

Bororganyle, II^{1,2)}**Darstellung, Struktur und Reaktionen von Lithium-[cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl]trihydroborat(–1)**

Hans Jürgen Bestmann*, Thomas Röder, Matthias Bremer und Dieter Löw

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

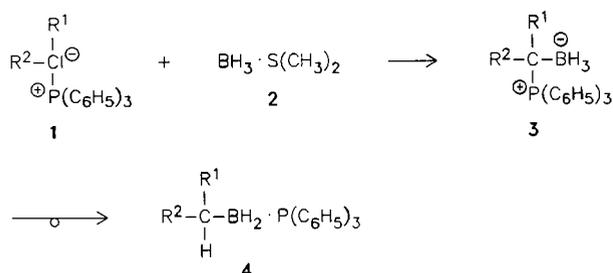
Eingegangen am 23. Mai 1990

Key Words: Borane adduct / Organoboron compound, reducing agent**Organoboron Compounds, II^{1,2)}. – Preparation, Structure, and Reactions of Lithium [Cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl]trihydroborate(–1)**

(Cyanomethylene)triphenylphosphorane (5) adds borane (from 2) with formation of phosphorane–borane 6, which cannot be rearranged. 6 reacts with butyllithium to afford a crystalline lithium compound 9, which contains four tetrahydrofuran

molecules. The X-ray structure analysis of 9 is reported. 9 is acting as a reducing agent towards halogeno and carbonyl compounds.

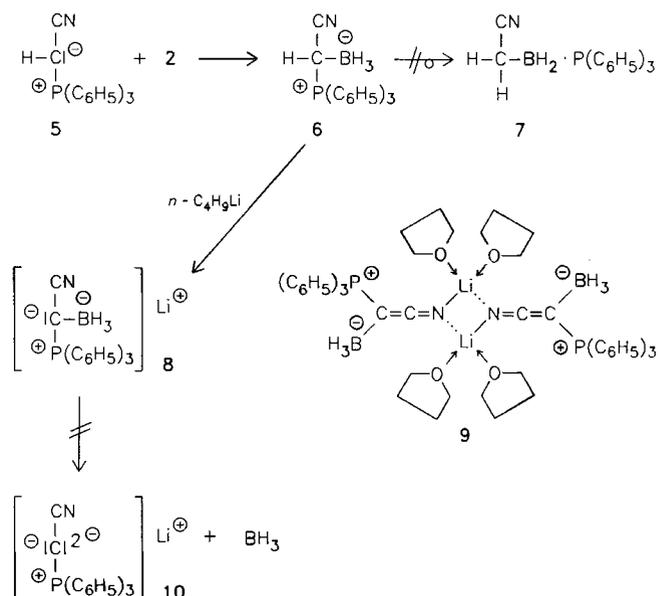
Phosphoniumylide der allgemeinen Struktur 1 reagieren mit dem Addukt 2 von Boran an Dimethylsulfid zu Alkylidetriphenylphosphoran-Boranen 3^{1,3)}, die sich thermisch in die Triphenylphosphan-Monoalkylboran-Addukte 4 umlagern lassen, die ihrerseits in Hydroborierungs-Reaktionen eingesetzt werden können¹⁾.



Auch (Cyanmethyl)triphenylphosphoran⁴⁾ (5) addiert Boran glatt zum Phosphoran–Boran 6. Im Gegensatz zu den von uns bisher untersuchten Addukten dieser Art zeichnet sich 6 durch eine relativ große thermische Stabilität aus, so daß eine Umlagerung zum entsprechenden Triphenylphosphan–(Cyanmethyl)boran-Addukt 7 nicht stattfindet. Dies erhärtet unsere Vermutung, daß die Umlagerung von 3 nach 4 über einen quasi-At-Ylid-Übergangszustand verläuft, dessen Bildung durch elektronenziehende Gruppen erschwert wird¹⁾.

Setzt man 6 in einer Suspension in Tetrahydrofuran mit einem Moläquiv. *n*-Butyllithium um, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst rot und man erhält nach kurzer Zeit in fast quantitativer Ausbeute die gelbe, aus Tetrahydrofuran umkristallisierbare Lithium-Verbindung 9, die als Dimer von 8 aufzufassen ist und mit 4 Moläquiv. Tetrahydrofuran kristallisiert. Es gelang, eine Röntgenstrukturanalyse von 9

anzufertigen. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Dimere, von denen eines in Abb. 1 gezeigt ist.



Die beiden Li-Atome bilden mit den beiden N-Atomen einen leicht verzerrten planaren Vierring, wie er bei den wenigen bisher bekannten Lithium-Derivaten von Nitrilen ebenfalls beobachtet wurde⁵⁾. Die „Liganden“ an den N-Atomen stehen in *trans*-Stellung zur Vierringebene. Die beiden (C₆H₅)₃P-Gruppen sowie die beiden BH₃-Reste sind *anti*-ständig angeordnet. Die Linearität der N1–C2–C1- sowie N2–C4–C3-Verknüpfung (Winkel 174.1 bzw. 176.0°) zeigt eine Ketenimin-Struktur an, wobei der C1–C2- bzw. C3–C4-Abstand mit 133.0 bzw. 136.0 pm ähnlich und der C2–N1-Abstand mit 117.0 pm etwas kür-

zer als in Keteniminen (C=C-Bindung 134 pm und C=N-Bindung 119 pm⁶⁾) ausfällt. Jedes Li-Atom wird von zwei Tetrahydrofuran-Molekülen komplexiert, wobei der Li–O-Abstand zwischen 190.2 und 194.8 pm liegt. Daraus resultiert, daß jedes Li-Atom verzerrt tetraedrisch von vier Liganden (zwei N- und zwei O-Atomen) umgeben ist. Winkel und Abstände zeigt Abb. 1⁷⁾.

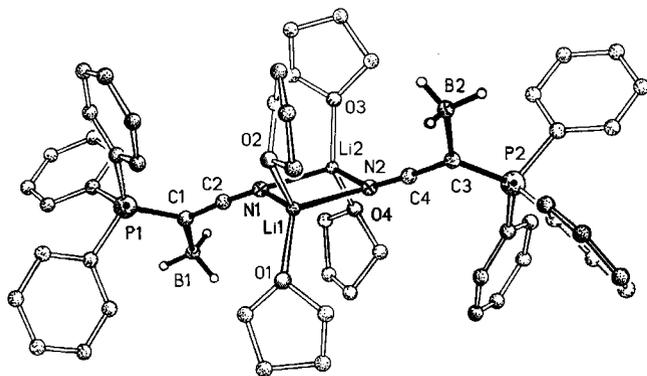


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall⁵⁾. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: P1–C1 171.1(8), P2–C3 167.5(8), C1–C2 133.0(15), C3–C4 136.0(14), B1–C1 167.4(13), C2–N1 117.0(13), N1–Li1 201.0(22), N2–Li2 202.8(24), N1–Li2 202.6(24), Li1–N2 204.9(19), Li1–Li2 261.6(27), O1–Li1 190.2(22), O2–Li1 194.8(17), O3–Li2 190.6(23), O4–Li2 194.7(18), C2–C1–P1 120.7(6), B1–C1–P1 114.8(7), B1–C1–C2 124.4(7), Li2–N1–Li1 80.8(8), Li2–N2–Li1 79.8(8), N2–Li2–N1 99.8(9), N2–Li1–N1 99.6(8), O2–Li1–O1 108.4(9), N1–C2–C1 174.1(8), N2–C4–C3 176.0(8)

Die P1–C1- sowie P2–C3-Bindungslängen (171.1 bzw. 167.5 pm) stimmen weitgehend mit denen von kumulierten Yliden^{8,9)} überein, während die B1–C1-Bindung (167.4 pm) dativen Charakter besitzt¹⁰⁾.

9 reagiert nicht als Anion, sondern als komplexes Hydrid, das Halogen-Verbindungen reaktiv enthalogeniert und Carbonyl-Gruppen reduziert, wobei die Ausbeuten mäßig sind und keine Selektivität festgestellt werden konnte (vgl. Tab. 1).

Daß bei diesen Reduktionen kein freies BH₃ auftritt, das durch Dissoziation aus **9** zu einem solvatisierten Ylid-Anion **10**¹¹⁾ entstehen könnte, ließ sich durch die Umsetzung von **9** mit Olefinen beweisen. Eine Hydroborierung findet in keinem der von uns untersuchten Fälle statt.

Tab. 1. Reduktionen mit **9**

Edukt	Produkt	Ausb. (%)
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ -Br	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	48
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ -Br	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	54
<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉ -Cl	<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	42
9-Bromfluoren	Fluoren	24
PhCOCl	PhCH ₂ OH	27
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ COCl	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ CH ₂ OH	44
PhCHO	PhCH ₂ OH	46
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ CHO	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ CH ₂ OH	62
PhC(O)Ph	PhCH(OH)Ph	51
PhCO ₂ - <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	PhCH ₂ OH	67
	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁ OH	66

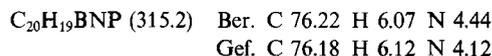
Die bei der Reduktion entstehende Phosphor- und Borhaltigen Spezies konnte bisher nicht eindeutig charakterisiert werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoff-Ausschluß durchgeführt und Lösungsmittel sowie Reagenzien nach konventionellen Methoden entwässert. – IR Beckman Acculab A1/A3. – NMR: Jeol JNM-GX 400 FT (TMS als interner; H₃PO₄, Et₂O–BH₃, 1 M LiCl in D₂O als externer Standard).

(Cyanmethyl)triphenylphosphoran–Boran (**6**): Zu einer Suspension von 7.70 g (25.58 mmol) (Cyanmethyl)triphenylphosphoran (**5**) in 90 ml THF tropft man bei 0°C unter Rühren 2.56 ml (25.60 mmol) 10 M Me₂S–BH₃-Komplex (**2**) und rührt anschließend 2 h bei Raumtemp. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 6.97 g (86%), Zers. – P. 156°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2240 cm⁻¹ (BH), 2200 (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.33 (m, 1H, CH), 7.50–7.80 (m, 15H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 121.71 (d, *J*_{CP} = 6.10 Hz, CN), 120.09, 120.97, 129.52, 129.64, 133.99, 134.09, 134.23, 134.26. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +29.52. – ¹¹B-NMR: δ = –28.95 (q, *J*_{BH} = 85 Hz).



Gasvolumetrische Wasserstoff-Bestimmung (CH₃OH/H₂SO₄): 2.95 H

Lithium-[cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl]trihydroborat-(–1)·2 THF, Dimer (**9**): Eine Suspension von 6.97 g (22.11 mmol) **6** in 100 ml THF wird bei 0°C langsam unter starkem Rühren mit 14.50 ml (22.13 mmol) 15 proz. *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Man rührt weitere 6 h bei Raumtemp., filtriert **9** als gelben Feststoff ab, wäscht ihn mit Ether und trocknet im Hochvakuum. Nach Umkristallisieren aus wenig warmem THF erhält man **9** als gelb-orangefarbene Quader, die extrem luftempfindlich sind und beim Trocknen innerhalb weniger Minuten zerfallen; Ausb. 6.40 g (89%), Zers. P. >90°C. – IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2200 cm⁻¹, 2082, 2045. – ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = –0.52 (q, *J*_{BH} = 81 Hz, 3H, BH), 7.20–7.82 (m, 15H, arom. H). – ¹³C-NMR ([D₈]THF, –80°C): δ = –3.19 (br. m, PCB), 140.82 (d, *J*_{PC} = 18.3 Hz, CN), 128.54, 128.64, 131.33, 132.81, 133.66, 134.63, 134.73. – ³¹P-NMR ([D₈]THF): δ = +21.61. – ¹¹B-NMR ([D₈]THF): δ = –27.93 (q, *J*_{BH} = 88 Hz). – ⁷Li-NMR ([D₈]THF): δ = –1.30.

Reduktion von Alkylhalogeniden (a) und Carbonyl-Verbindungen (b). – *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung von 2.00 g (6.23 mmol) **9** in 150 ml THF tropft man unter Rühren bei 0°C die äquimolare Menge Alkylhalogenid (a) bzw. Carbonyl-Verbindung (b) und rührt anschließend 48 h bei Raumtemp. (a) bzw. 48 h bei 70°C (b). Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig THF gewaschen. Das Filtrat eingeeengt und mit ca. 50 ml Ether versetzt. Bei Alkylhalogeniden (a) wird der unlösliche Rückstand abgetrennt, die Ether-Phase eingeeengt und der Kohlenwasserstoff durch Destillation gereinigt. Bei Carbonyl-Verbindungen (b) wird die Ether-Phase dreimal mit je 30 ml 2 N HCl und anschließend zweimal mit je 20 ml ges. wäßriger Na₂CO₃-Lösung extrahiert. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch Destillation gereinigt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit den üblichen spektroskopischen Methoden.

Strukturdaten von 9^{12} : $C_{56}H_{68}B_2Li_2N_2O_4P_2$; $M = 930.62$ g; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1514.9(12)$, $b = 1986.4(16)$, $c = 1884.8(24)$ pm; $\alpha = 99.12(9)$, $\beta = 100.39(9)$, $\gamma = 100.78(7)^\circ$; $V = 5370.8 \times 10^6$ pm³; $d_{\text{ber.}} = 1.15$ g/cm³; $Z = 4$; $\mu = 0.91$ cm⁻¹ (Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator); 19243 gesammelte Reflexe davon 18110 unabhängige, 8236 mit $F > 4\sigma(F)$ beobachtet; $2\Theta_{\text{max}} = 56^\circ$; $R = 0.148$; $R_w = 0.089$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$; 1040 in zwei Blöcken verfeinerte Parameter. Eine Glaskapillare mit einem Einkristall ($0.5 \times 0.3 \times 0.3$ mm) wurde unter mit THF gesättigter Argon-Atmosphäre bei Raumtemp. zugeschmolzen. Die Datensammlung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3m/V) bei 213 K durchgeführt (ω -Scan mit 3.0 – 15° /min) und die Elementarzelle mit 16 Reflexen bestimmt. Die Strukturklärung erfolgte mit direkten Methoden (SHELXS-86)¹³. Die Nichtwasserstoff-Atome der THF-Moleküle wurden anisotrop verfeinert, die restlichen Nichtwasserstoff-Atome isotrop. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden für

Tab. 2 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\times 10^{-3}$) [pm²]; $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2041(2)	622(1)	6208(1)	27(1)
P(2)	8033(2)	-697(1)	8744(1)	27(1)
O(1)	5592(6)	318(5)	6298(5)	84(5)
O(2)	4503(5)	-1147(3)	6405(4)	45(3)
O(3)	4203(7)	-476(5)	8802(5)	86(5)
O(4)	5395(6)	1066(4)	8889(4)	70(4)
C(1)	2972(6)	935(5)	6926(5)	30(3)
C(2)	3530(7)	525(5)	7135(5)	33(3)
C(3)	7007(6)	-1030(4)	8169(4)	25(3)
C(4)	6424(6)	-600(4)	8031(5)	29(3)
B(1)	3138(8)	1785(5)	7295(6)	40(4)
B(2)	6628(8)	-1899(5)	7860(6)	32(3)
Li(1)	5023(13)	-188(9)	6933(10)	48(5)
Li(2)	4885(14)	128(10)	8304(10)	57(6)
N(1)	4068(5)	216(4)	7362(4)	39(2)
N(2)	5873(5)	-257(4)	7884(4)	41(2)
C(01)	2392(7)	-658(5)	5692(5)	42(3)
C(02)	2184(7)	-1390(5)	5504(5)	40(3)
C(03)	1359(7)	-1772(5)	5536(5)	43(3)
C(04)	703(7)	-1451(5)	5770(5)	40(3)
C(05)	897(6)	-702(4)	5986(4)	32(3)
C(00)	1737(7)	-336(5)	5952(5)	29(3)
C(11)	430(6)	1150(4)	5975(5)	32(3)
C(12)	-340(7)	1337(5)	6214(5)	52(3)
C(13)	-493(7)	1255(5)	6893(5)	53(3)
C(14)	93(7)	982(5)	7358(6)	56(3)
C(15)	872(7)	816(4)	7131(5)	42(3)
C(10)	1029(6)	884(4)	6445(5)	28(3)
C(21)	2862(6)	1484(4)	5371(5)	38(3)
C(22)	2993(7)	1694(5)	4730(5)	49(3)
C(23)	2431(7)	1345(5)	4071(6)	54(3)
C(24)	1742(7)	779(5)	4030(5)	47(3)
C(25)	1601(6)	552(5)	4681(5)	38(3)
C(20)	2177(6)	908(4)	5360(4)	25(2)
C(30)	5263(10)	853(10)	5995(9)	98(9)
C(31)	6040(20)	1323(13)	5850(14)	193(18)
C(32)	6873(16)	1099(12)	6252(13)	151(14)
C(33)	6556(15)	420(12)	6310(13)	142(13)
C(40)	4044(8)	-1605(7)	6823(6)	58(6)
C(41)	4091(9)	-2334(6)	6478(7)	64(6)
C(42)	4740(10)	-2279(6)	5966(7)	68(7)
C(43)	5141(8)	-1493(8)	6107(7)	64(7)
C(50)	3272(21)	-613(17)	8670(22)	247(24)
C(51)	2964(16)	-1306(15)	8594(12)	165(16)
C(52)	3672(27)	-1584(12)	8952(20)	244(23)
C(53)	4505(11)	-1055(12)	9121(9)	117(11)
C(60)	6253(11)	1405(10)	8786(13)	167(15)
C(61)	6110(19)	1992(9)	8448(11)	155(14)
C(62)	5430(14)	2245(8)	8788(11)	120(11)
C(63)	4868(11)	1578(10)	8961(7)	87(8)
C(71)	9878(6)	-393(5)	8615(5)	36(3)
C(72)	10616(7)	-511(5)	8284(5)	43(3)
C(73)	10486(7)	-1075(5)	7740(5)	43(3)
C(74)	9660(7)	-1532(5)	7505(5)	52(3)
C(75)	8889(7)	-1419(5)	7791(5)	46(3)
C(70)	9014(6)	-836(4)	8366(5)	23(2)
C(81)	8285(6)	644(5)	8507(5)	42(3)
C(82)	8448(7)	1379(5)	8702(5)	52(3)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(83)	8567(7)	1686(5)	9440(6)	51(3)
C(84)	8577(7)	1308(5)	9972(5)	50(3)
C(85)	8418(6)	566(4)	9794(5)	37(3)
C(80)	8263(6)	252(5)	9047(5)	32(3)
C(91)	8948(7)	-1260(4)	9877(5)	37(3)
C(92)	8983(7)	-1541(5)	10510(5)	48(3)
C(93)	8246(7)	-1617(5)	10844(5)	56(3)
C(94)	7455(8)	-1426(5)	10556(6)	61(4)
C(95)	7406(7)	-1150(5)	9912(5)	55(3)
C(90)	8159(6)	-1068(4)	9580(5)	29(3)
P(1')	13084(2)	5646(1)	14422(1)	30(1)
P(2')	6953(2)	4365(1)	10481(1)	26(1)
O(1')	8907(5)	5662(3)	13463(4)	51(3)
O(2')	8976(6)	4052(4)	13315(4)	60(4)
O(3')	10928(5)	4214(4)	11595(4)	56(4)
O(4')	10980(7)	5838(5)	11803(6)	80(5)
C(1')	12108(7)	5939(5)	14192(5)	30(3)
C(2')	11413(7)	5508(5)	13672(5)	39(3)
C(3')	7903(7)	4078(5)	10773(5)	34(3)
C(4')	8545(7)	4467(5)	11373(5)	29(3)
B(1')	12049(9)	6752(5)	14557(6)	52(4)
B(2')	8021(9)	3265(5)	10422(6)	51(4)
Li(1')	9386(12)	4917(9)	12990(9)	38(5)
Li(2')	10517(13)	4988(9)	12097(10)	46(5)
N(1')	10768(6)	5168(4)	13224(4)	38(2)
N(2')	9106(5)	4765(4)	11894(4)	39(2)
C(01')	12763(6)	4477(5)	13313(5)	39(3)
C(02')	12661(7)	3749(5)	13056(5)	53(3)
C(03')	12689(7)	3304(5)	13510(5)	53(3)
C(04')	12836(7)	3519(5)	14259(6)	67(4)
C(05')	12957(7)	4250(5)	14551(5)	48(3)
C(00')	12924(6)	4707(5)	14082(5)	33(3)
C(11')	14807(6)	5734(5)	14036(5)	36(3)
C(12')	15536(7)	6052(5)	13754(5)	44(3)
C(13')	15531(7)	6688(5)	13550(5)	48(3)
C(14')	14792(7)	6985(5)	13575(5)	48(3)
C(15')	14065(7)	6698(5)	13859(5)	43(3)
C(10')	14056(6)	6055(4)	14082(4)	25(2)
C(21')	14418(6)	5942(4)	15740(5)	33(3)
C(22')	14702(7)	5963(5)	16498(5)	50(3)
C(23')	14051(7)	5797(5)	16896(5)	47(3)
C(24')	13130(7)	5634(5)	16589(5)	52(3)
C(25')	12860(7)	5630(4)	15833(5)	38(3)
C(20')	13502(6)	5768(4)	15404(4)	23(2)
C(30')	9271(10)	6034(8)	14216(7)	77(7)
C(31')	9100(13)	6755(8)	14248(10)	120(10)
C(32')	8464(17)	6713(9)	13554(14)	196(15)
C(33')	8373(10)	6072(8)	13077(7)	90(8)
C(40')	9562(11)	3908(8)	13942(6)	76(8)
C(41')	9841(10)	3250(9)	13609(9)	87(9)
C(42')	9032(11)	2859(6)	13009(8)	87(8)
C(43')	8465(9)	3404(8)	12857(8)	78(7)
C(50')	10538(8)	3513(8)	11636(7)	67(7)
C(51')	10840(13)	3034(6)	11053(9)	95(9)
C(52')	11433(13)	3503(11)	10720(9)	122(11)
C(53')	11222(11)	4203(7)	10928(10)	87(8)
C(60')	10517(13)	5942(10)	11119(9)	111(11)
C(61')	10320(16)	6623(14)	11281(19)	158(19)
C(62')	10831(31)	6978(15)	12015(27)	360(41)
C(63')	11249(16)	6462(11)	12329(14)	148(13)
C(71')	5066(6)	3701(4)	10087(5)	37(3)
C(72')	4285(7)	3287(5)	10209(5)	51(3)
C(73')	4351(8)	2952(5)	10803(5)	57(3)
C(74')	5181(7)	3033(5)	11259(5)	50(3)
C(75')	5969(7)	3446(5)	11145(5)	41(3)
C(70')	5905(6)	3791(4)	10562(5)	30(3)
C(81')	6280(6)	5334(5)	11370(5)	38(3)
C(82')	6285(7)	6025(5)	11727(5)	57(3)
C(83')	6977(7)	6558(5)	11688(5)	44(3)
C(84')	7666(7)	6469(5)	11321(5)	51(3)
C(85')	7643(7)	5775(5)	10960(5)	41(3)
C(80')	6968(6)	5225(5)	10996(5)	28(3)
C(91')	6917(7)	3966(5)	9001(5)	58(3)
C(92')	6677(8)	4014(6)	8252(6)	71(4)
C(93')	6280(7)	4527(5)	8057(6)	56(3)
C(94')	6130(7)	5041(5)	8573(6)	61(4)
C(95')	6329(7)	4988(5)	9318(5)	42(3)
C(90')	6717(6)	4459(4)	9514(4)	24(2)

ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Dabei wurden Alkyl-, Boryl- und Aryl-Wasserstoff-Atome mit jeweils gemeinsamem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Atom-

koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter finden sich in Tab. 2. Die max. Restelektronendichte beträgt $0.698 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Der große R -Wert sowie die relativ großen Standardabweichungen und U -Werte von einigen Atomen sind auf den langsamen Zerfall des Kristalls infolge THF-Verlusts während der Messung zurückzuführen. Die Symmetrie des Gitters wurde mit Hilfe des Rechenprogramms DELOS¹⁴⁾ überprüft, wobei ein höhersymmetrisches System ausgeschlossen werden konnte.

CAS-Registry-Nummern

2: 13292-87-0 / 5: 16640-68-9 / 6: 128901-01-9 / 9 (Salz): 128901-03-1

- ¹⁾ I. Mitteilung: H. J. Bestmann, T. Röder, K. Sühs, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1509.
²⁾ Zugleich 49. Mitteilung über Phosphinalkylene; 48. Mitteilung: Lit.¹⁾; 47. Mitteilung: H. J. Bestmann, H. J. Kos, H. Witzgall, P. von Rague Schleyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1331.
³⁾ R. Köster, B. Rickborn, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2782.
⁴⁾ S. Tripett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874; H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1688.
⁵⁾ Übersicht: G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277; vgl. auch: Zarges, M. Marsch,

- K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1392.
⁶⁾ J. Lambrecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmannsberger-von Nelle, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3751.
⁷⁾ Über Berechnungen solvatisierter Lithium-Derivate von Acetonitril-Anionen vgl.: J. Kaneti, P. von Rague Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1481.
⁸⁾ H. Burzlaff, E. Wilhelm, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3168.
⁹⁾ H. Burzlaff, U. Voll, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1949.
¹⁰⁾ A. Haaland, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 992.
¹¹⁾ Vgl. dazu das entsprechende Natrium-Salz: H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 79.
¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54576, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
¹³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
¹⁴⁾ H. Zimmermann, H. Burzlaff, „DELOS – A computer program for the determination of a unique conventional cell“, *Z. Krist.* **170** (1985) 241.

[179/90]