, in denen zugleich die Kristallisation fördernde Donormoleküle (*N*- oder *O*-Basen) enthalten waren. Am Beispiel des Lithium-1,1,3,3-bis(2,2'-biphenylyl)propenid-Monodiethylethers konnten wir<sup>4)</sup> zeigen, daß mit dem Übergang von Aryllithium-diamin-Komplexen zu Systemen mit extremer Ladungsdelokalisierung und *O*-Donoren wesentliche Strukturänderungen einhergehen. Von daher erschien es uns von Interesse, die Struktur solcher mesomeriestabilsierter Lithiumorganyle zu untersuchen, in denen in der Koordinationssphäre des Lithiums *keine* Heterobasen mehr auftreten.

Wir berichten im folgenden über die Struktur des Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]-fluorenid (**2**), des Lithiumsalzes des hochaciden ( $pK = 14.1$ ) und stark gespannten<sup>5)</sup> Kohlenwasserstoffs **1**.



**Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse**

Die Lithiumverbindung  $C_{19}H_{11}Li \cdot 1/2 C_6H_6$  (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/a$  ( $Z = 4$ ). Die Kristalldaten (bei  $-160^\circ C$ ) sind:  $a = 1114.2$  (7),  $b = 1482.9$  (6),  $c = 1008.1$  (4) pm,  $\beta = 117.99$  ( $1^\circ$ );  $d_{ber} = 1.287$  g · cm $^{-3}$ . Die Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind im experimentellen Teil beschrieben. Nach Abschluß der Verfeinerungen betrug der  $R$ -Wert 0.103. Die Atomparameter sind in Tab. 2 (S. 1388) zusammengefaßt. In Abb. 1 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Abb. 2 gibt die Packung der Moleküle in  $x,y$ -Projektion wieder, Abb. 3 in perspektivischer Darstellung die Koordinationssphäre des Lithiums.

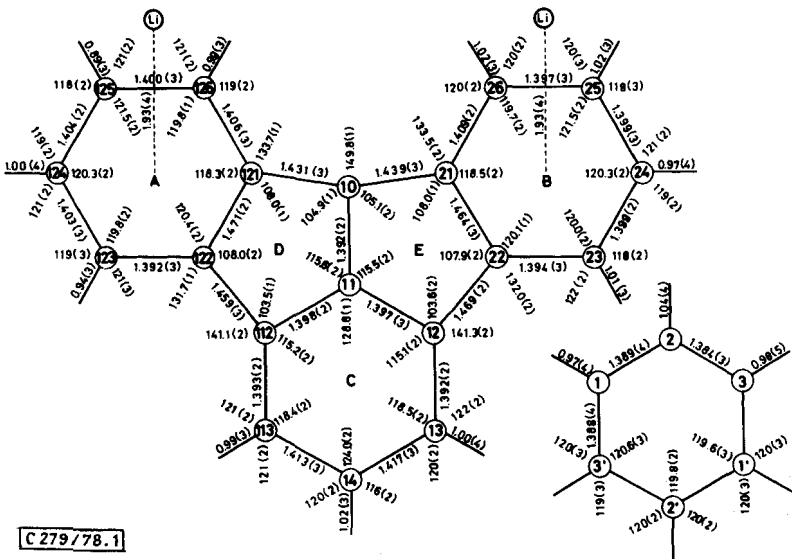


Abb. 1. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad beim Lithium-7bH-indeno[1,2,3-*jk*]-fluorenid (**2**); Standardfehler in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

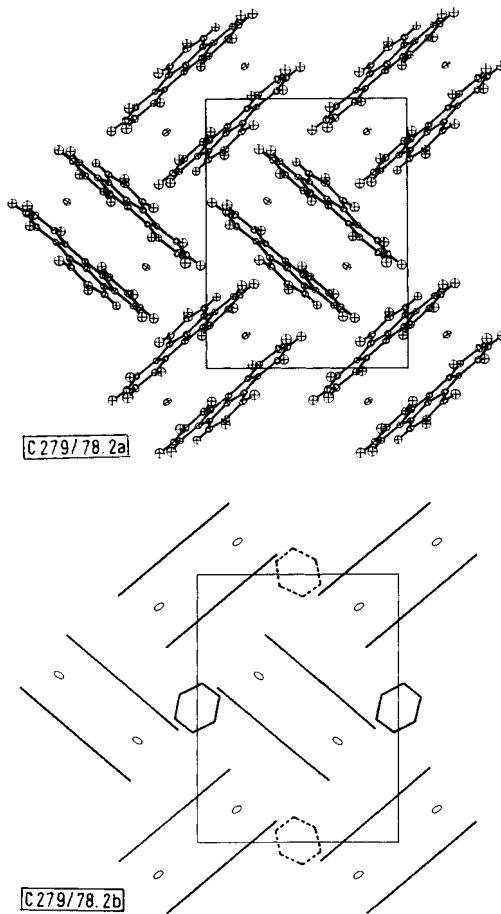


Abb. 2. (a) Elementarzelle und Packung von **2**, annähernd in  $x,y$ -Projektion; die Benzolmoleküle wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. (b) Elementarzelle und Packung von **2** unter Einbeziehung der Benzolmoleküle schematisch in  $x,y$ -Projektion; die Benzolmoleküle liegen ober- bzw. unterhalb der aus **2** gebildeten Schicht

Das Kristallgitter von **2** besteht aus Untereinheiten, in denen je zwei Lithiumionen „sandwich“-artig von zwei praktisch ebenen, parallel angeordneten Carbanionen eingeschlossen werden. Diese Untereinheiten sind in wechselnder Orientierung zu Schichten aufgereiht (Abb. 2). Die Li-Li-Achsen verschieden orientierter Untereinheiten bilden dabei einen Winkel von  $76^\circ$ . In die Schichten sind Benzolmoleküle entsprechend Abb. 2b in die Oberfläche eingelagert, ersichtlich ohne jeden Einfluß auf die Koordinationssphäre der Lithiumionen. Die Ebenen der Benzolringe bilden mit den Ebenen der Carbanionen einen Winkel von  $67^\circ$ . Die kürzesten Li-Li-Abstände zwischen den Lithiumionen verschiedener „sandwich“-Untereinheiten innerhalb einer Schicht betragen  $6.8 \text{ \AA}$ , innerhalb benachbarter Schichten aber  $9.7 \text{ \AA}$ , d. h. die Schichten sind durch die eingelagerten Benzolmoleküle deutlich separiert.

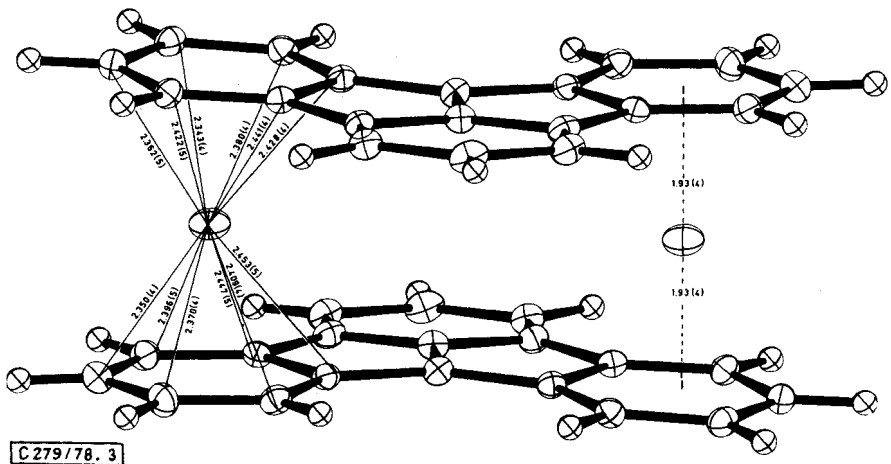


Abb. 3. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2** zur Verdeutlichung der Koordinationssphäre des Lithiums

In den „sandwich“-Untereinheiten mit *anti*-orientierten Carbanionen (Abb. 3) sind die Lithiumionen jeweils mit einem Paar der äußeren Sechsringe koordiniert. Der Abstand der nahezu konzentrisch über den Ringen angeordneten Lithiumionen zu den Ringebenen beträgt 1,93 Å, der mittlere Abstand zu den Sechsring-C-Atomen 2,41 Å und der Abstand zu dem zweiten Lithiumion der Untereinheit 5,84 Å.

Die Indenofluorenid-Ionen sind praktisch eben. Die mittlere Abweichung der 19 C-Atome von einer durch das C-Gerüst gelegten Ausgleichsebene beträgt 0,045 Å. Die Ausgleichsebenen durch die Ringe A–E zeigen mittlere Abweichungen zwischen 0,001 Å (Ring C) und 0,011 Å (Ring A). Die Normalen der Ausgleichsebenen durch die C-Atome der Ringe A + D einerseits und der Ringe B + E andererseits bilden lediglich einen Winkel von 3°; dabei wenden sich die Ausgleichsebenen von den eingeschlossenen Lithiumionen ab.

## Diskussion der Ergebnisse

### Struktur des Carbanions

Strukturelle Besonderheiten des Carbanions **2** ergeben sich durch einen Vergleich mit den Röntgenstrukturdaten des Kohlenwasserstoffs **1**<sup>5)</sup> einerseits und des Fluorenid-anions<sup>6)</sup> andererseits. Während **1** insgesamt gefaltet ist und einen wannenförmig deformierten mittelständigen Sechsring C (vergleichbar denen in [2.2]Metacyclophanen) besitzt, ist das Carbanion in **2** praktisch eben. Es ist naheliegend, diese überraschende Tatsache auf eine niedrigere Molekülspannung und damit höhere Flexibilität des Carbanions gegenüber **1** zurückzuführen, wird doch die Einebnung des Carbocyclus bei der Anionbildung durch den Übergang eines  $sp^3$ - in ein  $sp^2$ -Zentrum begünstigt. Genauer betrachtet, könnte jedoch bei der Reaktion **1** → **2** innerhalb des aus den Ringen C–E gebildeten Cyclopent[*cd*]inden-Systems infolge des Ersatzes zweier  $C_{sp^3}$ – $C_{sp^2}$ -Bindungen durch  $C_{sp^2}$ – $C_{sp^2}$ -Bindungen und Einbeziehung des C-Atoms 10 in das delokalisierte Bindungssystem die Ringspannung und damit der Deformationsgrad zunehmen.

Diese Zunahme müßte bei *ebenem* C-Gerüst durch stärkere Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von entsprechenden Normalwerten aufgefangen werden.

In der Tat treten in **2** im Bereich der Ringe C–E solche Abweichungen auf: Die Bindungen C(21)–C(22) bzw. C(121)–C(122) (Abb. 1) innerhalb der äußeren Sechsringe sind sowohl gegenüber entsprechenden Bindungen in **1** (1.420 Å) als auch im Fluorenid-anion (1.42–1.43 Å) um je 0.05 Å aufgeweitet und erreichen die für aromatische C–C-Bindungen schon ungewöhnliche Länge von 1.47 Å. Eine signifikante Streckung um 0.02–0.04 Å gegenüber entsprechenden Bindungen im Fluorenidanion (1.40–1.41 Å) weisen auch die Bindungen C(10)–C(21) und C(10)–C(121) auf. Die Bindungswinkel um das sp<sup>2</sup>-hybridisierte C(10) weichen mit 105°, 105° und 150° um 15° bzw. 30° vom Normalwert ab. Innerhalb des Sechsrings C ist der Winkel C(12)–C(11)–C(112) auf 129° aufgeweitet. Die beobachteten Winkeldeformationen entsprechen den im 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren<sup>7)</sup> gefundenen, bei dem sich an der C(10) entsprechenden Position ebenfalls ein sp<sup>2</sup>-Zentrum befindet.

Die Struktur des Carbanions steht in Einklang mit der theoretischen Erwartung. Wendet man z. B. die von Lindner<sup>8)</sup> vorgeschlagene Methode zur Berechnung der Molekülgeometrie gespannter konjugierter Kohlenwasserstoffe, bei der eine π-SCF-LCAO-MO-Methode mit einer Kraftfeldmethode kombiniert wird, auf das Carbanion **2** an, so erhält man gute Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Strukturdaten: Die mittleren Abweichungen der berechneten Bindungslängen und -winkel betragen nur 0.01 Å und 1.5° (vgl. Tab. 3, S. 1389). Die bisher nur an wenigen Beispielen überprüfte Methode erweist sich damit auch für *ionische* Spezies als brauchbar<sup>9)</sup>.

### Spannungsenergie

Es soll nun geprüft werden, ob die beschriebenen Moleküldeformationen in ihrer Gesamtheit einer Zu- oder Abnahme der Spannungsenergie beim Übergang **1** → **2** entsprechen. Bei der Berechnung der Spannungsenergie von **1** und **2** sind wir im Prinzip der von Westheimer<sup>10)</sup> entwickelten empirischen Kraftfeldmethode gefolgt: Unter Verwendung der von verschiedenen Autoren<sup>11)</sup> vorgeschlagenen Parameter für Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Torsionswinkel-Deformationen wird die Spannungsenergie als Differenz zwischen dem sich auf der Basis der Röntgenstrukturdaten ergebenden Energieinhalt der Moleküle **1** und **2** und hypothetischen, spannungsfreien Molekülen berechnet. Problematisch ist bei diesen Berechnungen, welche Kraftkonstanten für die Deformation der anionischen Spezies angesetzt werden. Es erschien uns mangels einer diesbezüglich gesicherten experimentellen Basis nicht sinnvoll, eine mehr oder weniger spekulative Parameterwahl zu treffen. Statt dessen haben wir an einem „ungespannten“ korrespondierenden Kohlenwasserstoff-Carbanion-Paar – nämlich dem 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylyl)propen (**3**) und -propenid (**4**), deren Röntgenstrukturdaten wir kürzlich<sup>4)</sup> bestimmten – geprüft, ob sich bei der Verwendung gleicher Parameter für **3** und **4** erwartungsgemäß annähernd übereinstimmende Spannungsenergien ergeben. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

In dem ungespannten System (Übergang **3** → **4**) bleibt die Spannungsenergie im wesentlichen unverändert. Hingegen ergibt sich bei dem Übergang **1** → **2** eine deutliche Zunahme der Spannungsenergie, da die für die Einebnung des C-Gerüsts erforderlichen

Bindungslängen- und -winkeldeformationen sich stärker erhöhend auf die Gesamtspannungsenergie auswirken als der Abbau der Torsionsspannung.

Tab.1. Berechnete Spannungsenergie für 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren (1), 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]-fluorenyl-Anion (2), 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)propen (3) und 1,1,3,3-Bis(2,2'-biphenylylen)allyl-Anion (4)

Verbindung	Bindungsdeformationsenergie [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Winkeldeformationsenergie [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Torsionsspannung <sup>a)</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	Gesamtspannungsenergie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
1	9.2	138.0	94.1	241.3
2	49.0	220.5	—	269.5
3	35.3	129.3	—	164.6
4	19.0	151.0	—	170.0

<sup>a)</sup> Die von Knickungen an sp<sup>2</sup>-Zentren herrührenden Anteile der Spannungsenergie sind in diesem Betrag enthalten.

Beim Übergang 1 → 2 wird demnach ein Teil der gewonnenen π-Elektronenenergie für die Einebnung des C-Gerüsts aufgebraucht. Als Folge müßte z. B. die experimentell bestimmte CH-Acidität von 1 hinter der in der Regel auf berechneten π-Elektronenenergie-Differenzen zwischen Kohlenwasserstoffen und Carbanionen basierenden Erwartung zurückbleiben. Diese Schlußfolgerung bedarf noch einer genaueren Prüfung, indem die beobachteten Spannungsenergie-differenzen bei einer größeren Zahl von aciden Kohlenwasserstoffen in entsprechende Korrelationen einbezogen werden <sup>12)</sup>.

Wendet man die bereits erwähnte Methode von Lindner <sup>8)</sup> auf 1 und 2 an, so ergeben sich für die jeweils berechnete optimale Geometrie Spannungsenergien von 1.80 bzw. 2.06 eV. In Einklang mit dem auf der Basis von Röntgenstrukturdaten erzielten Ergebnis sagen die Modellrechnungen also ebenfalls eine Zunahme der Spannungsenergie beim Übergang 1 → 2 voraus; der berechnete Betrag von 20 kJ mol<sup>-1</sup> kommt nahe an den von uns ermittelten Wert heran.

#### Koordinationsphäre des Li<sup>⊕</sup>-Ions

Bereits in der Lithiumverbindung 4 waren die Li<sup>⊕</sup>-Ionen mit zwei aromatischen Sechsringen poly-hapto koordiniert, allerdings gemeinsam mit einem Ether-Molekül. Ein Vergleich der Koordinationsphären des Li<sup>⊕</sup>-Ions in 2 und 4 ergibt folgendes Bild:

	2	4
Anordnung der Liganden	linear	trigonal
Abstand Li-Sechsring	1.93 Å	2.42 Å
Abstand Li-C (Mittelwert)	2.41 Å	2.82 Å
Abweichung des Li-Atoms von konzentrischer Lage	0.08 Å	0.36 Å

Abgesehen von der linearen Koordination in Form eines Komplexes vom Bis(aren)-metall-Typ fallen bei 2 die stark verkürzten Li-C-Abstände auf. Sie liegen nur um ca.

0.2 Å über den mittleren Li-C-Abständen in Lithiumalkylen (2.2 Å)<sup>13)</sup>. Demzufolge ist auch der Li-Ring-Abstand, der in **4** noch annähernd der Summe aus Li<sup>⊕</sup>-Radius (0.68 Å) und van der Waals-Radius eines Benzolrings (1.7 Å) entspricht, um ca. 0.5 Å verkürzt. Diese Befunde sind nach unserer Auffassung wichtige Hinweise dafür, daß neben elektrostatischen Wechselwirkungen in **2** auch kovalente Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der Sechsringe und den leeren Orbitalen des konzentrisch über den Sechsringen liegenden Li<sup>⊕</sup>-Ions bestehen.

In den Lithiumalkylen bestehen nach den vorliegenden experimentellen<sup>13)</sup> und theoretischen<sup>14)</sup> Untersuchungen im wesentlichen kovalente Wechselwirkungen. Bei Lithiumorganylen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen schließen *Stucky* und Mitarbeiter<sup>3)</sup> aus den Strukturdaten sowohl auf elektrostatische als auch auf kovalente Wechselwirkungen; eine Überprüfung ihrer Vorstellungen durch Modellrechnungen ist jedoch schwierig, da sich in den von ihnen untersuchten Verbindungen in der Koordinationssphäre der Li<sup>⊕</sup>-Ionen *N*-Basen befinden. Diese Schwierigkeit besteht bei **2** nicht, bei dem die Modellbetrachtungen zudem auf die in guter Näherung als isoliert anzusehenden „sandwich“-Untereinheiten beschränkt werden können. Entsprechende Modellrechnungen für die Systeme Li<sup>⊕</sup>/Benzol<sup>15)</sup> und Li<sup>⊕</sup>/Cyclopentadienid<sup>16, 17)</sup> lassen als energieärmste Anordnung diejenige mit dem Li<sup>⊕</sup>-Ion im Zentrum über dem Ring ( $\eta^6$ - bzw.  $\eta^5$ -Koordination) erwarten, eine Voraussage, welche an unserem verwandten System eine erste experimentelle Bestätigung findet.

Wir haben in diesem Zusammenhang durch Modellrechnungen geprüft, ob die Struktur **2 a)** mit einem elektrostatischen Modell und **b)** mit einem MO-Modell in Einklang steht.

### Modellrechnungen

*Elektrostatisches Modell:* Die „sandwich“-Untereinheit wird als ein System von Punktladungen betrachtet. In den durch die Röntgenstrukturanalyse ermittelten Positionen der C- und H-Atome werden ausgehend von der tatsächlichen Geometrie die mit Hilfe der CNDO/2-Methode berechneten Ladungsdichten eingesetzt, die Positionen der beiden positiven Punktladungen werden zur Ermittlung des Minimums der elektrostatischen potentiellen Energie  $E_{\text{POT}}$  variiert. Wegen der in Wirklichkeit endlichen räumlichen Ausdehnung aller Ladungsträger wurde die Variation der Li<sup>⊕</sup>-Positionen auf eine durch das Inversionszentrum führende, zu den Carbanion-Ebenen parallele Ebene beschränkt. Die Berechnungen ergeben, daß  $E_{\text{POT}}$  ein Minimum bei einer symmetrischen Anordnung der Li<sup>⊕</sup>-Ionen auf der experimentell gefundenen Geraden durch die beiden Li<sup>⊕</sup>-Positionen erreicht, wobei der für das Minimum berechnete Li<sup>⊕</sup>-Li<sup>⊕</sup>-Abstand nur geringfügig durch den vorgegebenen Abstand der Carbanion-Ebenen beeinflusst wird (Abb. 4). Abb. 4 zeigt, daß das elektrostatische Modell ein Energieminimum bei einem Li<sup>⊕</sup>-Li<sup>⊕</sup>-Abstand von 6.2 Å liefert, wenn der kristallographisch ermittelte Abstand von 3.86 Å zwischen den Carbanion-Ebenen der Rechnung zugrundegelegt wird. Die berechnete Distanz weicht nur um 0.36 Å vom experimentell ermittelten Wert (5.84 Å) ab, d. h. das elektrostatische Modell beschreibt die Struktur bereits im wesentlichen richtig.

*MO-Modell:* Ob die Ergebnisse einer MO-Behandlung ebenfalls im Einklang mit der beobachteten „sandwich“-Struktur stehen, haben wir durch Anwendung des halbempirischen CNDO/2-Verfahrens<sup>18)</sup> auf **2** geprüft. Wegen des außerordentlichen Rechenaufwands bei einem System dieser Größe wurden die Berechnungen auf die Klärung der Frage beschränkt, ob die experimentell bestimmte Struktur bezüglich der Lage der Li<sup>⊕</sup>-Ionen einem Minimum auf der berechneten Energiehyperfläche entspricht.

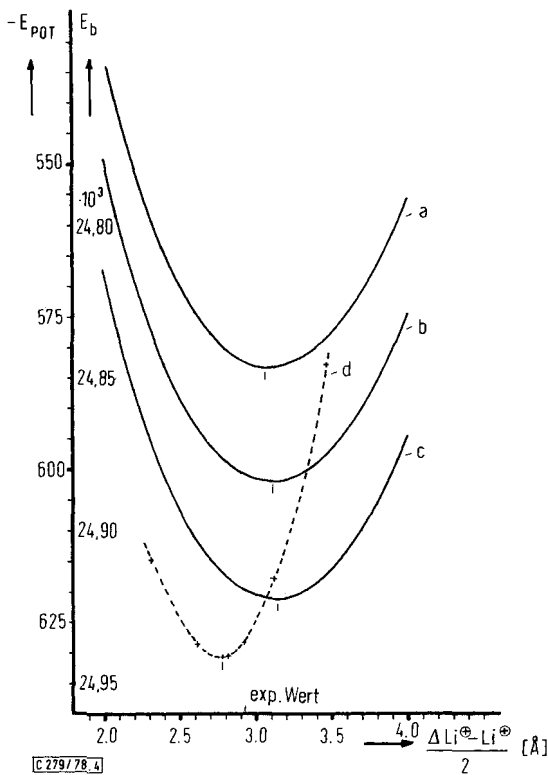


Abb. 4. Berechneter Energieinhalt des Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorens (2) als Funktion des  $\text{Li}^{\oplus}$ - $\text{Li}^{\oplus}$ -Abstands. — Kurve a–c: Die elektrostatische potentielle Energie  $E_{\text{POT}}$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$  eines 2 entsprechenden Systems von Punktladungen; Abstand der Carbanion-Ebenen 4.06 (a), 3.86 (b, kristallographisch ermittelter Wert) bzw. 3.66 Å (c). — Kurve d: Nach dem CNDO/2-Verfahren berechnete Bindungsenergie  $E_b$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; Abstand der Carbanion-Ebenen 3.86 Å

Zunächst wurde die Energie eines aus einem Indenofluorenid-Ion und einem  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ion bestehenden Teilsystems berechnet, in welchem das  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ion im Abstand 1.93 Å über die Carbanion-Ebene hinweggeführt wurde. Es ergeben sich jeweils Energieminima, wenn das  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ion konzentrisch über einem der Ringe des polycyclischen Carbanions angeordnet ist – wie bei den bereits erwähnten<sup>15–17)</sup> einfacheren Modellsystemen. Demnach kommen für 2 als energetisch bevorzugte  $\text{Li}^{\oplus}$ -Positionen nur zentrale Positionen zwischen zwei „sandwich“-artig angeordneten Ringen in Frage. Die Ergebnisse der CNDO/2-Berechnungen für 2, bei denen die experimentell gefundene relative Anordnung der Carbanionen als gegeben vorausgesetzt wurde, sind in Abb. 4 (Kurve d) wiedergegeben. Das Maximum der Bindungsenergie wird bei einem  $\text{Li}^{\oplus}$ - $\text{Li}^{\oplus}$ -Abstand 5.58 Å erreicht. Lieferte das rein elektrostatische Modell einen um 0.36 Å über dem experimentellen Wert liegenden Abstand, so führt das sowohl elektrostatische als auch kovalente Wechselwirkungen berücksichtigende MO-Modell zu einem 0.26 Å darunter liegenden Wert. Die für diese Geometrie berechneten Valenzelektronendichten lassen erkennen, daß die leeren Orbitale des  $\text{Li}^{\oplus}$ -Ions mit der Überschußladung der Carbanionen weitgehend aufgefüllt sind. (Die berechnete Valenzelektronendichte am Lithium beträgt 1.19.)



Die Struktur von **2** ist demnach mit beiden Modellen gut vereinbar. Ob die ungewöhnliche Geometrie von **2** dabei *überwiegend* durch elektrostatische oder *überwiegend* durch kovalente Wechselwirkungen bestimmt ist – eine Frage, die besonders durch neue theoretische Arbeiten<sup>14, 16)</sup> aufgeworfen wird – oder ob sie durch beide Wechselwirkungen *gleichermäßen* begünstigt wird, bleibt offen. Uns erscheint jedoch die letztere Alternative aus den weiter oben erwähnten Gründen wahrscheinlicher.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner, Technische Hochschule Darmstadt, für die Überlassung seines  $\pi$ -SCF-LCAO-MO-Kraftfeld-Programms. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid (**2**): 0.40 g (1.66 mmol) 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren (Fluoraden, **1**)<sup>19)</sup> werden in 30 ml absol. Benzol in einem Arm eines zuvor i. Vak. ausgeheizten

Tab. 2. Atomparameter und Temperaturfaktoren

Anisotroper Temperaturfaktor:  $f_{i \text{ aniso}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Isotroper Temperaturfaktor:  $f_{i \text{ iso}} = \exp[-2\pi^2U(2 \sin \theta/\lambda)^2]$ , Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
Li 1	.1541(4)	.1214(3)	-.0912(4)	2.0 (1)	2.0 (1)	2.6 (2)	.5 (1)	1.1 (1)	.0 (1)
C 10	.0979(2)	-.1004(1)	-.0210(2)	1.49(5)	1.36(5)	1.45(5)	-.08(4)	.71(4)	.00(4)
C 11	.0209(2)	-.1279(1)	-.1695(2)	1.66(5)	1.39(5)	1.48(5)	-.23(4)	.70(4)	-.08(4)
C 12	.0573(2)	-.0895(1)	-.2721(2)	1.68(5)	1.42(5)	1.47(5)	.16(4)	.67(4)	.07(4)
C 13	-.0152(2)	-.1212(1)	-.4187(2)	2.12(6)	1.76(6)	1.45(5)	.22(5)	.83(5)	-.04(5)
C 14	-.1166(2)	-.1875(1)	-.4505(2)	2.13(6)	1.92(6)	1.69(6)	.03(5)	.71(5)	-.26(5)
C 21	.1945(2)	-.0370(1)	-.0237(2)	1.37(5)	1.30(5)	1.60(5)	.10(4)	.69(4)	.16(4)
C 22	.1705(2)	-.0293(1)	-.1790(2)	1.58(5)	1.47(5)	1.81(6)	.16(4)	.92(5)	.05(4)
C 23	.2509(2)	.0280(1)	-.2139(2)	1.84(6)	1.72(6)	2.06(6)	.08(5)	1.19(5)	.31(5)
C 24	.3541(2)	.0785(1)	-.1005(2)	1.72(6)	1.86(6)	2.65(7)	-.12(5)	1.13(6)	.24(6)
C 25	.3784(2)	.0708(1)	.0484(2)	1.41(5)	1.96(6)	2.22(7)	-.23(5)	.72(5)	-.01(5)
C 26	.2998(2)	.0144(1)	.0879(2)	1.48(5)	1.68(6)	1.71(6)	-.11(4)	.58(5)	-.01(5)
C 112	-.0774(2)	-.1936(1)	-.1944(2)	1.54(5)	1.30(5)	1.53(5)	-.06(4)	.61(4)	-.11(4)
C 113	-.1490(2)	-.2242(1)	-.3420(2)	1.78(6)	1.50(6)	1.72(6)	-.10(4)	.61(5)	-.28(5)
C 121	.0484(2)	-.1530(1)	.0621(2)	1.39(5)	1.49(5)	1.44(5)	-.07(4)	.63(4)	.05(4)
C 122	-.0623(2)	-.2106(1)	-.0447(2)	1.34(5)	1.21(5)	1.75(5)	-.00(4)	.71(4)	.01(4)
C 123	-.1315(2)	-.2679(1)	.0053(2)	1.59(5)	1.33(5)	2.05(6)	-.11(4)	.87(5)	.02(5)
C 124	-.0927(2)	-.2726(3)	.1592(2)	2.04(6)	1.41(5)	2.18(6)	-.00(5)	1.23(5)	.17(5)
C 125	.0154(2)	-.2198(1)	.2625(2)	1.81(6)	1.73(6)	1.61(6)	.15(5)	.89(5)	.22(5)
C 126	.0840(2)	-.1592(1)	.2153(2)	1.51(5)	1.77(6)	1.56(5)	-.05(4)	.68(4)	.06(4)
C 33	-.0867(2)	.5501(1)	.5350(2)	2.17(7)	2.50(8)	2.41(8)	.17(6)	.97(6)	-.34(6)
C 34	-.1120(2)	.4596(1)	.4992(3)	2.99(9)	2.92(9)	3.5(1)	-1.25(8)	2.19(8)	-1.04(8)
C 35	.0258(2)	.5910(1)	.5356(2)	3.16(9)	1.84(7)	2.43(8)	-.11(6)	1.45(7)	-.11(6)

Atom	x	y	z	$U \cdot 10^2$
H 13	.004(3)	-.099(2)	-.501(4)	2.9(8)
H 14	-.168(3)	-.209(2)	-.559(4)	3.7(9)
H 23	.237(3)	.035(2)	-.320(3)	2.0(7)
H 24	.412(3)	.116(2)	-.126(3)	2.5(7)
H 25	.455(4)	.108(2)	.129(4)	4. (1)
H 26	.316(3)	.012(2)	.196(3)	2.0(7)
H 113	-.223(3)	-.269(2)	-.371(3)	2.2(7)
H 123	-.208(4)	-.306(3)	-.066(4)	4. (1)
H 124	-.144(3)	-.311(2)	.197(3)	2.5(8)
H 125	.036(3)	-.223(2)	.364(3)	2.3(7)
H 126	.159(3)	-.122(2)	.289(3)	2.2(7)
H 33	-.143(3)	.585(2)	.577(4)	3.7(9)
H 34	-.188(4)	.431(3)	.505(5)	6. (1)
H 35	.047(4)	.653(3)	.567(4)	5. (1)

und mit Argon gefüllten Schlenkrohres gelöst. In den anderen Arm werden 0.6 ml 2.1 N n-Butyllithium (in Hexan) und 30 ml absol. Benzol gegeben. Beide Arme des Schlenkrohres sind über eine Fritte miteinander verbunden. Das Schlenkrohr wird abgeschmolzen. Über die Fritte läßt man die Lösungen ineinander diffundieren. Dabei kristallisieren im Verlaufe von 4 Tagen rubinrote, durchscheinende Kristalle an der Glaswandung aus. Das Schlenkrohr wird unter Argonspülung geöffnet, die überstehende Lösung mit Argon herausgedrückt und die zurückbleibenden Kristalle durch abwechselndes Evakuieren und Argoneinströmen getrocknet. Nach Überführen in ein anderes Gefäß unter Argon werden die Kristalle unter einem Binokular in eine Kapillare ( $\varnothing$  0.5 mm), die ebenfalls i. Vak. ausgeheizt und mit Argon gespült wurde, gebracht. Die Kapillare wird abgeschmolzen und der Kristall vermessen.

*Gang der Röntgenstrukturbestimmung von 2:* Mit gefilterter Mo-K $\alpha$ -Strahlung wurden auf einem lochstreifengesteuerten Siemens-Diffraktometer mit Kühlzusatz<sup>20)</sup> Reflexintensitäten von 8818 unabhängigen Reflexen mit  $\sin \Theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$  bei  $-160^\circ\text{C}$  gemessen. Bei Durchführung der üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurde auch die geringe Absorption der Glaskapillare, in der sich der Kristall befand, berücksichtigt. 1197 Reflexe mit  $|F_{\text{obs}}| \leq 0$  wurden als unbeobachtet eingestuft. Die Strukturbestimmung und Ermittlung der Lage der C-Atome erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmsystems MULTAN<sup>21)</sup>. Die Bestimmung der noch fehlenden Atome durch Differenz-Fourier-Synthese und die least-squares-Verfeinerungen wurden mit dem Programm X-RAY 76<sup>22)</sup> durchgeführt. Für die C- und Li-Atome wurden anisotrope, für die H-Atome isotrope Temperaturparameter verwendet. Die Verfeinerung ergab nach Durchführung einer Absorptionskorrektur für alle Reflexe mit  $|F_o| > 0$  den R-Wert 0.103. Eine Extinktionskorrektur ergab nur sehr geringe Werte des Extinktionskoeffizienten und wurde daher vernachlässigt. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese enthielt Restdichtemaxima mit  $\rho \leq 0.4 \text{ e/\AA}^3$ , lokalisiert in der Nähe der Bindungsmittelpunkte der C-C-Bindungen. Die Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Für die Strukturfaktorberechnungen wurden die analytischen Näherungen der Atomformfaktoren nach Cromer und Mann<sup>23)</sup> verwendet<sup>24)</sup>.

*Die Berechnung der Spannungsenergie und Molekülgeometrie für 1, 2 und 2H-Cyclopenta[jk]-fluoren* erfolgte nach Lit.<sup>8)</sup> mit dem dort angegebenen Parameter-Satz. Für das 2-Anion ergaben sich die in Tab. 3 aufgeführten Bindungslängen und Bindungswinkel. – Die in Tab. 1 angegebenen Spannungsenergien wurden mit dem gleichen Parameter-Satz ausgehend von den Röntgenstruktur-Daten berechnet.

Tab. 3. Nach einem kombinierten  $\pi$ -SCF-LCAO-MO- und Kraftfeld-Verfahren<sup>8)</sup> berechnete Bindungslängen und Bindungswinkel in dem Carbanion 2; Bezifferung wie in Abb. 1

Bindungslängen c - c [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel c - c - c [ $^\circ$ ]	
10 - 11	1.404	11 - 10 - 21	105.2
10 - 21	1.461	12 - 22 - 21	109.1
11 - 12	1.402	12 - 22 - 23	128.9
12 - 13	1.396	21 - 22 - 23	122.1
12 - 22	1.478	22 - 23 - 24	116.2
13 - 14	1.419	23 - 24 - 25	122.1
21 - 22	1.446	24 - 25 - 26	122.7
22 - 23	1.399	21 - 26 - 25	116.3
23 - 24	1.397	12 - 13 - 14	116.8
24 - 25	1.414	13 - 14 - 113	126.7
25 - 26	1.394	10 - 21 - 26	131.9
26 - 27	1.409	10 - 21 - 22	107.4
		22 - 21 - 26	120.7

**Berechnungen zum elektrostatischen Modell:** Die Atomkoordinaten wurden derart in ein kartesisches Koordinatensystem transformiert, daß das Inversionszentrum in den Koordinatenursprung, die Lithiumatome auf die x-Achse und die Ausgleichsebenen durch das C-Gerüst der Carbanionen in x,y-Ebenen fallen. Mit Hilfe der CNDO/2-Methode wurde ausgehend von der tatsächlichen Geometrie des Carbanions die Ladungsdichte in den verschiedenen Positionen berechnet. Sodann wurde für das Gesamtsystem, bestehend aus entsprechenden Punktladungen in den nicht variablen Positionen der C- und H-Atome und in den variablen Positionen der Li<sup>⊖</sup>-Ionen das in der Umgebung erzeugte Potential  $P$  sowie die elektrostatische potentielle Energie  $E_{\text{POT}}$  berechnet:

$$P = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{e_0 \cdot e_i}{r_{k,i}} \quad E_{\text{POT}} = \sum_{i=1, j=i+1}^{i=1-N, j=N} \frac{e_j \cdot e_i}{r_{j,i}}$$

( $e_0$  = Elementarladung;  $e_i, e_j$  = Punktladungen am Zentrum  $i, j$ ;  $r_{i,k}$  bzw.  $r_{j,i}$  = Abstand der Zentren;  $N$  = Anzahl der Zentren)

Für die Koordinatentransformation und die Berechnung von  $P$  bzw.  $E_{\text{POT}}$  wurde ein FORTRAN-Programm erstellt. Das Programm ist für maximal 150 Atome und  $30 \times 30 \times 10$  Raumpunkte dimensioniert<sup>25)</sup>.

**CNDO-Berechnungen:** Für die CNDO-Berechnungen wurde unter Verwendung der QCPE-Programme 136 und 223 ein FORTRAN-Programm erstellt, das die Ausdehnung der Berechnungen auf große Moleküle (bis zu 180 Orbitale) gestattet<sup>25)</sup>. Die aufwendigen Rechnungen wurden auf den Anlagen der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin und des Wissenschaftlichen Rechenzentrums Berlin auf einer CDC CYBER 72 und 175 ausgeführt.

## Literatur

- <sup>1)</sup> 4. Mitteilung: D. Bladauski, H.-J. Hecht, D. Rewicki und H. Dietrich, *Angew. Chem.* **89**, 490 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 474 (1977).
- <sup>2)</sup> Teil der geplanten Dissertation D. Bladauski, Freie Universität Berlin.
- <sup>3)</sup> W. E. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 737 (1975), und dort angegebene Literatur.
- <sup>4)</sup> D. Bladauski und D. Rewicki, *Chem. Ber.* **110**, 3920 (1977).
- <sup>5)</sup> H. Dietrich, D. Bladauski, M. Große, K. Roth und D. Rewicki, *Chem. Ber.* **108**, 1807 (1975).
- <sup>6)</sup> J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7339 (1972); R. Zerger, W. Rhine und G. D. Stucky, ebenda **96**, 5441 (1974).
- <sup>7)</sup> P. Luger, Ch. Tuchscherer, M. Große und D. Rewicki, *Chem. Ber.* **109**, 2596 (1976).
- <sup>8)</sup> H. J. Lindner, *Tetrahedron* **30**, 1127 (1974).
- <sup>9)</sup> Die von Lindner<sup>8)</sup> entwickelte Methode sagt im übrigen für **1** eine gefaltete, für 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren eine ebene Struktur voraus. Auch in diesen Fällen ist die Übereinstimmung mit den inzwischen<sup>5, 7)</sup> ermittelten Strukturdaten gut. (Die mittleren Abweichungen der berechneten Bindungslängen und -winkel betragen bei **1** 0.006 Å bzw. 1.5°, bei 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren 0.01 Å bzw. 1.1°.)
- <sup>10)</sup> F. H. Westheimer, in M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Kap. 12, J. Wiley and Sons, Inc., New York 1956.
- <sup>11)</sup> Wir haben die von Lindner<sup>8)</sup> zusammengestellten Parameter verwendet.
- <sup>12)</sup> D. Bladauski und D. Rewicki, unveröffentlicht.
- <sup>13)</sup> H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **16**, 681 (1963); E. Weiss und E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2**, 197 (1964); R. Zerger, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974).
- <sup>14)</sup> N. C. Baird, R. F. Barr und R. K. Datta, *J. Organomet. Chem.* **59**, 65 (1973); M. F. Guest, I. H. Hillier und V. R. Saunders, ebenda **44**, 59 (1972); K. Ohkubo, H. Shimada und M. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2025 (1972); G. R. Peyton und W. H. Glaze, *Theor. Chim. Acta* **13**, 259 (1969); A. H. Cowley und W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 34 (1969). — Siehe aber auch: A. Streitwieser jr., J. E. Williams, S. Alexandratos und J. M. McKelvey, ebenda **98**, 4778 (1976).
- <sup>15)</sup> D. Heidrich, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3751.

- <sup>16)</sup> S. Alexandratos, A. Streitwieser jr. und H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7959 (1976).
- <sup>17)</sup> N. T. Anh, M. Elian und R. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 110 (1978).
- <sup>18)</sup> J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, 1. Aufl., Mc Graw-Hill, Inc., New York 1970.
- <sup>19)</sup> G. Baum und H. Shechter, *J. Org. Chem.* **41**, 2120 (1976).
- <sup>20)</sup> H. Dietrich, *Meßtechnik* **76**, 303 (1968); H. Dietrich und H. Dierks, ebenda **78**, 184 (1970).
- <sup>21)</sup> P. Main, M. M. Woolfson und G. Germain, MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Version 1975, Univ. of York Printing Unit, York 1975.
- <sup>22)</sup> J. M. Stewart (Editor), X-RAY 76, Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- <sup>23)</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).
- <sup>24)</sup> Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturaktoren kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.
- <sup>25)</sup> Die Programm-Versionen können von Prof. Dr. W. Broser angefordert werden.

[279/78]