

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2547–2790

Dieses Heft wurde am 3. August 1984 ausgegeben.

Darstellung und Kristallstruktur von 3-(Lithiomethyl)- 1,1,2,2-tetramethylcyclopropan, einer stabilen Cyclopropylmethylolithium-Verbindung

Adalbert Maercker^{*a}, *Marwan Bsata*^a, *Willi Buchmeier*^b
und *Bernward Engelen*^b

Fachbereich 8, Organische Chemie^a und Anorganische Chemie^b
der Universität-Gesamthochschule Siegen,
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

Eingegangen am 13. Oktober 1983

Sowohl die cyclischen Chlor- und Quecksilberverbindungen **6** und **9** als auch die offenkettige Chlorverbindung **7** liefern bei der Umsetzung mit Lithiumpulver in Diethylether die reine etherfreie Cyclopropylmethylolithium-Verbindung **10**. Nur bei -60°C lassen sich ausgehend von **7** noch 8% der entsprechenden offenkettigen Lithiumverbindung **11** neben **10** nachweisen. Die Röntgenstrukturanalyse von **10** ergab hexamere Cluster, in denen die Lithiumatome ein trigonales Antiprisma bilden, dessen obere und untere Dreiecksfläche unbesetzt ist, während über jeder der sechs seitlichen Dreiecksflächen ein 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylmethyl-Rest koordiniert ist.

Synthesis and Crystal Structure of 3-(Lithiomethyl)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropane, a Stable Cyclopropylmethylolithium Compound

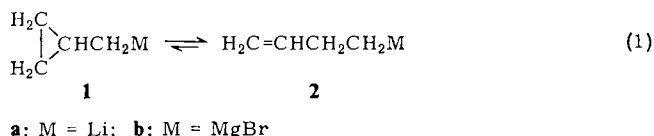
The cyclic chlorine and mercury compounds **6** and **9** as well as the open-chain chloro compound **7** react with lithium powder in diethyl ether to afford the pure cyclopropylmethylolithium compound **10** completely free of diethyl ether. Only at -60°C starting with **7** besides **10** 8% of the corresponding open-chain organolithium compound **11** was detected. X-ray analysis of **10** showed solvent-free hexameric clusters with the lithium atoms forming a trigonal antiprism with unoccupied triangular faces on the top and at the bottom while each of the six laterally triangular faces is coordinated to a 2,2,3,3-tetramethylcyclopropylmethyl ligand.

Chem. Ber. 117, 2547–2554 (1984)

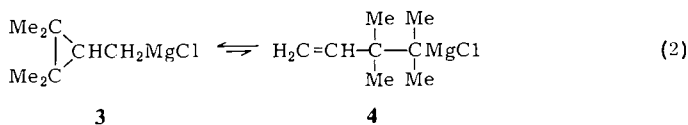
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009–2940/84/0808–2547 \$ 02.50/0

Cyclopropylmethylolithium (**1a**) ist auf Grund seiner hohen Ringspannung von ca. 27 kcal/mol extrem instabil und lagert sich selbst bei -70°C rasch in das um etwa 7 kcal/mol stabilere 3-Butenyllithium (**2a**) um (Gl. (1))¹⁾. Etwas weniger rasch lagert die entsprechende Grignardverbindung **1b** um: die Halbwertszeit ihrer Umlagerung in **2b** beträgt ca. 2 Stunden bei -24°C ²⁾.



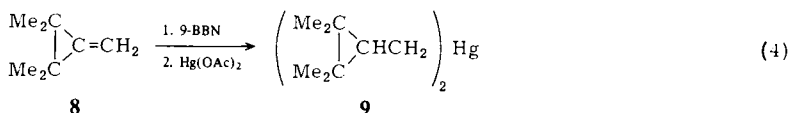
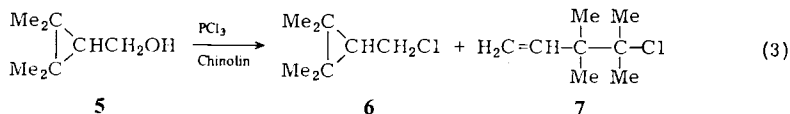
Durch Einführung von vier Methylgruppen in das System wird das Gleichgewicht (2) zu über 99.9% auf die Seite der Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung **3** verschoben³⁾. Ursache dafür ist nicht nur die Stabilisierung des Cyclopropanringes durch die geminalen Alkylgruppen (Thorpe-Ingold-Effekt⁴⁻⁷⁾), sondern vor allem die Destabilisierung der offenkettigen Grignardverbindung **4** durch den induktiven Effekt der Alkylgruppen am α -Kohlenstoffatom⁸⁾.



Die Darstellung³⁾ der ersten stabilen, primären Cyclopropylmethyl-Grignardverbindung **3** forderte dazu heraus, die Synthese der entsprechenden Cyclopropylmethyl-lithium-Verbindung **10** zu versuchen, über deren Darstellung und Kristallstruktur hier berichtet wird.

Darstellung

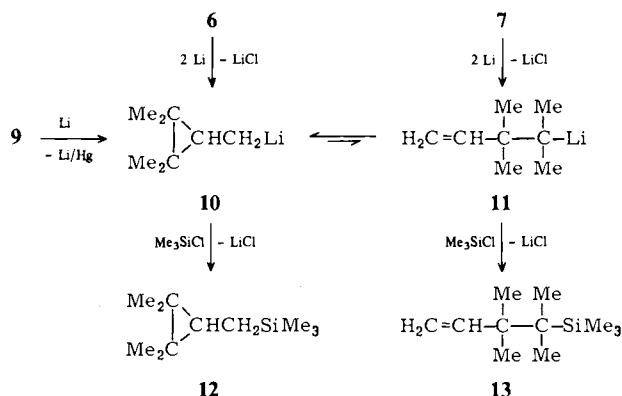
Ausgangsverbindungen für die Synthese der Titelverbindung **10** sind die Chlorverbindungen **6** und **7**, die aus dem Alkohol **5**⁹⁾ nach Gleichung (3) selbst bei -95°C bestenfalls im Verhältnis 85:15 erhalten werden konnten. Schon bei einer Reaktionstemperatur von -20°C entstand ausschließlich die offenkettige Verbindung **7**. Dies ist jedoch ohne Bedeutung, da beide Verbindungen bei der Umsetzung mit Lithium zum gleichen Endprodukt führen, wenn auch mit unterschiedlicher Ausbeute.



Zur salzfreien Darstellung der Titelverbindung war auch die Quecksilberverbindung **9** von Interesse, die aus dem Methylencyclopropan **8**¹⁰⁾ durch Hydroborierung und anschließende Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat¹¹⁾ nach Gleichung (4) gewonnen wurde.

Behandelte man **9** bei Raumtemperatur in Diethylether unter Argon mit frisch bereitetem Lithiumpulver im Molverhältnis 1 : 10, so bildete sich **10**, das in farblosen Kristallen isoliert werden konnte. An der Luft zerfallen sie sofort zu einem feinen weißen Staub. Eine Probe, in *n*-Pentan gelöst, lieferte mit Chlortrimethylsilan reines 1,1,2,2-Tetramethyl-3-(trimethylsilylmethyl)cyclopropan (**12**) (Schema 1).

Schema 1



Auch aus den Chlorverbindungen **6** und **7** konnte man die Lithiumverbindung **10** salzfrei erhalten. Das 85 : 15-Gemisch von **6/7** in Diethylether wurde dazu im Verlaufe von 20 Stunden bei -45°C in eine Suspension von Lithiumpulver in Diethylether im Molverhältnis 1 : 5 eingetragen.

Ging man von der reinen offenkettigen Chlorverbindung **7** aus und arbeitete bei -60°C , so erhielt man im Verlaufe einer Woche zu 60% ein Gemisch der beiden lithiumorganischen Verbindungen **10** und **11**, in dem sich noch 8% der offenkettigen Lithiumverbindung **11** nachweisen ließen. So entstand bei der Umsetzung einer Probe mit Chlortrimethylsilan ein 92 : 8-Gemisch der beiden Silane **12** und **13**. Erhöhung der Temperatur oder auch längeres Stehenlassen bei -60°C führte aber auch hier zu einer vollständigen Umlagerung in die Cyclopropylmethylolithium-Verbindung **10**. Daraus kann man schließen, daß die Cyclisierung eine echte Carbanionen-Umlagerung ist und nicht etwa schon auf der Stufe des intermediär entstehenden Radikals erfolgt. Von den beiden entsprechenden Radikalen ist ja das tertiäre, offenkettige erwartungsgemäß wesentlich stabiler und liefert ausschließlich offenkettige Kopplungs- und Disproportionierungsprodukte³⁾. Diese treten stets als Nebenprodukte bei der Umsetzung der Chlorverbindungen **6** und **7** mit Lithium auf, und zwar um so mehr, je größer der Anteil der Verbindung **7** im Ausgangsmaterial ist und je rascher die Reaktion stattfindet. Daher erhält man die besten Ausbeuten, wenn man bei möglichst tiefer Temperatur arbeitet und die Eintropfzeit mit Hilfe einer Dosierpumpe auf mehrere Stunden oder gar Tage ausdehnt.

Röntgenstrukturanalyse

3-(Lithiomethyl)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**10**) bildet hexamere, isolierte, kubisch-dichtest gepackte Cluster. In diesen bilden die Lithiumatome ein trigonales Antiprisma, dessen obere und untere Dreiecksfläche unbesetzt ist, während über jeder der sechs seitlichen Dreiecksflächen ein Tetramethylcyclopropylmethyl-Rest koordiniert

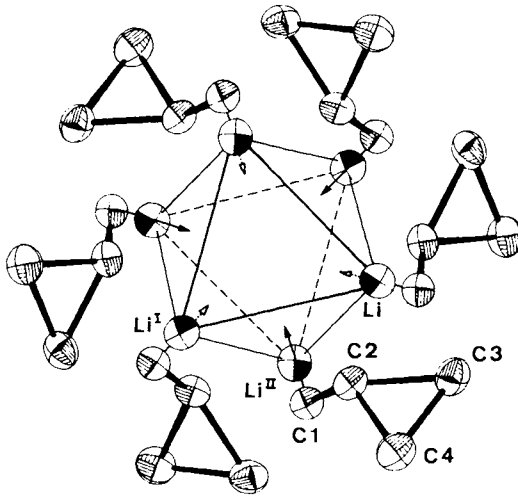


Abb. 1. Thermische Ellipsoide (20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von hexamerem **10**, in Richtung der dreizähligen Achse betrachtet. Die Methylgruppen an den Cyclopropanringen sind nicht abgebildet

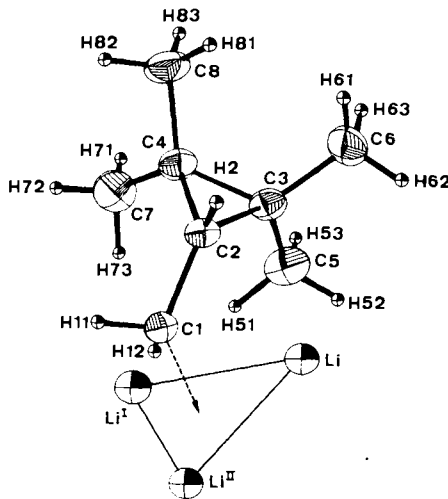


Abb. 2. Anordnung eines 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropylmethyl-Restes auf einer seitlichen Dreiecksfläche des Lithium-Clusters von **10**

ist (Abb. 1). Durch die obere und untere Dreiecksfläche verläuft eine kristallographische dreizählige Drehachse, so daß die Li–Li-Abstände in dieser Fläche mit 297.6(12) pm alle gleich lang sind. Die sechs Seitenflächen haben die Form eines gleichschenkligen Dreiecks mit Li–Li = $1 \times 297.6(12)$ und $2 \times 246.2(10)$ pm sowie \angle Li–Li–Li = $1 \times 74.4(4)$ und $2 \times 52.8(2)^\circ$. Das über der seitlichen Dreiecksfläche koordinierte Kohlenstoffatom C(1) hat zu den drei Lithiumatomen Abstände von 212.3(8), 215.9(8) und 229.7(8) pm. Je drei Cyclopropanringe sind oberhalb und unterhalb des Polyeders versetzt angeordnet. Eine Zeichnung der thermischen Ellipsoide des Clusters, in Richtung der dreizähligen Achse betrachtet, zeigt Abb. 1, die genaue Anordnung eines einzelnen organischen Restes auf dem gleichschenkligen Lithium-Dreieck Abb. 2. Die Atomparameter sowie die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

Tab. 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10$) von hexamerem **10**. Der Temperaturexponent hat die Form $[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})]$

Atom	x	y	z	U_{11}/U_H	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Li	0.6385 (3)	0.2296 (3)	0.7655 (3)	65 (2)	71 (2)	51 (2)	36 (2)	-2 (2)	-4 (2)
C(1)	0.5263 (1)	0.2296 (1)	0.7308 (2)	58 (1)	59 (1)	51 (1)	27 (1)	-2 (1)	0 (1)
C(2)	0.5447 (1)	0.2042 (1)	0.6277 (2)	60 (1)	54 (1)	47 (1)	21 (1)	-2 (1)	-1 (1)
C(3)	0.5502 (2)	0.1256 (2)	0.6057 (2)	77 (1)	59 (1)	62 (2)	29 (1)	-13 (1)	-15 (1)
C(4)	0.4818 (2)	0.1362 (2)	0.5567 (2)	78 (2)	74 (1)	61 (2)	31 (1)	-16 (1)	-18 (1)
C(5)	0.5282 (2)	0.0618 (2)	0.6903 (3)	140 (2)	61 (1)	96 (2)	50 (1)	-19 (2)	-8 (2)
C(6)	0.6196 (2)	0.1321 (2)	0.5378 (3)	106 (2)	115 (2)	96 (2)	66 (1)	-13 (2)	-48 (2)
C(7)	0.3929 (2)	0.0846 (2)	0.5937 (3)	73 (2)	106 (2)	116 (3)	21 (2)	-21 (2)	-40 (2)
C(8)	0.4871 (2)	0.1560 (2)	0.4420 (2)	140 (2)	127 (2)	61 (2)	76 (1)	-28 (2)	-25 (2)
H(11)	0.491 (1)	0.253 (1)	0.720 (2)	68 (8)					
H(12)	0.490 (1)	0.183 (1)	0.769 (2)	61 (6)					
H(2)	0.585 (1)	0.250 (1)	0.587 (1)	48 (6)					
H(51)	0.480 (2)	0.058 (2)	0.741 (2)	134 (11)					
H(52)	0.576 (2)	0.069 (2)	0.730 (2)	141 (13)					
H(53)	0.503 (2)	0.006 (2)	0.664 (2)	134 (11)					
H(61)	0.642 (2)	0.178 (2)	0.480 (3)	153 (13)					
H(62)	0.666 (2)	0.137 (2)	0.577 (2)	119 (10)					
H(63)	0.603 (1)	0.082 (1)	0.500 (2)	115 (10)					
H(71)	0.364 (2)	0.033 (2)	0.559 (2)	139 (13)					
H(72)	0.366 (2)	0.120 (2)	0.585 (2)	136 (11)					
H(73)	0.386 (2)	0.071 (2)	0.672 (2)	130 (11)					
H(81)	0.548 (2)	0.197 (2)	0.416 (2)	139 (13)					
H(82)	0.454 (2)	0.183 (2)	0.431 (2)	117 (10)					
H(83)	0.464 (2)	0.104 (2)	0.403 (2)	139 (13)					

3-(Lithiomethyl)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**10**) ist somit ähnlich aufgebaut wie das hexamere Cyclohexyllithium-Benzol-Addukt $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}]_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{12)}$, kristallisiert aber im Gegensatz hierzu nicht mit Lösungsmittel aus. Offenbar ist **10** überhaupt die erste hexamere lithiumorganische Verbindung, die lösungsmittelfrei zur Kristallisation gebracht werden konnte. Andere lösungsmittelfreie Organolithiumverbindungen wie Methyllithium¹³⁾ und Ethyllithium¹⁴⁾ liegen im Kristall tetramer vor, wobei die Lithiumatome einen nahezu regelmäßigen Tetraeder bilden und alle vier Flächen mit organischen Resten besetzt sind.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von hexamerem **10**.
Die Symmetrieoperationen sind: I: $1 - x + y, 1 - x, z$; II: $y + 1/3, y - x + 2/3, 5/3 - z$

Bindungslängen		Bindungswinkel:			
C(1)-C(2)	151.3(5)	C(1)-C(2)-C(3)	126.2(4)	C(3)-C(4)-C(7)	120.0(5)
C(2)-C(3)	153.5(6)	C(1)-C(2)-C(4)	126.5(4)	C(3)-C(4)-C(8)	119.0(5)
C(2)-C(4)	152.3(6)	C(3)-C(2)-C(4)	59.3(3)	C(7)-C(4)-C(8)	112.4(6)
C(3)-C(4)	151.3(6)	C(2)-C(3)-C(4)	59.9(3)	Li ^I -Li ^I -Li ^{II}	52.8(2)
C(3)-C(5)	151.0(7)	C(2)-C(3)-C(5)	119.0(5)	Li ^I -Li ^{II} -Li ^I	74.4(4)
C(3)-C(6)	151.1(7)	C(2)-C(3)-C(6)	119.3(5)	Li ^I -C(1)-Li ^I	88.0(4)
C(4)-C(7)	150.8(8)	C(4)-C(3)-C(5)	119.3(5)	Li ^I -C(1)-Li ^{II}	67.6(3)
C(4)-C(8)	152.5(7)	C(4)-C(3)-C(6)	118.4(5)	Li ^I -C(1)-Li ^{II}	67.0(3)
C(1)-Li	212.3(8)	C(5)-C(3)-C(6)	112.0(6)	Li ^I -C(1)-C(2)	79.4(3)
C(1)-Li ^I	215.9(8)	C(2)-C(4)-C(3)	60.7(3)	Li ^I -C(1)-C(2)	118.8(4)
C(1)-Li ^{II}	229.7(8)	C(2)-C(4)-C(7)	118.0(5)	Li ^{II} -C(1)-C(2)	146.8(4)
Li ^I -Li ^I	297.6(12)	C(2)-C(4)-C(8)	117.6(5)		
Li ^I -Li ^{II}	246.2(10)				

Diese Arbeit wurde vom *Verband der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz, Siegen, danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers und Herrn Prof. Dr. E. Weiss, Hamburg, für wertvolle Ratschläge.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. – Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996%, Messer Griesheim) durchgeführt, das an BTS-Katalysator (BASF), Silicagel und Molekularsieb 4 Å (Merck) nachgereinigt worden war. – Diethylether, THF, *n*-Pentan und Isooctan wurden über Natrium-Kalium-Legierung getrocknet und vor der Verwendung unter Argon frisch destilliert. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät WP 80 (Bruker Physik, Karlsruhe). – Massenspektren: Gerät MAT 112 (Varian MAT, Bremen), für GC-MS-Analysen in Verbindung mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung (Säule: Silicon, OV 101, 30 m).

Ausgangssubstanzen

3-(Chlormethyl)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**6**)¹⁵: In eine gerührte Lösung von 14.4 g (105 mmol) Phosphortrichlorid in 200 ml absol. Diethylether tropfte man innerhalb von 5 min bei –95 °C unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 9.3 g (72 mmol) Chinolin in 20 ml absol. Diethylether. Nun gab man innerhalb von 8 h bei –95 °C 38.4 g (300 mmol) 2,2,3,3-Tetramethylcyclopropanmethanol (**5**)⁹ in 400 ml absol. Diethylether zu und rührte noch 10 h bei dieser Temperatur. Das ausgefallene Chinolinhydrophosphit wurde bei –50 °C abfiltriert und die etherische Lösung so schnell wie möglich mit kalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Ether bei 0 °C unter schwachem Vakuum abdestilliert. Man erhielt 37.2 g (85%) eines Gemisches bestehend aus 85% **6** und 15% **7** (GC). – ¹H-NMR von **6** (CDCl₃): δ = 0.69 (t, *J* = 8.2 Hz; CH), 1.02 (s; 2 × CH₃), 1.11 (s; 2 × CH₃), 3.61 (t, *J* = 8.2 Hz; CH₂). – MS von **6** (70 eV): *m/e* (%) = 148 (1, M⁺ + 2), 146 (3, M⁺), 111 (10, M⁺ – Cl), 110 (26, M⁺ – HCl), 95 (100, M⁺ – CH₃, – HCl).

C₈H₁₅Cl (146.6) Ber. C 65.49 H 10.30 Gef. C 65.65 H 10.11

4-Chlor-3,3,4-trimethyl-1-penten (**7**): Wie bei der Darstellung von **6**, jedoch bei –20 °C, wurden 12.8 g (100 mmol) **5** in 150 ml absol. Diethylether mit 4.8 g (35 mmol) Phosphortrichlorid

in 100 ml absol. Diethylether und 3.2 g (25 mmol) Chinolin in 10 ml absol. Diethylether umgesetzt. Ausb. 9.1 g (62%), Schmp. 47–52°C, Reinheit 99.5% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (s; 2 × CH₃), 1.57 (s; 2 × CH₃), 4.93–5.16 (m; CH₂), 5.93–6.28 (m; CH). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 146 (<0.5, M⁺), 111 (7, M⁺ – Cl), 110 (13, M⁺ – HCl), 95 (100, M⁺ – CH₃, – HCl), 70 (7, M⁺ – C₃H₃Cl).

Bis(2,2,3,3-tetramethylcyclopropylmethyl)quecksilber (9)¹¹: In eine Lösung von 11.0 g (100 mmol) 1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylencyclopropan (**8**)¹⁰ in 100 ml absol. THF tropfte man bei 0°C 200 ml (100 mmol) einer 0.5 M Lösung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in absol. THF und rührte 4 h weiter. Nach Abziehen von etwa 100 ml THF wurden unter Lichtausschluss 14.3 g (45 mmol) wasserfreies Quecksilber(II)-acetat mit einem Pulverdosiertrichter (Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus) in das Hydroborierungsprodukt eingetragen. Dann wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend stark eingeeengt und in etwa 150 ml *n*-Pentan aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser wurde die Lösung zunächst über Magnesiumsulfat und dann über Calciumhydrid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. fraktioniert. Man erhielt 13.0 g (61%) **9** als viskose, farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58–59°C/10⁻⁴ Torr, Reinheit 95% (GC). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.46 (t, *J* = 8.1 Hz; CH), 1.04 (d, *J* = 8.1 Hz; CH₂), 1.12 (s; 2 × CH₃), 1.26 (s; 2 × CH₃). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 420–426 (Molekularcluster mit Quecksilberisotopenmuster, 1.3[424], M⁺), 309–315 (0.7[313], M⁺ – C₈H₁₅), 112 (75, M⁺ – C₈H₁₄Hg), 111 (100, M⁺ – C₈H₁₅Hg), 110 (75, M⁺ – C₈H₁₆Hg).

Lithiumpulver: Käufliches Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main) mit einem Natriumgehalt von 1.5 % wurde in getrocknetem Paraffinöl bei 170°C geschmolzen und mit Hilfe eines hochtourigen Rührers („Tornado“ ET 20 der Maschinenbau GmbH, Emmendingen) unter Argon dispergiert. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, mehrmals mit absol. *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das feinpulvrige, silbrig glänzende Metall wurde unter Argon aufbewahrt.

3-(Lithiomethyl)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**10**)

1. **Aus der Quecksilberverbindung 9**: Zu einer Suspension von 2.1 g (300 mmol) Lithiumpulver in 100 ml absol. Diethylether tropfte man bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren die Lösung von 13.0 g (30.8 mmol) **9** in 50 ml absol. Diethylether. Die Reaktionsmischung, aus der sich bereits nach 10 min schwarzes Lithiumamalgam abschied, wurde noch 12 h bei Raumtemp. weitergerührt und dann mit 100 ml absol. *n*-Pentan versetzt. Das feine Lithiumamalgam setzte sich daraufhin vollständig ab, so daß die klare Lösung unter Argon dekantiert werden konnte. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, zuletzt im Ölpumpenvakuum, und der Rückstand in 50 ml absol. *n*-Pentan aufgenommen. Nach zweimaliger Wiederholung des letzten Vorgangs erhielt man 6.2 g (85%) **10** als glasartige Masse, die anschließend 24 h im Hochvak. auf 60°C erhitzt wurde. Das entstandene weiße Produkt wurde unter Argon in 20 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf –25°C gekühlt. Es fielen kleine farblose Kristalle aus, die aus Isooctan umkristallisiert wurden. – ¹H-NMR ([D₁₀]Ether): δ = –1.06 (d, *J* = 6.7 Hz; CH₂), 0.5 (t, *J* = 6.7 Hz; CH), 1.08 (s; 2 × CH₃), 1.24 (s; 2 × CH₃).

Eine Probe wurde in *n*-Pentan gelöst und mit Chlortrimethylsilan derivatisiert. Man erhielt reines **12** (GC/MS). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 185 (2, M⁺ + 1), 184 (21, M⁺), 169 (32, M⁺ – CH₃), 97 (31, M⁺ – C₄H₁₁Si), 73 (100, M⁺ – C₈H₁₅).

2. **Aus der cyclischen Chlorverbindung 6**: In eine Suspension von 3.47 g (500 mmol) Lithiumpulver in 150 ml absol. Diethylether trug man bei –45°C unter Argon mit Hilfe einer Infusionspumpe („PRECIDOR“ Typ 5003 der INFORS AG, Basel/Schweiz) im Verlaufe von 20 h 14.6 g (100 mmol) **6** (verunreinigt mit 15% **7**), gelöst in 50 ml absol. Diethylether, durch einen Teflonschlauch ein. Dann wurde noch 12 h bei –30°C und weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der

Lithiumüberschuß wurde zusammen mit dem bereits weitgehend ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat stark eingengt, wobei eine farblose, zähe Masse zurückblieb, die in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen wurde. Nach Dekantieren vom restlichen Lithiumchlorid entfernte man den Ether wie unter 1. beschrieben durch mehrmaliges Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen in *n*-Pentan, zuletzt in so wenig wie gerade nötig, so daß bei -25°C Kristallisation eintrat. Man erhielt 8,3 g (70%) reine Lithiumverbindung **10** in feinen, farblosen Kristallen.

3. Aus 7: Wie unter 2. beschrieben, jedoch bei -60°C und im Verlaufe von 58 h, wurden 4.5 g (30.8 mmol) **7** in 50 ml absol. Diethylether mit 2.7 g (389 mmol) Lithiumpulver in 100 ml absol. Diethylether umgesetzt. Man rührte noch 4 d bei -60°C , versetzte dann eine Probe mit Chlortrimethylsilan und erhielt ein 92:8-Gemisch der beiden Silane **12** und **13** (GC/MS). – MS von **13** (70 eV): m/e (%) = 185 (2, $\text{M}^+ + 1$), 184 (18, M^+), 169 (25, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 85 (23, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$), 73 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}$). Der Hauptanteil des Ansatzes wurde wie unter 1. und 2. beschrieben bei Raumtemp. und darüber aufgearbeitet und lieferte 2.2 g (60%) reines **10**.

4. Kristallstrukturanalyse¹⁶: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm). **10** kristallisiert aus Isooctan in Form farbloser Rhomboeder bzw. Rauten, Raumgruppe $R\bar{3}$, mit $a = 1848(6)$ und $c = 1299(8)$ pm für die hexagonale Zelle, $V = 3.842$ nm³, $Z = 18$, $D_{\text{ber}} = 0.919$ Mgm⁻³, $\mu = 4.54 \cdot 10^{-2}$ mm⁻¹. Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm³. Gemessen wurden 1500 symmetrieunabhängige Reflexe zwischen $2\theta = 0$ und 50° , die durch Ψ -Scans absorptionskorrigiert wurden. Die Struktur wurde mit Direktmethoden (MULTAN¹⁷) gelöst und mit Least-Squares-Verfahren verfeinert. Die H-Lagen konnten aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten werden. Die abschließende Verfeinerung (C und Li anisotrop, H isotrop) konvergierte bei $R = 0.037$ bzw. $R_w = 0.036$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.04 F^2$) für die 628 Reflexe mit $F > 2\sigma(F)$.

- 1) P. T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement und J. D. Sidler, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2247 (1964).
- 2) D. J. Patel, C. L. Hamilton und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5144 (1965).
- 3) A. Maercker, P. Güthlein und H. Wittmayr, Angew. Chem. **85**, 823 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 774 (1973).
- 4) R. M. Beesley, C. K. Ingold und J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. **107**, 1080 (1915); C. K. Ingold, ebenda **119**, 305, 951 (1921); G. A. R. Kon, A. Stevenson und J. F. Thorpe, ebenda **121**, 650 (1922).
- 5) Vgl. N. L. Allinger und V. Zalkow, J. Org. Chem. **25**, 701 (1960).
- 6) J.-M. André, M.-C. André und G. Leroy, Bull. Soc. Chim. Belg. **80**, 265 (1971).
- 7) W. D. Good, J. Chem. Thermodyn. **3**, 539 (1971).
- 8) Vgl. A. Maercker und R. Geuß, Chem. Ber. **106**, 773 (1973).
- 9) P. S. Wharton und T. I. Bair, J. Org. Chem. **30**, 1681 (1965); P. Baekström, Tetrahedron **34**, 3331 (1978).
- 10) S. Arora und P. Binger, Synthesis **1974**, 801.
- 11) J. D. Buhler und H. C. Brown, J. Organomet. Chem. **40**, 265 (1972).
- 12) R. Zenger, W. Rhine und G. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6048 (1974).
- 13) E. Weiss und E. A. C. Lucken, J. Organomet. Chem. **2**, 197 (1964); E. Weiss und G. Hencken, ebenda **21**, 265 (1970).
- 14) H. Dietrich, Acta Crystallogr. **16**, 681 (1963); J. Organomet. Chem. **205**, 291 (1981).
- 15) In Anlehnung an L. H. Smith, Org. Synth., Coll. Vol. III, 793 (1955).
- 16) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50608, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 17) MULTAN 80, P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, England 1980.