

Polyolithiumkomplexe aus phenylsubstituierten 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalenen und verwandten Verbindungen und Lithium

Borislav Bogdanović^{*a}, Alexis Cordi^{a)a}, Halszka Stepowska^{b)a},
Paolo Locatelli^{c)a}, Bernd Wermeckes^{d)a}, Ursula Wilczok^a, Klaus Haertel^b
und Heinrich Richtering^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim (Ruhr) 1, und
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^b,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 14. März 1983

Phenylsubstituierte 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalene (**1a–d**) und 3*H*-1,2-Dithiol-3-thione (**2a, b**), 2-(4-Phenyl-3*H*-1,2-dithiol-3-yliden)acetophenon (**3**) und 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantrion (**4**) reagieren in Tetrahydrofuran oder 2-Methyltetrahydrofuran bei 0°C mit 7–10 Li/mol zu hochreaktiven, löslichen Polyolithiumkomplexen, die durch Ausfällung mit Pentan als Feststoffe der Zusammensetzung $ALi_{7-10} \cdot THF$, A = Ausgangsverbindung, isoliert werden können. Für den aus **1a** und 10 Li in THF erhältlichen Polyolithiumkomplex wurde aufgrund der Reaktion mit Wasser bzw. Methyljodid, Pentacen und Wasserstoff die Konstitution **5a** vorgeschlagen. Die Annahme, daß in **5a** und in dem vergleichbaren Komplex **5b** (aus **1b** und 9 Li) Li_2S -Moleküle komplexgebunden sind, wird insbesondere durch 7Li - und 1H -NMR-Messungen an festem **5b** unterstützt.

Polyolithium Complexes from Phenyl-substituted 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalenes and Related Compounds and Lithium

Phenyl-substituted 1,6,6a λ^4 -trithiapentalenes (**1a–d**) and 3*H*-1,2-dithiole-3-thiones (**2a, b**), 2-(4-phenyl-3*H*-1,2-dithiol-3-ylidene)acetophenone (**3**), and 1,5-diphenyl-1,3,5-pentanetrione (**4**) react in tetrahydrofuran or 2-methyltetrahydrofuran at 0°C with 7–10 Li/mol to form highly reactive, soluble polyolithium complexes. These can be precipitated from solution by addition of pentane and have the composition $A Li_{7-10} \cdot THF$, where A = starting compound. The polyolithium complex obtained from **1a** and 10 Li is suggested to have the constitution **5a** on the basis of reaction with water, methyl iodide, pentacene, and hydrogen, respectively. The assumption that **5a** and the analogous complex **5b** (formed by reacting **1b** and 9 Li) contain Li_2S molecules in complexed form is supported in particular by solid state 7Li and 1H NMR measurements.

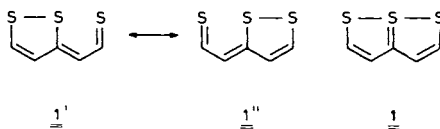
Im Rahmen der Arbeiten über die Reaktivität von 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalenen (**1'** ↔ **1''** bzw. **1**)¹⁾ gegenüber Metall- bzw. metallorganischen Verbindungen^{2–4)} untersuchten wir ihre Reaktion

^{a)} Jetzt Continental Pharma, Machelen (Belgien).

^{b)} Jetzt Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warszawa (Polen).

^{c)} Jetzt Institut für Makromolekulare Chemie des C. N. R., Milano (Italien).

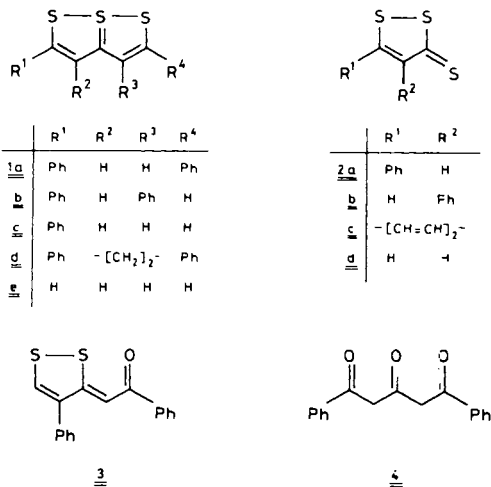
^{d)} Jetzt Abteilung für Chemie der Universität Duisburg.



mit Lithium in solvatisierenden Medien wie Tetrahydrofuran (THF) und 2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF)⁵⁾. Wie sich dabei herausstellte, reagieren phenylsubstituierte Trithiapentalene (**1a – d**) sowie die ihnen verwandten phenylsubstituierten 3*H*-1,2-Dithiol-3-thione (**2a, b**), 2-(4-Phenyl-3*H*-1,2-dithiol-3-yliden)acetophenon (**3**) und 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantrion (**4**) und andere Verbindungen mit Lithium in THF oder MeTHF zu bisher unbekanntem, löslichen Polyolithiumkomplexen⁸⁾, über deren Darstellung und Charakterisierung im folgenden berichtet wird. Das besondere Interesse an diesen Systemen rührt u. a. von ihren katalytischen Eigenschaften her – da sie als solche, bevorzugt aber in Kombination mit geeigneten Metallsalzen, als Katalysatoren für die Lithierung von 1-Alkenen^{8b,9)}, sowie für die Hydrierung von Lithium⁸⁾ verwendet werden können.

Reaktion von **1 – 4** mit Lithium in THF oder MeTHF

Die jeweiligen Verbindungen **1 – 4** wurden in THF oder MeTHF bei 0°C mit einem großen Überschuß Lithiumsand (Molverh. 1:16–60) umgesetzt. Dabei wurde der Reaktionsfortgang durch Probenentnahme und acidimetrische Bestimmung der gelösten Lithiummenge in den Proben verfolgt. In Tab. 1 ist für die Versuche in THF der Anstieg der Li-Konzentration, in mol Li/mol Verbindung, gegen die Reaktionszeit angegeben. Bei den phenylsubstituierten Trithiapentalenen **1a – c** steigt die Lithiumkonzentration nach 4–5 Stunden auf Werte von 9–10 Li/**1a – c** und danach nur noch verhältnismäßig langsam an. Der langsame Anstieg der Li-Konzentration wird auf die



Reaktion von THF mit Lithium und/oder mit den in THF gelösten Polyolithiumkomplexen zurückgeführt. In MeTHF (Tab. 2), das gegenüber Lithiumangriff bedeutend stabiler ist¹⁰⁾, bleibt daher die Li-Konzentration nach dem Erreichen der Werte von

Tab. 1. Anstieg der Li-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit für die Reaktion von 1–4 mit Lithium in THF bei 0°C

Verb.	Anfangs-konz. von 1–4 [mol/l]	THF [ml]	Molverh. Li/Verb.	mol Li/mol Verb.						
				Reakt.-Zeit [h]						
1a	0.05	100	43	8.9	9.4	9.7	9.9	11.0	11.3	12.2
				1	2	4	6	23	30	47
1b	0.05	50	20	3.3	8.7	9.2	10.6	11.3		
				2	4.4	6.5	25	48		
1c	0.04	25	20	5.9	7.1	9.0	9.0	9.6 ^{a)}		
				0.5	1.5	4	6	24		
1d	0.09	35	30	4.6	6.8	7.3	8.1	9.1	9.2	9.9
				0.5	1	2	4	8	28	48
1e	0.03	30	20	0.5	1.2	2.0	1.9			
				1.5	6	24	46			
2a	0.05	50	16	2.3	7.0	7.0	8.7	9.5		
				1	2.5	5.5	24	52		
2b	0.02	100	29	0.5	6.7	6.9	7.3	7.1		
				10	20	44	64	88		
2c	0.05	50	40	3.6	5.7	5.8	8.1			
				1	3	5	26			
2d	0.06	20	38	2.2	2.1	2.2	2.1			
				1	3.5	23	31			
3	0.05	60	26	10.5						
				18						
4	0.07	75	23	7.0	7.5	8.6	9.0	9.5		
				2.5	6	22	31	47		
4	0.08	300	60	7.5	8.1	8.8	9.0	9.5		
				2	5	18	27	43		

^{a)} Farbveränderungen: 15 min – dunkelrot, 30 min – braun, 45 min – grün, 110 min – blau.

Tab. 2. Anstieg der Li(Na)-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit für die Reaktion von 1a, b mit Lithium (Natrium) in MeTHF bei 0°C

Verb.	Anfangs-konz. von 1a, b [mol/l]	MeTHF [ml]	Molverh. Li(Na)/Verb.	mol Li (Na)/mol Verb.						
				Reakt.-Zeit [h]						
1a	0.05	100	40 (Li)	9.1	9.6	9.8	10.0	10.6		
				1	2	4	7	73		
1a	0.05	50	40 (Na)	4.1	4.7	4.9	6.2	9.6	9.7	10.0
				1	3	5	24	47	125	143
1b	0.05	100	40 (Li)	8.6	9.1	9.5	9.6	10.0	10.4	
				1	2	4	6	23	48	
1b	0.1	30	40 (Li)	9.0	9.2	9.4	9.6	9.9	10.1	
				1	2	4	6	24	48	

9 – 10 Li/1a bzw. 1b nahezu konstant. (Wie aus Tab. 2 außerdem hervorgeht, reagiert 1a in MeTHF auch mit Natrium, wobei innerhalb von 5 Stunden ca. 5 Na/1a in Lösung gehen.) Von den phenylsubstituierten 3H-1,2-Dithiol-3-thionen reagiert 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion (2a) in THF (Tab. 1) innerhalb von 2,5 Stunden mit 7 Li/2a, während bei 4-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion (2b) das Molverhältnis von ≈ 7 Li/2b erst nach einer Induktionsperiode von ca. 10 Stunden und einer Gesamtzeit von 20 Stunden erreicht wird. 3H-1,2-Benzodithiol-3-thion (2c) reagiert mit ≈ 6 Li/2c, bevor die Li-Auflösung erheblich langsamer wird. 1,5-Diphenyl-1,3,5-pentantrion (4) löst innerhalb von 5 Stunden ca. 8 Li/4 auf. Während der Reaktion der genannten Verbindungen mit Lithium treten vielfach Farbveränderungen der tiefgefärbten Lösungen auf, die Ausscheidung von Lithiumsulfid, bzw. von Lithiumoxid im Falle von 4, wird hingegen nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu phenylsubstituierten Trithiapentalenen und Dithiolthionen verhalten sich die nichtsubstituierten Verbindungen dieser Art (1e bzw. 2d) bei der Reaktion mit Lithium in THF (Tab. 1) „normal“, d. h. sie reagieren, wie für Dianion-Bildung¹¹⁾ erwartet wird, mit 2 Li/1e bzw. 2d. Erst durch die Einführung von Phenylgruppen wird demnach bei Trithiapentalenen bzw. Dithiolthionen die Voraussetzung für ihre Reaktion mit 9 – 10 bzw. 6 – 7 Li geschaffen.

Die auf geschilderte Weise in Lösung (THF oder MeTHF) dargestellten Polyolithiumkomplexe lassen sich aus diesen durch Zugabe von Pentan, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Monoglyme ausfällen. Nach anhaltendem Trocknen im Hochvakuum erhält man intensiv farbige, extrem luftempfindliche Feststoffe, deren Zusammensetzung annähernd der Formel ALi_xDo ($A =$ Ausgangsverbindung, $x = 7 - 10$, $Do =$ Elektronendonator-Molekül) entspricht. So wurden durch Umsetzung von 1a, 1b, 2a bzw. 4 mit Lithium in THF und anschließende Zugabe von Pentan die Polyolithiumkomplexe der Zusammensetzung annähernd¹²⁾ entsprechend [1a Li₁₀ (THF)] (5a), [1b Li₉ (THF)] (5b), [2a Li₇ (THF)] bzw. [4 Li₈ (THF)] erhalten. Durch Zugabe von TMEDA zu einer THF-Lösung des Polyolithiumkomplexes aus 4 und Lithium ließ sich ein Feststoff der Zusammensetzung annähernd entsprechend [4 Li₈ (TMEDA)] isolieren. Wie am Beispiel von „[1b Li₉ (THF)]“ und „[4 Li₈ (THF)]“ gezeigt wurde, lassen sich die in fester Form erhaltenen Polyolithiumkomplexe erneut in THF auflösen und durch wiederholte Ausfällung mit Pentan mit unveränderter Zusammensetzung zurückgewinnen. In keinem Falle ließ sich jedoch durch Hydrolyse oder Alkoholyse eines Polyolithiumkomplexes (vgl. auch nächster Abschnitt) die Ausgangsverbindung (A) zurückgewinnen. Die Versuche, die aus Trithiapentalenen und verwandten Verbindungen und Lithium oder Natrium darstellbaren Polyalkalimetallkomplexe in kristalliner Form zu erhalten, scheiterten. In Zusammenhang mit diesen Arbeiten gelang es jedoch, die Kristallstruktur des THF-TMEDA-Adduktes des Benzophenondilithiums aufzuklären¹³⁾.

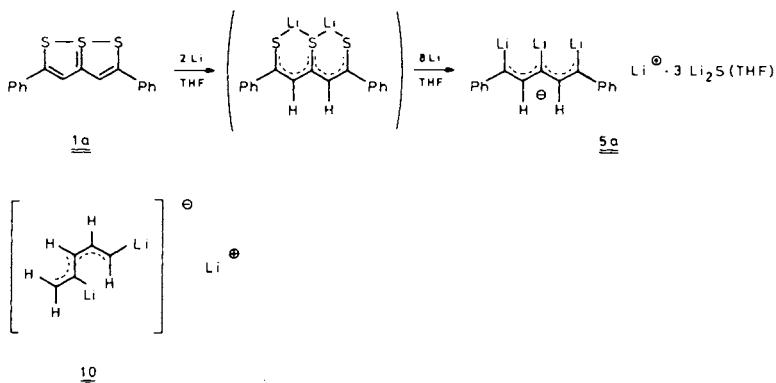
Charakterisierung der Polyolithiumkomplexe 5a und 5b

Der aus 1a und überschüssigem Lithium in THF oder MeTHF darstellbare Polyolithiumkomplex 5a wurde durch folgende Reaktionen charakterisiert (Schema 1): Die Hydrolyse bei 0°C in THF lieferte außer Lithiumsulfid (83%) und Lithiumhydroxid

THF- oder MeTHF-Lösung von **5a** 1.3 – 1.5 mol H₂/mol **5a** auf, wobei aus der Lösung ein Gemisch von Li₂S und LiH ausgeschieden wird; als organische Hydrolyseprodukte wurden hierbei die Kohlenwasserstoffe **6** (64%) und C₃₄H₂₆ (8%) nachgewiesen.

Die Hydrolyse- und Alkoholyseprodukte bzw. die Produkte der Reaktion von **5a** mit CH₃I (Schema 1) legen es nahe anzunehmen, daß während der Reaktion des Trithiapentalens (**1a**) mit Lithium zu **5a** sämtliche C – S- und S – S-Bindungen in **1a** gespalten und durch C – Li- und S – Li-Bindungen ersetzt werden¹⁴⁾. Die reduktive Spaltung von C – S-Bindungen in Schwefel-Heterocyclen^{15a)} und Alkylphenylsulfiden^{15b)} durch metallisches Lithium in THF unter Bildung von lithiumorganischen Verbindungen und Lithium-thiophenolaten ist beschrieben. Während der Bildung von **5a** in THF oder MeTHF, wie auch danach, wird aus derlei Lösungen keine Ausscheidung von Lithiumsulfid beobachtet, vielmehr wird Lithiumsulfid erst bei der Hydrolyse bzw. Hydrierung von **5a** sowie bei der Hydrolyse des Feststoffes „[**1a** Li₁₀(THF)]“ freigesetzt. Es erscheint daher sinnvoll anzunehmen, daß das bei der Spaltung von C – S- und S – S-Bindungen in **1a** durch Lithium entstehende Lithiumsulfid nicht das stabile Li₂S-Kristallgitter bildet, sondern von der gleichzeitig entstehenden Organolithiumverbindung komplexiert und dadurch in Lösung gehalten wird. Eine starke Unterstützung findet diese Annahme durch die im nächsten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse der ⁷Li- und ¹H-NMR-Messungen an festem, mit **5a** in jeder Weise vergleichbarem Polyolithiumkomplex „[**1b** Li₉(THF)]“ (**5b**), wonach in festem **5b** keine makroskopischen Li₂S-Teilchen vorliegen. Für die Spaltung sämtlicher C – S- und S – S-Bindungen in **1a** mit Lithium werden formal insgesamt zehn Li-Atome, zwei für die S – S- und acht für die C – S-Bindungen, benötigt, was experimentell auch gefunden wird. Die Reaktion von **1a** mit Lithium in THF (oder MeTHF) zu **5a** kann demnach gemäß Schema 2 formuliert werden.

Schema 2



Die vorgeschlagene Konstitutionsformel für **5a** steht in einer gewissen Beziehung zu derjenigen der aus 1,4-Pentadien und Lithium durch katalytische Lithiierung erhaltene Verbindung C₅H₅Li₃(THF)₂(TMEDA) (**10**)^{9,16)}, da in **10** auch ein in Vinylpositionen durch Lithium substituiertes Pentadienyllithium-System vorliegt. Die Art, wie Lithiumsulfid in **5a** komplexgebunden ist, ist noch unbekannt.

Mit der vorgeschlagenen Konstitutionsformel **5a** lassen sich die in Schema 1 angegebenen Reaktionen, u. a. die Bildung von Dimeren bei der Reaktion von **5a** mit Pentacen, zwanglos interpretieren. Von der besonderen Reaktivität des in **5a** komplexgebundenen „löslichen Lithiumsulfids“ zeugt die Reaktion mit Methyljodid zu Trimethylsulfoniumjodid bei Raumtemperatur. In THF suspendiertes Li_2S reagiert unter diesen Bedingungen mit Methyljodid nicht. Über eine ebenfalls besonders reaktive, „lösliche Form des Lithiumsulfids“, die bei der Reduktion von elementarem Schwefel mit Lithiumtriethylboranat in THF entsteht, berichteten Gladysz et al.¹⁷⁾, jedoch handelt es sich dabei nach Angaben der Autoren eher um übersättigte Li_2S -Lösungen.

Die Protolyse von **5b** in THF bei -78°C verläuft analog wie die von **5a**, wobei als Reaktionsprodukte Li_2S und Kohlenwasserstoffe mit Molmassen von 220, 222 und 224, entsprechend Diphenyl-pentadienen, -pentenen bzw. -pentanen, nachgewiesen werden konnten. Die Ausbeute an C_{17} -Kohlenwasserstoffen in diesem Fall liegt jedoch wesentlich niedriger als bei der Hydrolyse bzw. Protolyse von **5a**, da außerdem noch oligomere Produkte entstehen. Die Reaktion von **1b** mit Lithium zu **5b** läßt sich analog wie die von **1a** formulieren.

⁷Li- und ¹H-Kernresonanz-Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen an **5b**

Für ⁷Li findet man in festem **5b** bei -50°C (und 16 MHz) eine etwa 5.5 Gauß breite Kernresonanz-Absorptionslinie. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Breite ab und erreicht 0.3 Gauß bei 160°C . Eine Struktur der Linie, die auf chemisch verschiedene Li-Atome zurückzuführen wäre, ist nicht zu erkennen. Die Bewegungsverschmälerung ist in Abb. 1 dargestellt und mit denjenigen von Li- bzw. Li_2S -Pulver verglichen.

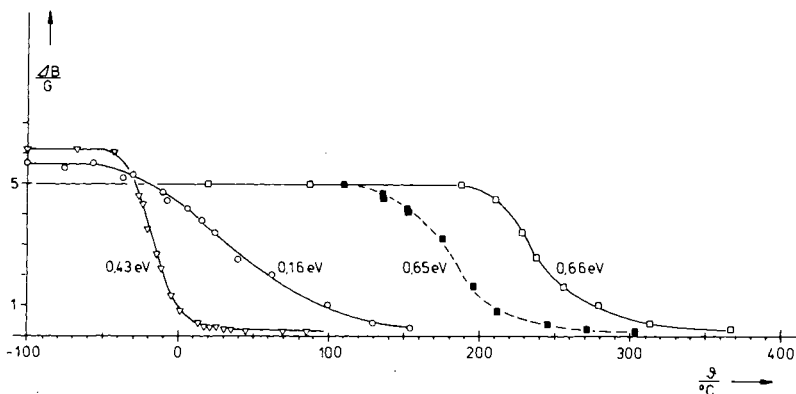


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Linienbreite ΔB des ⁷Li: -○-, **5b**; -□-, Li_2S ¹⁸⁾; -■-, $\text{Li}_2\text{S} + 1\% \text{SrS}$ ¹⁸⁾; -▽-, Li-Metall¹⁹⁾

Das ⁷Li-Signal in **5b** kann danach nicht von (etwa durch Hydrolyse gebildetem) Li_2S herrühren. Das wird auch durch die folgenden Befunde mit großer Sicherheit ausgeschlossen:

1. Die ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationszeit beträgt in **5b** bei 15 MHz und 25°C $T_1 = 0.12$ s. Der entsprechende Wert in Li_2S liegt erheblich über 10 s; erst zwischen 500 und 600°C wird als kleinster Wert 0.27 s erreicht¹⁸⁾.

2. Die auf gleiche Kernzahl und gleiche Meßbedingungen bezogene integrale Absorption der ^7Li -Linie beträgt nur 40% derjenigen in Li_2S . Das ist auf eine statische Quadrupol-Wechselwirkung zurückzuführen, die im kubischen Li_2S fehlt. Die Umgebung der Li-Kerne in **5b** weicht also erheblich von kubischer Symmetrie ab, etwa in gleichem Ausmaß wie in festem Li_2CO_3 .

Die Quadrupol-Wechselwirkung zwischen Li-Kernen und ihrer Umgebung ist wahrscheinlich der Grund für die schnelle Spin-Gitter-Relaxation. Sie erklärt qualitativ auch die Tatsache, daß die Raumtemperatur-Linienbreite bei 4 MHz um etwa 30% größer als bei 16 MHz ist.

Die obigen Argumente schließen Lithium in sehr kleinen Li_2S -Partikeln (mit < 100 Li-Atomen) nicht aus, denn in so kleinen Teilchen spielen Grenzflächeneffekte eine entscheidende Rolle und solche Effekte könnten die Beobachtungen erklären. Als so extrem fein verteiltes Li_2S können aber nur 6 von 9 Li vorliegen und die Messungen sprechen dafür, daß nicht 2 verschiedene Li-Atome vorliegen und daß andererseits alle 9 Li beobachtet werden.

Die chemische Verschiebung von ^7Li in **5b** konnte wegen der großen Linienbreite nicht genau bestimmt werden, sie liegt im Bereich zwischen denen von LiBr und Li_2S , die um etwa 20 ppm verschieden sind. (Die Knight-Verschiebung in Li beträgt dagegen -240 ppm²⁰⁾.)

Jedenfalls ist bei der Entwicklung einer Vorstellung über die Verteilung von Li in **5b** zu berücksichtigen, daß schon bei etwa 70°C die Korrelationszeit für den Platzwechsel der Li-Atome den Wert von 10^{-5} s unterschreitet und daß zu der Temperaturabhängigkeit dieser Korrelationszeit eine kleine Aktivierungsenergie gehört (≈ 5 kcal \cdot mol $^{-1}$ oder weniger).

Die Linienbreite für ^7Li ändert sich nicht, wenn der Restgehalt an Lösungsmittel in **5b** aus perdeutertem THF besteht. Die THF-Protonen tragen also zur ^7Li -Linienbreite nicht bei. (Das gilt nicht für die Breite der ^1H -Linie (s. unten), woraus folgt, daß das verbleibende Lösungsmittel molekular verteilt in **5b** vorliegt.)

Die ^1H -Resonanz in **5b** zeigt ebenfalls eine breite Linie ohne Struktur (6.6 G bei 25°C). Anders als im Fall von ^7Li wird sie mit zunehmender Temperatur kaum schmaler. Daraus kann man schließen, daß die ^7Li -Kerne zur ^1H -Linienbreite nur unwesentlich beitragen. Dann kann aber auch der ^1H -Beitrag zur ^7Li -Linienbreite nicht allein entscheidend sein und die Li-Li-Abstände in einem Modell müssen klein genug sein, um einen wesentlichen Teil der beobachteten statischen Linienbreite von ^7Li zu erklären. (Befinden sich jeweils 9 Li-Atome in Gruppen zusammen, so führt ein mittlerer Abstand von 2.7 Å zur beobachteten Linienbreite.)

Die ^1H -Linienbreite wird durch den Einbau von 9 Li und perdeutertem THF schmaler als in der organischen Ausgangssubstanz **1b** (**1b** 4.4 G und **5b** mit $[\text{D}_8]\text{THF}$ 3.5 G). Dies ist nur erklärbar, wenn durch die Aufweitung beim Einbau von Li (und Lösungsmittelresten) die intermolekulare H-H-Wechselwirkung in **5b** erheblich verringert und nicht im gleichen Maße durch eine H-Li-Wechselwirkung kompensiert

wird. Die starke Zunahme der ^1H -Linienbreite in **5b** (mit THF) beruht auf dem Beitrag der Protonen aus dem THF (Zunahme um 3 G). Weitergehende Schlüsse auf die Verteilung der Li-Atome in **5b** lassen sich aus den vorliegenden ^1H -Messungen nicht ziehen.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^1H ließ sich – vermutlich wegen der großen Linienbreite – nicht bestimmen. Sie konnte aber aus dem Sättigungsverhalten zu etwa 50 ms (zwischen 25 und 100 ms) bei Raumtemperatur abgeschätzt werden. Das ist eine für feste organische Stoffe relativ kurze Relaxationszeit, wie sie z. B. ganz ähnlich auch im Anthracen gefunden wird. Diese kurze Relaxationszeit erlaubt die Messung der ^1H -Linie in **5b** mit relativ großer Einstrahlungsintensität, die andererseits für den Nachweis der breiten Linie auch erforderlich ist. In der beobachteten integralen Absorption wird nur der Beitrag der 12 ^1H -Kerne am **1b** gefunden, nicht aber der Beitrag der Protonen an in der Substanz noch vorhandenen Lösungsmittel THF (etwa 1.6 THF pro **1b**, entsprechend ebenfalls etwa 12 Protonen). Es ist anzunehmen, daß für diese Protonen die Relaxationszeit viel länger ist und sie deshalb zu unseren Breitlinienmessungen nicht beitragen, weil sie durch die benutzte Einstrahlungsintensität gesättigt werden.

An zylindrischen Preßkörpern von **5b** (Durchmesser 7 mm, Herstellung unter einem Druck von $3 \cdot 10^8$ Pa) wurde die elektrische Leitfähigkeit zwischen 25 und 120 °C gemessen. Sie beträgt bei 60 °C etwa $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und die Temperaturabhängigkeit entspricht einer Aktivierungsenergie von 15 kcal $\cdot \text{mol}^{-1}$ (21). Rechnet man die bei den KMR-Messungen erhaltene Li-Platzwechselfrequenz mit einer mittleren Sprungweite von 3 Å nach der Nernst-Einstein-Formel in eine Leitfähigkeit um, so erhält man viel größere Werte (Faktor 30 bis 100) als experimentell gefunden wurden. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die gefundene Leitfähigkeit von Verunreinigungen herrührt. Aus den für die Bestimmung der integralen Absorption ermittelten Massen pro Volumen der pulverigen Substanzen im Proberöhrchen erhält man als entsprechende „Molvolumina“ die Werte $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für **1b** und $800 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für **5b**. Das Molvolumen von 10 Li (Metall) und THF beträgt zusammen $270 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Den Herren Dr. D. Henneberg und Priv. Doz. Dr. G. Schomburg sowie ihren Mitarbeitern danken wir für die Messung und Diskussion der Massenspektren und der Gaschromatogramme. Den Herren Ing. (grad.) K. Schlichte, M. Schwickardi und Ing. (grad.) B. Spliethoff danken wir für die Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die cw-Absorptionssignale von ^7Li und ^1H in **5b** wurden mit einem Breitlinienspektrometer registriert (Varian DP 60), für dessen Probenkopf ein Dewar-Einsatz zur Temperierung der Probe zur Verfügung stand. Zur Bestimmung der integralen Absorption wurden verschiedene Vergleichssubstanzen herangezogen (22). Für die Messung der Spin-Gitter-Relaxation von ^7Li stand ein Kernresonanz-Impulsspektrometer (Bruker BKR 321 s) mit Elektromagnet und Kryomagnet zur Verfügung. – Elementaranalysen: Fa. Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr.

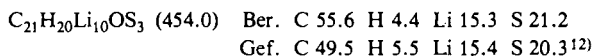
Die Ausgangsverbindungen **1a** (23), **1b** (23b), **1c** (24), **1d** (25), **1e** (7), **2a** (26), **2b** (27), **2c** (28), **2d** (29), **3** (23b) und **4** (30) wurden nach Literaturmethoden dargestellt. Pentacen wurde durch Reduktion des Pentacenchinons nach Lit. (31) erhalten (Ber. C 94.96; H 5.0; Gef. C 95.09, H 5.09). Lithiumsand: Fa. Metallgesellschaft AG. THF und MeTHF wurden über MgH_2 (32) und anschließend über LiAlH_4 unter Argon destilliert.

Die Versuche wurden unter Argon durchgeführt.

Reaktion von 1–4 mit Li(Na)-Sand in THF oder MeTHF: Zu der Lösung der jeweiligen Verbindung 1–4 in THF oder MeTHF (0.02–0.1 molar) wurde bei 0°C Li(Na)-Sand im Überschuß (1:16–60) gegeben und die Suspension bei 0°C gerührt. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden der Suspension 2.0- oder 5.0-ml-Proben entnommen, die Proben bei 0°C filtriert und die Metallpartikel 2–3 mal mit je 1–2 ml des Lösungsmittels nachgewaschen. Die Filtrate wurden mit Wasser und 0.1 N HCl im Überschuß versetzt, H₂S und Lösungsmittel verkocht und die überschüssige Säure mit 0.1 N KOH gegen Methylrot titriert. Die experimentellen Daten sämtlicher Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

5a aus 1a und Li: Zu der Lösung von 1.60 g (5.1 mmol) **1a** in 60 ml THF gab man bei 0°C 0.73 g (105.0 mmol) Li-Sand. Die Suspension wurde 20 h bei 0°C gerührt, wobei die Farbe der Lösung von Rot nach Grün, Blau und schließlich nach Tiefviolett wechselte. Die Suspension wurde bei 0°C vom nichtumgesetzten Li-Sand filtriert und dieser zweimal mit je 20 ml THF nachgewaschen. Eine acidimetrische Li-Bestimmung in der klaren tiefviolettten Lösung (98 ml) ergab 0.565 mol Li/l, entsprechend 10.8 mol Li/mol **1a**. Die so erhaltene Lösung kann monatelang bei –30 bis –20°C aufbewahrt werden.

Isolierung von 5a: Zu 52 ml der obigen Lösung von **5a** gab man bei 0°C und unter Rühren 250 ml Pentan, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel; dieser wurde filtriert und 24 h i. Hochvak. getrocknet. Man erhielt 1.29 g eines hochluftempfindlichen Pulvers der annähernden Zusammensetzung [**1a** Li₁₀ (THF)].



Die Zersetzung einer 0.79-g-Probe des Pulvers mit EtOH (20 ml), Destillation der flüchtigen Bestandteile i. Vak. (0.2 mbar) und die GC-Analyse des Destillats ergab 85.0 mg THF (69%).

Hydrolyse von 5a: 85 ml einer aus 1.00 g (3.2 mmol) **1a** und 0.45 g (65.0 mmol) Li-Sand wie oben beschrieben dargestellten THF-Lösung von **5a** (10.6 mol Li/mol **1a**) wurden bei 0°C und unter Rühren in 20 ml luftfreies Wasser getropft. THF wurde i. Vak. (20 mbar) abgedampft und die wäßrige Suspension dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Durch Zugabe einer ammoniakalischen CuSO₄-Lösung zu der wäßrigen Lösung wurden die Sulfid-Ionen als CuS ausgefällt und in dieser Form bestimmt; erhalten wurden 0.87 g CuS mit 29.4% S (83% d. Th.). Nach dem Trocknen der vereinigten etherischen Extrakte und Abdampfen des Ethers blieben 0.70 g eines öligen Rückstandes, der durch Säulenchromatographie (Kieselgel, eluiert mit Toluol) gereinigt wurde. Das dabei erhaltene C₁₇-Kohlenwasserstoffgemisch (0.50 g, ca. 70%) zeigte nach GC- bzw. GC-MS-Kopplungsanalyse folgende Zusammensetzung (in Gew.-%): 66.8, 6.4, 7.2 und 0.8 (MG = 220, **6**), 2.8, 6.7 und 0.8 (MG = 222, 1,5-Diphenylpentene); der Hauptpeak im Gaschromatogramm (66.8%) war mit (1E, 3E)-1,5-Diphenyl-1,3-pentadien, dargestellt durch Wittig-Reaktion (s. unten), identisch. 24.2 mg dieses Gemisches lieferten bei der katalytischen Hydrierung (PtO₂/Eisessig) 20.0 mg einer Probe, die im Gaschromatogramm mit einer authentischen Probe von 1,5-Diphenylpentan identisch war. 1,5-Diphenylpentan wurde durch katalytische Hydrierung eines Gemisches von (1E, 3E)- und (1E, 3Z)-1,5-Diphenyl-1,3-pentadien, dargestellt aus Cinnamylphosphoniumchlorid, Phenylacetaldehyd und Lithiummethanolat in Ethanol, erhalten.

Mit praktisch gleichem Ergebnis verlief auch die Ethanolyse des Festproduktes „[**1a** Li₁₀ (THF)]“ und die Ethanolyse einer MeTHF-Lösung von **5a** bei –78°C.

Reaktion von 5a mit CH₃I: Zu einer Lösung von **5a**, dargestellt wie beschrieben aus 0.83 g (2.66 mmol) **1a** und 0.40 g (57.6 mmol) Li-Sand in 50 ml THF (11.9 mol Li/mol **1a**), wurde bei –78°C und unter Rühren eine Lösung von 4.0 ml (64.2 mmol) CH₃I in 30 ml THF zugetropft, wobei die Farbe der Lösung von Violett nach Hellbraun umschlug. Es wurde 6 h bei –78°C und

weitere 48 h bei Raumtemp. gerührt, der dabei ausgeschiedene farblose Niederschlag filtriert und i. Vak. getrocknet. Erhalten wurden 1.07 g $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{I}^-$, identifiziert anhand des Schmelzpunktes (205°C ; Lit.³³) $205 - 210^\circ\text{C}$) und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, als farbloser Feststoff. Die THF-Lösung wurde i. Vak. (20 mbar) überdestilliert; aus dem Destillat schieden sich beim Stehenlassen weitere 0.10 g $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{I}^-$ ab (Gesamtausb. 1.17 g, 72%). Der Destillationsrückstand wurde in Pentan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, eluiert mit Hexan/Toluol 8:1) gereinigt. Erhalten wurden 0.37 g eines gelblichen Öls der Zusammensetzung (nach GC- bzw. GC-MS-Kopplungsanalyse, in Gew.-%): 26.1 (MG = 262, 1 Isomeres), 33.7 (MG = 276, 6 Isomere) und 40.2 (MG = 290, 2 Isomere).

Reaktion von 5a mit Pentacen (7): Zu einer Suspension von 0.84 g (3.02 mmol) **7** in 10 ml MeTHF wurde bei 0°C und unter Rühren eine Lösung von **5a**, dargestellt wie beschrieben aus 0.39 g (1.25 mmol) **1a** und 0.34 g (48.9 mmol) Li-Sand in 35 ml MeTHF (11.6 mol Li/mol **1a**), tropfenweise zugegeben, wobei die Farbe der Lösung von Violett nach Olivgrün umschlug. Nach 24 h Rühren bei 0°C löste sich **7** nahezu vollständig auf. Die Lösung wurde filtriert und bei -78°C zu der Mutterlauge 4 ml absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gegeben. MeTHF und überschüssiges $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden i. Vak. (0.2 mbar) abdestilliert, der Rückstand in 50 ml Ether und 50 ml Wasser aufgenommen, die Suspension filtriert und der Filterkuchen i. Vak. getrocknet. Man erhielt 0.67 g eines hellblau gefärbten Feststoffes bestehend nach MS-Analyse aus Dihydropentacen (**8**) (MG = 280) neben geringen Mengen von **7** (MG = 278). Die beiden Phasen des Filtrats wurden getrennt, die etherische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und Ether abdestilliert, wobei 0.52 g eines braungefärbten, festen Rückstandes zurückblieben. Dieser wurde nacheinander mit EtOH, Hexan und Toluol extrahiert; Angaben über die Menge der extrahierten Stoffe und ihre Zusammensetzung, nach GC-MS-Kopplungsanalyse (in Gew.-%), enthält Tab. 3.

Tab. 3.

	0.13 g (EtOH)	0.11 g (C_6H_{12})	0.22 g ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)
6	9.5 ^{a)}	1.8 ^{a)}	—
8	29.1	19.1	28.3
MG = 432	4.8	14.2	6.0
MG = 434	1.5	4.5	3.1
MG = 430	2.8	2.5	1.0

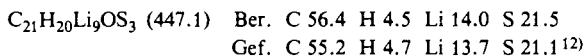
^{a)} Summe der Isomeren.

Die Gesamtausbeute an C_{17} - bzw. C_{34} -Kohlenwasserstoffen beträgt 5.1 bzw. 20.7%. Die wäßrige Phase wurde angesäuert, H_2S mit Wasserdampf überdestilliert und in einer Vorlage mit ammoniakalischer CuSO_4 -Lösung aufgefangen; erhalten wurden 0.39 g CuS mit 33.2% S.

Reaktion von 5a mit H_2 : Eine Lösung von **5a**, dargestellt wie beschrieben aus 0.89 g (2.84 mmol) **1a** und 0.72 g (104.2 mmol) Li-Sand in 43 ml THF (11.6 mol Li/mol **1a**), wurde bei Raumtemp. und Normaldruck in H_2 -Atmosphäre bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme (ca. 45 h) gerührt, dabei schlug die Farbe der Lösung von Violett nach Blau um und ein schwarzer Niederschlag fiel aus; die H_2 -Aufnahme betrug 105 ml (25°C , 1 bar), entsprechend 1.5 mol H_2 /mol **5a**. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, wobei man 0.81 g eines schwarzen Feststoffes erhielt; dieser wurde in 10 ml THF mit 5 ml D_2O deuterolytisiert, unter Freisetzung von 147 ml Gas ($25^\circ\text{C}/1$ bar) der Zusammensetzung (MS-Analyse, mol-%): HD 87.7, H_2 9.6 und D_2 8.6. THF wurde i. Vak. abdestilliert, D_2O mit den darin suspendierten organischen Stoffen mit Ether extrahiert, die Etherextrakte mit Na_2SO_4 getrock-

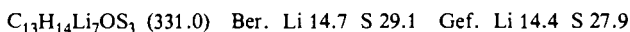
net und Ether abdestilliert, wobei ein Rückstand von 0.23 g zurückblieb. Die D₂O-Phase wurde angesäuert, H₂S mit Wasserdampf überdestilliert und in NH₃ – CuSO₄-Lösung aufgefangen; erhalten wurden 0.37 g CuS mit 23.1% S. Die blaue THF-Reaktionslösung wurde analog mit Wasser aufgearbeitet, dabei lieferte die wäßrige Phase 0.28 g CuS mit 27.6% S und die etherische Phase 0.45 g organische Produkte. Die Gesamtausbeute an Schwefel in Form von Sulfid-Ionen beträgt 60% d. Th. Die Zusammensetzung der vereinigten organischen Produkte (0.68 g) nach GC-Analyse (Gew.-%): 56.2, 2.9 und 0.6 (6, 64% d. Th.), 7.0 und 0.8 (MG = 434, 8% d. Th.); Schwefelgehalt der organischen Produkte: 0.46% (1.1% d. Th.).

5b aus 1b und Li: Zu einer Lösung von 3.73 g (11.9 mmol) **1b** in 200 ml THF wurden 1.49 g (214.4 mmol) Li-Sand gegeben und die Suspension 18 h bei 0°C gerührt, wobei die Farbe der Lösung innerhalb von 2–4 h von Dunkelrot über Violett nach Schwarz wechselte. Die Suspension wurde bei 0°C vom nichtumgesetzten Li-Sand filtriert. Eine acidimetrische Li-Bestimmung in der Lösung ergab 9.8 mol Li/mol **1b**. – *Isolierung von 5b:* Zu der so erhaltenen Lösung von **5b** gab man bei 0°C und unter Rühren 0.5 l Pentan, wobei **5b** in Form eines voluminösen, schwarzen Niederschlags ausfiel. Nach 2 h Rühren wurde der Niederschlag bei 0°C filtriert und i. Hochvak. getrocknet. Man erhielt 4.96 g eines hoch luftempfindlichen Pulvers.



Eine 0.58-g-Probe des Pulvers lieferte bei der Alkohololyse, wie für **5a** beschrieben, 96 mg THF (103%). 0.35 g des Pulvers wurden in 40 ml THF gelöst, die Lösung filtriert und **5b** durch Zugabe von 40 ml Pentan erneut ausgefällt. Nach dem Trocknen i. Hochvak. wurde in dem Produkt (0.10 g) 15.1% Li acidimetrisch bestimmt. – *Hydrolyse von 5b:* Eine Lösung von **5b**, dargestellt wie oben beschrieben aus 0.89 g (2.86 mmol) **1b** und 0.67 g (96.4 mmol) Li-Sand in 60 ml THF (11.1 mol Li/mol **1b**), wurde bei –78°C und unter Rühren tropfenweise mit 4 ml absol. EtOH versetzt, danach ließ man die Temperatur bis auf Raumtemp. ansteigen. THF und EtOH wurden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 20 ml Wasser und 20 ml Ether aufgenommen. Die etherische Phase wurde abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers erhielt man 0.65 g eines viskosen, gelben Rückstandes, der schwefelfrei ist und der durch Säulenchromatographie (Kieselgel, eluiert mit Toluol) gereinigt wurde. Die Zusammensetzung des gereinigten Produktes (0.61 g) nach GC- bzw. GC-MS-Kopplungsanalyse (Gew.-%): 5.0 (3 Isomere, MG = 220), 7.6 (3 Isomere, MG = 222) und 4.6 (1 Isomeres, MG = 224), Rest Dimere und Oligomere der Diphenylpentadiene. Die wäßrige Phase lieferte beim Ansäuern und Destillation von H₂S, wie oben beschrieben, 0.97 g CuS mit 32.7% S.

Reaktion von 2a mit Li in THF: Zu einer Lösung von 1.56 g (7.4 mmol) **2a** in 50 ml THF wurden 1.03 g (148.8 mmol) Li-Sand gegeben, die Suspension 26 h bei 0°C gerührt und die Lösung vom überschüssigen Li abfiltriert. Bei der Zugabe von 25 ml Pentan fiel aus der Lösung ein brauner Niederschlag aus, der bei 0°C filtriert und i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. 1.43 g.



Reaktion von 4 mit Li in THF: Eine Lösung von 6.69 g (25.1 mmol) **4** in 300 ml THF wurde mit 10.67 g (1.54 mol) Li-Sand versetzt und 43 h bei 0°C gerührt; bereits nach 5–10 min färbte sich die ursprünglich gelbe Lösung tiefblau. Angaben über den Anstieg der Li-Konzentration während der Reaktion enthält Tab. 1. Die Lösung wurde anschließend bei 0°C vom überschüssigen Li-Sand abfiltriert. Erhalten wurden 275 ml einer Lösung mit 9.5 mol Li/mol **4**. – *Isolierung des Polyolithiumkomplexes durch Ausfällung mit Pentan:* 120 ml der Lösung wurden i. Vak. auf 40 ml eingeeengt, die Lösung mit 100 ml Pentan versetzt und 0.5 h bei 0°C gerührt; der hierbei ausgefallene Niederschlag wurde filtriert (0°C), mit Pentan nachgewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.56 g³⁴). Zur Analyse wurden zu 0.7720 g des Pulvers bei –196°C (flüss. N₂)

7 ml Ethanol einkondensiert und das Gemisch vorsichtig auf Raumtemp. erwärmt. Ethanol und THF wurden i. Vak. (0.2 mbar) überkondensiert und im Kondensat (5.48 g) gaschromatographisch 2.05 Gew.-% THF gefunden, entsprechend einem THF-Gehalt der Probe von 14.5%. Der Alkoholserückstand wurde in Ether/Wasser aufgenommen und in der wäßrigen Phase 15.50 mmol Li acidimetrisch bestimmt.

$C_{17}H_{14}Li_8O_3 \cdot THF$ (394.0) Ber. Li 14.1 THF 18.3 Gef. Li 14.0 THF 14.5

Nach Abdampfen des Ethers verblieben 0.39 g eines gelben Öls, das massenspektrometrisch untersucht wurde; MS (70 eV): $m/e = 220$ (6), 222 (entspr. Diphenylpenten), 236 (entspr. Diphenylpentanon), 238 (entspr. Diphenylpentanon). 1.48 g des Pulvers lösten sich vollständig in 36 ml THF; durch Zugabe von 64 ml Pentan zur THF-Lösung konnten wie oben beschrieben 1.26 g des Pulvers zurückisoliert werden; gef. 13.6% Li (acidimetrisch). – *Isolierung des Polyolithiumkomplexes durch Ausfällung mit TMEDA*: 75 ml (von insgesamt 275 ml) der THF-Lösung des Polyolithiumkomplexes wurden i. Vak. auf 35 ml eingengt, mit 70 ml TMEDA versetzt und der hierbei ausgefallene Niederschlag wie oben beschrieben isoliert und analysiert. Ausb. 1.98 g. 0.6320 g des Pulvers lieferten bei der Alkoholyse 5.05 g einer Ethanollösung mit 2.3 Gew.-% TMEDA und 0.3 Gew.-% THF, entsprechend einem TMEDA-Gehalt von 18.4%; in der wäßrigen Phase wurden 11.08 mmol Li acidimetrisch titriert.

$C_{17}H_{14}Li_8O_3 \cdot TMEDA$ (438.1) Ber. Li 12.7 TMEDA 26.5 Gef. Li 12.2 TMEDA 18.4

- 1) ^{1a)} E. Klingsberg, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 537 (1969). – ^{1b)} N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. **13**, 161 (1971). – ^{1c)} R. Gleiter und R. Gygax, Fortschr. Chem. Forsch. **63**, 49 (1976).
- 2) B. Bogdanović, C. Krüger und O. Kuzmin, Angew. Chem. **91**, 744 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 683 (1979).
- 3) B. Bogdanović, C. Krüger und P. Locatelli, Angew. Chem. **91**, 745 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 684 (1979).
- 4) B. Bogdanović, R. Goddard, P. Göttisch, C. Krüger, K. Schlichte und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 609 (1979).
- 5) Die Reduktion aliphatisch oder aromatisch substituierter Trithiapentalene mit Kalium in Glyme, oder elektrochemisch in Dimethylformamid, bis zur Radikalanionstufe⁶⁾, sowie die Oxidation des Dianions von 1,3,5-Pentantrithion mit $K_3Fe(CN)_6$ zum 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalen⁷⁾ waren zu Anfang unserer Untersuchungen bekannt.
- 6) ^{6a)} F. Gerson, R. Gleiter, J. Heinzer und H. Behringer, Angew. Chem. **82**, 294 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 306 (1970). – ^{6b)} F. Gerson, R. Gleiter und H. Ohya-Nishiguchi, Helv. Chim. Acta **60**, 1220 (1977).
- 7) J. G. Dingwall, D. H. Reich und J. D. Symon, J. Chem. Soc. C **1970**, 2412.
- 8) ^{8a)} Studiengesellschaft Kohle mbH (Erf. B. Bogdanović), US-Pat. 4.301.081 (1981); DOS 2.722.221 (1978) [Chem. Abstr. **91**, 39135 (1979)]. – ^{8b)} B. Bogdanović, Abstr. 2. Int. Symp. Hom. Catal., Düsseldorf 1980, S. 62.
- 9) B. Bogdanović und B. Wermeckes, Angew. Chem. **93**, 691 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 684 (1981).
- 10) V. R. Koch und J. H. Young, Science **204**, 499 (1979).
- 11) Das zu **1e** korrespondierende Dianion ist bekannt⁷⁾.
- 12) Wegen der extremen Luftpmpfindlichkeit wurden bei Elementaranalysen stets niedrigere C- und S-Werte als erwartet erhalten.
- 13) B. Bogdanović, C. Krüger und B. Wermeckes, Angew. Chem. **92**, 844 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 817 (1980).
- 14) Dafür spricht auch das Ergebnis der Reaktion von **5a** mit Pentacen: würde die Spaltung der C-S-Bindungen in **5a** erst im Moment der Protolyse stattfinden, so müßten nach Übertragung einiger Li-Atome auf Pentacen und anschließender Protolyse schwefelhaltige organische Produkte auftreten.
- 15) ^{15a)} H. Gilman und J. J. Dietrich, J. Am. Chem. Soc. **80**, 380 (1958). – ^{15b)} C. G. Screttas und M. Micha-Screttas, J. Org. Chem. **43**, 1064 (1978); **44**, 713 (1979).
- 16) B. Wermeckes, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1979.
- 17) J. A. Gladysz, V. K. Wong und B. S. Jick, Tetrahedron **35**, 2329 (1979).

- 18) *M. Mousa*, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1980.
- 19) *M. S. Gutowsky* und *B. R. McGarvey*, *J. Chem. Phys.* **20**, 1572 (1952).
- 20) *W. H. Jones jr.*, *E. A. Garbaty* und *R. G. Barnes*, *J. Chem. Phys.* **36**, 494 (1962).
- 21) Priv.-Mitteilung von *W. Fink*, Bochum 1977.
- 22) *K. Haertel*, Diplomarbeit, Ruhr-Univ. Bochum 1978.
- 23) ^{23a)} *G. Traverso*, *Ann. Chim. (Rome)* **44**, 1018 (1954). – ^{23b)} *E. Klingsberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3244 (1963).
- 24) *J. G. Dingwall*, *S. McKenzie* und *D. H. Reid*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2543.
- 25) *M. Stavaux* und *N. Lozac'h*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2082.
- 26) *E. Klingsberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2934 (1961).
- 27) *M. G. Voronkov*, *A. S. Broun* und *G. B. Karpenko*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **59**, 1437 (1948) [*Chem. Abstr.* **44**, 1955h (1950)].
- 28) *J. P. Brown* und *M. Thompson*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 863.
- 29) *R. Mayer* und *U. Kubasch*, *Angew. Chem.* **73**, 220 (1961).
- 30) *M. L. Miles*, *T. M. Harris* und *Ch. R. Hauser*, *J. Org. Chem.* **30**, 1007 (1965).
- 31) *V. Bruckner*, *A. Karczag*, *K. Körmendy*, *M. Meszaros* und *J. Thomasz*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **22**, 443 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 8367 (1961)].
- 32) *B. Bogdanović*, *S. Liao*, *M. Schwickardi*, *P. Sikorsky* und *B. Spliethoff*, *Angew. Chem.* **92**, 845 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 818 (1980).
- 33) *G. K. Helmkamp* und *D. J. Pettitt*, *J. Org. Chem.* **25**, 1754 (1960).
- 34) Wegen der extremen Luftempfindlichkeit konnte von diesem Produkt keine zuverlässige Elementaranalyse erhalten werden.

[91/83]