

Journal of Organometallic Chemistry, 322 (1987) 299–307
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ÜBER METALLALKYL- UND ARYL-VERBINDUNGEN

XXXV *. ZUR STRUKTUR VON ALLYLLITHIUM. DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUR EINER MONOMEREN ALLYLLITHIUM-VERBINDUNG, ALLYL(PENTAMETHYLDIETHYLENTRIAMIN)LITHIUM, $\text{LiC}_3\text{H}_5(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2)$

UWE SCHÜMANN, ERWIN WEISS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

HANS DIETRICH und WARUNO MAHDI

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-Berlin 33

(Eingegangen den 27. Oktober 1986)

Summary

Allyl(pentamethyldiethylenetriamine)lithium represents the first example of a crystalline monomeric allyllithium complex. An X-ray diffraction investigation at 117 K revealed the precise structure of the LiC_3H_5 unit. The structural data show qualitative agreement with the results of previous theoretical calculations. Contrary to theory, however, asymmetrical bonding of the allyl group to lithium is observed, giving Li to terminal C atom distances of 225.5(5) for Li–C(1) and 272.0(4) pm for Li–C(3). The C_3H_5 unit is not planar. The central H(2) atom is bent slightly towards the Li atom; all terminal H atoms are bent in the opposite direction, particularly H(11) and H(31) which are *anti* to H(2).

Zusammenfassung

Allyl(pentamethyldiethylenetriamin)lithium stellt ein erstes Beispiel eines kristallinen monomeren Allyllithium-Komplexes dar. Eine röntgenographische Untersuchung bei 117 K ergab die genaue Struktur der LiC_3H_5 -Einheit. Die Strukturdaten stimmen qualitativ mit früher berechneten theoretischen Werten überein. Entgegen der Theorie wird jedoch eine unsymmetrische Bindung der Allyl-Gruppe an Lithium beobachtet mit Li-Abständen zu den terminalen C-Atomen Li–C(1) 225.5(5) und Li–C(3) 272.0(4) pm. Die C_3H_5 -Einheit ist nicht planar. Das zentrale

* XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 11.

H(2)-Atom ist schwach zum Li-Atom hin gebogen; alle terminalen H-Atome sind entgegengesetzt gebogen, besonders stark die in *anti*-Position zu H(2) befindlichen Atome H(11) und H(31).

Einführung

Die Struktur des Allyllithiums wurde schon häufig experimentell und theoretisch untersucht, nicht zuletzt deshalb, weil sie eines der einfachsten delokalisierten Carbanionen enthält. Während für das isolierte Allyl-Anion $C_3H_5^-$ eine planare Struktur anzunehmen ist, soll der Allyl-Ligand im (gasförmigen) LiC_3H_5 nach ab initio- [1a,b] und MNDO-Rechnungen [1c] trihapto-gebunden und nicht mehr planar sein.

Auch NMR-Methoden wurden mehrfach zur Untersuchung dieser Frage für solvatisiertes Allyllithium herangezogen [2].

Die spezielle Art der Deformation der Allyl-Gruppe in LiC_3H_5 wird kontrovers diskutiert. In Fig. 1, 1a ist das Ergebnis einer ab initio-Rechnung [1a] dargestellt; zu ähnlichen Ergebnissen führten MNDO-Rechnungen [1c].

Die Berechnungen stimmen darin überein, dass eine spiegelsymmetrische Struktur (C_s) vorliegen und das zentrale H(2)-Atom aus der Ebene des Allyl-Skeletts deutlich zum Li-Atom hin abgebogen sein soll (11.3° nach [1a]). Unterschiedlich wird dagegen die Verzerrung der übrigen H-Atome der Allyl-Gruppe diskutiert. Z.B. sollen nach [1a] die inneren H-Atome H(11) und H(31) stark vom Li-Atom weggebogen (-28.1°), die äusseren H(12) und H(32) nahezu koplanar mit dem C_3 -Skelett sein (1°). Die Ursache dieser Verzerrungen wird im wesentlichen auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt [1a].

Sehr widersprüchlich werden die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen interpretiert [2a-2h, 1a], worauf noch eingegangen wird.

Röntgenographische Untersuchungen des solvatenfreien Allyllithiums liegen mangels geeigneter Einkristalle nicht vor; es konnte jedoch früher [3] die Struktur des Adduktes mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) aufgeklärt werden. Dabei

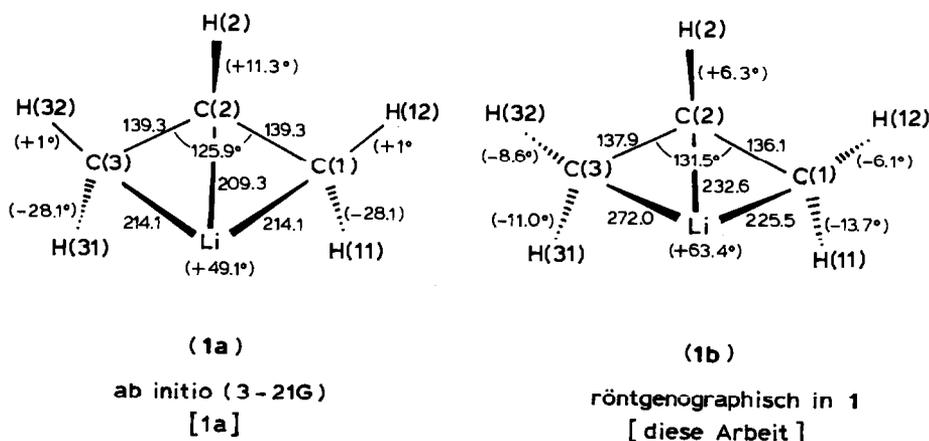


Fig. 1. Berechnete und röntgenographisch bestimmte Struktur von LiC_3H_5 (Abstände in pm).

ergaben sich Polymerketten $\cdots \text{C}_3\text{H}_5\text{Li}(\text{tmeda})\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}(\text{tmeda})\cdots$ mit brückenständigen Allylgruppen zwischen je zwei Li-Atomen (η^1 -Koordination). Leider erlaubte die geringe Kristallqualität keine Bestimmung der H-Positionen und damit der genauen Allyl-Struktur.

Andererseits geht aus neueren Untersuchungen an Lithiumorganylen deutlich hervor, dass die Solvatation erheblichen Einfluss auf die Struktur derartiger Verbindungen haben kann. Beispielsweise wurden für Phenyllithium je nach Art des Solvens monomere, dimere und tetramere Aggregate festgestellt [4].

Erwähnt sei hier auch die kürzlich beschriebene Struktur von [1,3-Diphenylallyllithium(diethylether)]_n [5], welche gleichfalls Polymere zeigt, wobei die Allyl-Gruppen zwar auch brückenständig, im Gegensatz zu [Li(tmeda)C₃H₅]_n aber trihapto-gebunden sind.

Experimentelles und Strukturuntersuchung

Darstellung

Mit der Titelverbindung **1** gelang erstmals die Darstellung einer monomeren Allyllithium-Verbindung. Der dreizählige Ligand Pentamethyldiethylendiamin (PMTDA) verhindert, ähnlich wie im Falle von Phenyllithium [6], eine weitere Assoziation.

Arbeitsvorschrift für 1. 0.2 g (4.17 mmol) Allyllithium, hergestellt aus Tetraallylzinn und n-Butyllithium [7], werden in 20 ml Hexan suspendiert und mit 0.5 ml (2.4 mmol), über CaH₂ getrocknetem und frisch destilliertem PMDTA unter Rühren gelöst. Gegen Ende der Zugabe fällt ein Teil des bereits in Lösung gegangenen Allyllithiums als zähe farblose Masse wieder aus. Die überstehende gelbliche, schwach trübe Lösung wird filtriert und auf -30°C gekühlt, wobei 0.042 g (0.19 mmol) der Titelverbindung in farblosen, pyrophoren, feinen Nadeln ausfallen (Smp. 27°C). Dickere Kristalle erhält man durch Abkühlen der Lösung auf 0-5°C.

Röntgenographische Untersuchung

Eine vorläufige röntgenographische Untersuchung bei Raumtemperatur ergab die Grobstruktur von **1**; da jedoch eine besonders gute Auflösung, speziell für den Bereich der Allyl-Liganden angestrebt war, erfolgte eine anschließende Strukturverfeinerung mit bei 117 K gesammelten Messdaten. Basierend auf 54220 Messwerten konnten alle H-Lagen ermittelt werden.

C₁₂H₂₇N₃Li, Kristall 0.12 × 0.13 × 0.25 mm; monoklin, $P2_1/a$, a 780.8(2), b 2712.9(6), c 793.6(2) pm, β 116.03(2)°, $Z = 4$, d_{ber} 0.969 g cm⁻³ bei 117 K (0.888 g cm⁻³ bei 293 K). Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, graphitmonochromatisierte Mo-K_α Strahlung. Trotz Tieftemperaturmessung nahm die Intensität der Reflexe bei $\theta > 20^\circ$ rasch ab, weshalb durch Mehrfachmessung im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ aus insgesamt 54220 Reflexen 2659 gemittelte Messwerte erhalten wurden, davon 1430 mit $F_0^2 > 2\sigma$ und 1193 mit $F_0^2 > 3\sigma$.

Direkte Methoden, Verfeinerung (F^2 -Werte) mit LSQ-Methoden [8]. $1/\sigma^2(F_0^2)$ -Gewichtung. Als Streufaktoren für Li wurden gemittelte Werte aus den Streukurven für Li und Li⁺ eingesetzt. Die Li-, C- und N-Lagen wurden anisotrop, die H-Lagen isotrop verfeinert. Gesamtzahl der verfeinerten Parameter 257, $R(F) = 0.078$, $R_w(F^2) = 0.050$, basierend auf 1193 Werten mit $F_0^2 > 3\sigma$.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 und 2, sowie Fig. 2 bis 4 enthalten die wichtigsten Ergebnisse.

Fig. 2 und 3 zeigen das fast sphärische Molekül, dessen zentrales Li-Atom pseudo-tetraedrisch koordiniert ist. Überraschenderweise ist die Allyl-Gruppe in **1**

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON **1** (geschätzte Standardabweichungen in Klammern; Temperaturfaktoren für Li, C, N: $U(\text{eq}) = \Sigma_{\frac{1}{3}} \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2})]$)

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$ oder U
Li	0.4657(4)	0.6261(1)	0.3294(4)	0.017(2)
C(1)	0.7006(3)	0.65994(9)	0.2753(4)	0.033(2)
C(2)	0.7536(3)	0.61200(9)	0.3166(4)	0.045(2)
C(3)	0.8215(4)	0.5863(1)	0.4833(4)	0.049(2)
C(11)	0.4807(4)	0.61507(9)	0.7255(3)	0.037(2)
C(12)	0.5841(4)	0.69183(9)	0.6575(4)	0.032(2)
N(1)	0.4432(2)	0.65211(5)	0.5775(2)	0.020(1)
C(212)	0.2484(3)	0.67078(8)	0.5080(3)	0.028(1)
C(211)	0.1867(3)	0.69932(7)	0.3264(3)	0.026(1)
N(2)	0.2076(2)	0.66880(5)	0.1813(2)	0.018(1)
C(21)	0.2040(4)	0.70120(9)	0.0312(3)	0.030(2)
C(231)	0.0558(3)	0.63160(8)	0.1037(3)	0.022(1)
C(232)	0.1236(3)	0.58700(8)	0.0326(3)	0.026(1)
N(3)	0.2895(2)	0.56352(5)	0.1832(2)	0.021(1)
C(31)	0.2304(3)	0.53521(8)	0.3066(3)	0.029(2)
C(32)	0.3793(4)	0.52947(9)	0.1026(4)	0.038(2)
H(11)	0.742(2)	0.6800(6)	0.380(2)	0.020(6)
H(12)	0.672(3)	0.6738(7)	0.169(3)	0.051(9)
H(2)	0.734(3)	0.5867(8)	0.217(3)	0.10(1)
H(31)	0.865(3)	0.6030(7)	0.604(3)	0.054(8)
H(32)	0.870(3)	0.5542(6)	0.489(3)	0.051(8)
H(111)	0.469(2)	0.6320(6)	0.835(2)	0.034(6)
H(112)	0.384(2)	0.5921(6)	0.685(2)	0.021(6)
H(113)	0.608(2)	0.6012(6)	0.764(2)	0.018(5)
H(121)	0.560(2)	0.7149(6)	0.563(2)	0.021(6)
H(122)	0.569(2)	0.7057(6)	0.772(2)	0.035(6)
H(123)	0.719(2)	0.6768(6)	0.701(2)	0.035(6)
H(2121)	0.158(2)	0.6409(6)	0.491(2)	0.024(5)
H(2122)	0.238(2)	0.6948(6)	0.599(2)	0.027(6)
H(2111)	0.273(2)	0.7312(6)	0.347(2)	0.027(5)
H(2112)	0.052(2)	0.7093(5)	0.283(2)	0.022(5)
H(2311)	0.014(2)	0.6209(5)	0.191(2)	0.007(5)
H(2312)	-0.056(2)	0.6467(6)	0.003(2)	0.030(6)
H(2321)	0.161(2)	0.5990(6)	-0.053(2)	0.036(7)
H(2322)	0.010(3)	0.5641(6)	-0.035(3)	0.065(8)
H(211)	0.074(3)	0.7213(6)	-0.034(3)	0.053(7)
H(212)	0.314(2)	0.7240(5)	0.075(2)	0.016(5)
H(213)	0.206(2)	0.6836(6)	-0.062(2)	0.018(6)
H(311)	0.168(2)	0.5577(6)	0.379(2)	0.043(6)
H(312)	0.131(2)	0.5093(6)	0.238(2)	0.044(6)
H(313)	0.336(2)	0.5205(6)	0.406(2)	0.025(6)
H(321)	0.285(2)	0.5000(7)	0.020(3)	0.058(7)
H(322)	0.413(2)	0.5470(6)	0.026(2)	0.029(7)
H(323)	0.499(3)	0.5143(7)	0.212(3)	0.054(7)

TABELLE 2

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) FÜR 1 BEI 117 K (in Klammern Standardabweichungen, soweit verfügbar)

(a) LiC_3H_5 -Teil

Li-C(1)	225.5(5)	C(1)-Li-C(2)	34.5(1)
Li-C(2)	232.6(5)	C(2)-Li-C(3)	30.5(1)
Li-C(3)	272.0(4)	C(1)-Li-C(3)	59.4(1)
C(1)-C(2)	136.1(4)	C(1)-C(2)-C(3)	131.5(3)
C(2)-C(3)	137.9(4)	C(2)-C(1)-H(11)	113(1)
C(1)-H(11)	93(2)	C(2)-C(1)-H(12)	125(1)
C(1)-H(12)	85(2)	H(11)-C(1)-H(12)	118(2)
C(2)-H(2)	101(2)	C(1)-C(2)-H(2)	122(1)
C(3)-H(31)	98(2)	C(3)-C(2)-H(2)	106(1)
C(3)-H(32)	94(2)	C(2)-C(3)-H(31)	122(1)
		C(2)-C(3)-H(32)	120(1)
		H(31)-C(3)-H(32)	115(2)

(b) $\text{Li}(\text{pmdta})$ -Teil

Li-N(1)	217.0(4)	N(1)-Li-N(2)	83.8(1)
Li-N(2)	216.9(3)	N(1)-Li-N(3)	117.0(2)
Li-N(3)	217.3(3)	N(2)-Li-N(3)	84.7(1)
C(11)-N(1)	147.4(3)	C(11)-N(1)-C(12)	107.8(2)
C(12)-N(1)	147.0(3)	C(11)-N(1)-C(212)	110.3(2)
N(1)-C(212)	146.2(3)	C(12)-N(1)-C(212)	111.5(2)
C(211)-N(2)	148.4(3)	C(211)-N(2)-C(21)	109.0(2)
N(2)-C(21)	147.1(3)	C(211)-N(2)-C(231)	111.4(2)
N(2)-C(231)	147.1(3)	C(21)-N(2)-C(231)	110.2(2)
C(232)-N(3)	146.7(2)	C(232)-N(3)-C(31)	110.3(2)
N(3)-C(31)	146.9(4)	C(232)-N(3)-C(32)	109.8(2)
N(3)-C(32)	146.6(4)	C(31)-N(3)-C(32)	108.2(2)
C(212)-C(211)	151.7(3)	N(1)-C(212)-C(211)	112.3(2)
C(231)-C(232)	152.5(4)	C(212)-C(211)-N(2)	110.8(2)
		N(2)-C(231)-C(232)	110.6(2)
		C(231)-C(232)-N(3)	111.6(2)

(c) Ebenen

Definition der Ebenen:

Ebene (a): C(1), C(2), C(3)

Ebene (c): Li, C(1), C(2)

Ebene (e): Li, C(1), C(3)

Ebene (b): N(1), N(2), N(3)

Ebene (d): Li, C(2), C(3)

	Abstand (pm)		Winkel (°)
Ebene (a)-H(11)	-22	Ebene (a)-Ebene (b)	17.5
Ebene (a)-H(12)	-9	Ebene (a)-Ebene (c)	72.2
Ebene (a)-H(2)	+11	Ebene (a)-Ebene (d)	63.4
Ebene (a)-H(31)	-19	Ebene (a)-Ebene (e)	79.8
Ebene (a)-H(32)	-14	Ebene (b)-Ebene (c)	89.6
Ebene (a)-Li	+208.0	Ebene (b)-Ebene (d)	74.0
Ebene (b)-Li	107.5	Ebene (b)-Ebene (e)	85.3
Ebene (c)-C(3)	98.3	Ebene (c)-Ebene (d)	45.5
Ebene (d)-C(1)	91.1	Ebene (c)-Ebene (e)	24.8
Ebene (e)-C(2)	55.3	Ebene (d)-Ebene (e)	28.0

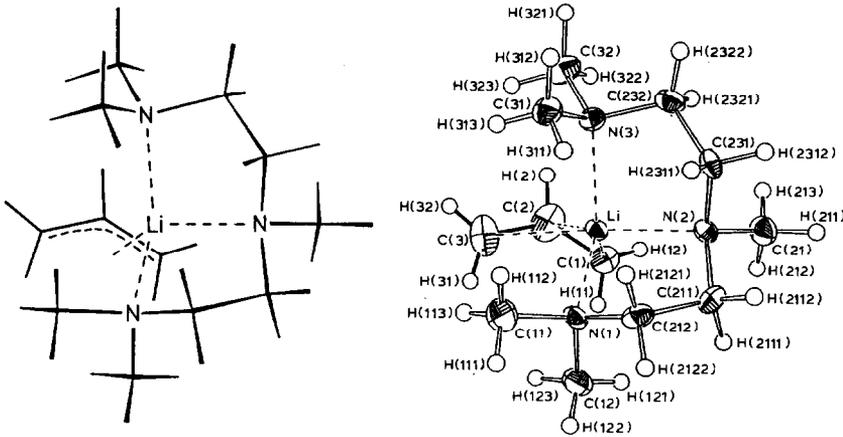


Fig. 2. Struktur von **1** im Kristall; links Strichzeichnung, rechts ORTEP-Zeichnung mit Atombezeichnung.

nicht symmetrisch gebunden. Li–C(3) ist deutlich länger (272.0(4) pm) als Li–C(1) (225.5(5) pm), obgleich der PMDTA-Ligand eine symmetrische Anordnung im LiC_3H_5 -Bereich sterisch nicht behindern würde, wie eine Betrachtung aller infrage kommenden intra- und intermolekularen Van-der-Waals-Kontakte zeigt. Wegen der speziellen asymmetrischen Koordination des dreizähligen PMDTA-Liganden ist aber infolge elektronischer Effekte auch eine Asymmetrie der LiC_3H_5 -Gruppe zu erwarten [1e]. Eine spiegelsymmetrische Struktur könnte durch Drehung der Allylgruppe um einen Winkel von 90° erreicht werden, ist aber sterisch nicht möglich. Ab initio-Modell-Rechnungen hierzu sind vorgesehen [1e].

In der Asymmetrie der MC_3H_5 -Gruppe unterscheidet sich **1** deutlich von z.B. polymerem Diphenylallyllithium(diethylether) [5] und den meisten Übergangsmetall-allyl-Komplexen [9].

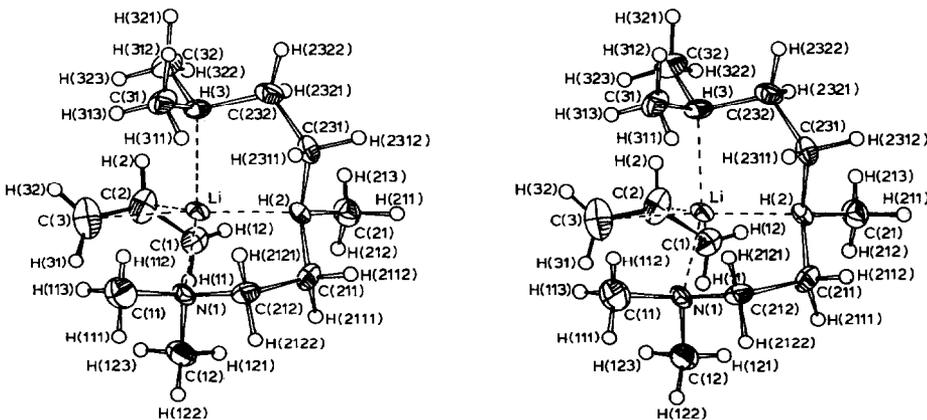


Fig. 3. Stereographische ORTEP-Zeichnung (Ellipsoide der Nicht-H-Atome entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit).

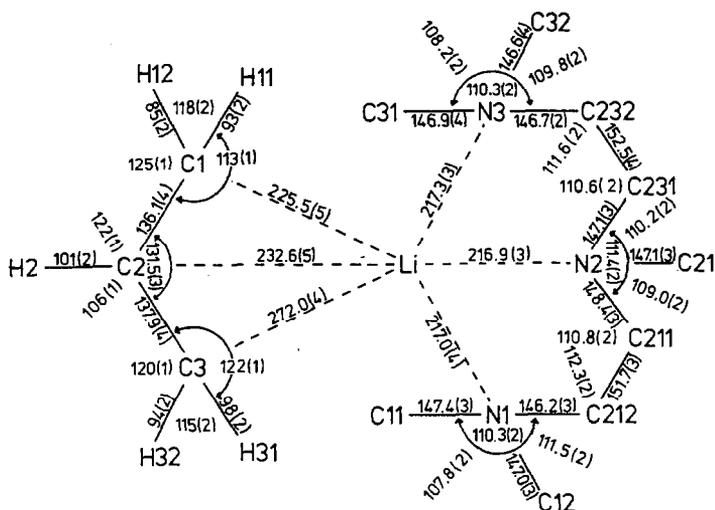


Fig. 4. Schematische Projektion von **1** mit Abständen (pm) und Winkeln ($^{\circ}$).

Bereits früher nahmen Schlosser et al. [2a–c] für in THF gelöstes Allyllithium auf Grund von NMR-Untersuchungen ein dynamisches Gleichgewicht schwach verzerrter monomerer η^3 -Komplexe an. Als Begründung für die Asymmetrie schlugen sie vor, dass Lithium – im Gegensatz zu den schwereren Alkalimetallen – den Allyl-Liganden nicht voll von einem zum anderen Ende überspannen kann. Dieser Interpretation der NMR-Daten wurde mehrfach widersprochen [2d, 2e, 2h]. In neueren Untersuchungen bestätigen Von R. Schleyer und Mitarb. [2h] erneut die in THF-Lösungen vorhandene Assoziation von Allyllithium und schlagen als Struktur ein rasch äquilibrierendes Dimer vor.

Unsere röntgenographischen Ergebnisse zeigen jedenfalls für **1** eine deutlich asymmetrische Struktur. Nur zwei der drei Li–C-Kontakte, nämlich Li–C(1) und Li–C(2) liegen im Bereich der normalen Bindungsabstände [10]. Somit erscheint auch für **1** – unabhängig von bindungstheoretischen Überlegungen – die Bezeichnung als η^3 -Allyllithium nicht gerechtfertigt.

Bemerkenswert ist ferner die starke Aufweitung des C(1)–C(2)–C(3)-Winkels ($131.5(3)^{\circ}$). Die theoretischen Vorhersagen für unsolvatisiertes LiC_3H_5 liegen bei 123 – 126° und für das isolierte Allyl-Anion beträgt der Winkel 132.2° [1d]. Der letztgenannte Wert stimmt gut mit dem für **1** gefundenen überein.

Hierzu bringt Tab. 3 eine Gegenüberstellung der wichtigsten Abstände und Winkel. Auffallenderweise sind die berechneten Li–C-Abstände stets deutlich kleiner als die in **1** gefundenen. Aus den dort aufgeführten MNDO-Modell-Rechnungen für LiC_3H_5 und $\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ geht deutlich hervor, dass durch Solvation die Li–C-Abstände um bis zu 15 pm verlängert werden, doch erklärt dieser Effekt nur unvollständig die Diskrepanz zwischen experimentellen und berechneten Abständen.

Weitere Unterschiede finden sich in anderen Feinheiten der Allyl-Struktur, besonders bei den out-of-plane-Winkeln (vgl. auch Fig. 1, **1b**):

Das an das mittlere C-Atom gebundene H(2)-Atom ist bezüglich der C(1)–C(2)–C(3)-Ebene zum Lithium hin verschoben (Winkel $+6.3^{\circ}$), was qualitativ mit allen theoretischen Rechnungen übereinstimmt. Dagegen sind alle terminalen

TABELLE 3

GEOMETRIE DER LiC_3H_5 -EINHEIT (Röntgenographische Werte für 1 und Vergleich zu einigen berechneten Werten Abstände in pm; Winkel in °)

	(1) exp. röntg.	LiC_3H_5 calc. [1a] 3-21G	LiC_3H_5 calc. [1b] RHF/STO-3G	LiC_3H_5 calc. [1c] MNDO	$\text{LiC}_3\text{H}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ calc. [1c] MNDO
Li-C(1)	225.5(5)	214.1	203.9	205.6	221.6
Li-C(2)	232.6(5)	209.3	200.6	208.7	217.3
Li-C(3)	272.0(4)	214.1	203.9	205.6	221.6
C(1)-C(2)	136.1(4)	139.3	140.1	142.6	141.3
C(2)-C(3)	137.9(4)	139.3	140.1	142.6	141.3
C(1)-C(2)-C(3)	131.5(3)	125.9	123.0	123.9	126.4
<i>Out-of-plane-Winkel^a</i>					
Li-C(2)	+63.4	+49.1	+46.9	+39.4	+49.6
C(1)-H(11)	-13.7	-28.1	-31.1	-29.9	-24.7
C(3)-H(31)	-11.2	-28.1	-31.1	-29.9	-24.7
C(1)-H(12)	-6.2	+1.0	-3.0	+1.0	-2.7
C(3)-H(32)	-8.6	+1.0	-3.0	+1.0	-2.7
C(2)-H(2)	+6.3	+11.3	+11.1	+7.4	+4.5

^a Winkel (°) Positive für Bindungen oberhalb der C(1)-C(2)-C(3)-Ebene und negativ Unterhalb der Ebene. Geschätzte Standardabweichung für C-H-Winkel < 2°.

H-Atome vom Li-Atom weggebogen, besonders stark H(11) und H(31) (ca. 11–14°). Deren Deformationen sind jedoch nur etwa halb so gross wie berechnet.

Schliesslich sollen noch die experimentellen Schwingungsparameter kommentiert werden. Aus den in Fig. 2 dargestellten thermischen Ellipsoiden ist deutlich erkennbar, dass die Atome C(3) und C(2) stärker schwingen als C(1). Auch hierin äussert sich also die Asymmetrie der Allyl-Li-Koordination in Verbindung mit intra- und intermolekularen Packungseffekten. Eine Betrachtung unter Berücksichtigung der Nachbarmoleküle zeigt nämlich, dass die Anzahl der Van-der-Waals-Kontakte (zu C und H) für C(1) sechs, für C(2) vier und für C(3) nur eins beträgt. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit von C(3) und C(2) zu, sodass schliesslich ihre Positionen nicht mehr aufgelöst werden können, wie die Ergebnisse einer bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenuntersuchung zeigen. Auch die ungewöhnlich grosse Dichteabnahme von 9% beim Erwärmen von 117 K auf Raumtemperatur findet hierin eine Erklärung.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- (a) T. Clark, C. Rhode und P.v.R. Schleyer, *Organometallics*, 2 (1983) 1344 und dort zit. Lit.; (b) T. Clark, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley und J.A. Pople, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 1; (c) G. Decher und G. Boche, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 31; (d) P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4793; (e) Wir danken Herrn Prof. P.v.R. Schleyer für diesbezügliche Hinweise und Klarstellungen.

- 2 (a) M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 142; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 145; (b) M. Stähle und M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 227; (c) M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 497; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 487; (d) W. Neugebauer und P.v.R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) C1; (e) H. Albrecht, K. Zimmermann, G. Boche und G. Decher, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) 1; (f) R. Benn und A. Rufinska, *Organometallics*, 4 (1985) 209; (g) R. Pi, W. Bauer, B. Brix, C. Schade und P.v.R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) C1; (h) W.R. Winchester, W. Bauer und P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, u. dort zit. Lit., submitted. Wir danken Herrn Prof. P.v.R. Schleyer für diese Mitteilung.
- 3 H. Köster und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3422.
- 4 U. Schümman, J. Kopf und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 215 und dort zit. Lit.
- 5 G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich und W. Mahdi, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 104.
- 6 U. Schümman, J. Kopf und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 222.
- 7 (a) S. O'Brien, M. Fishwick, B. McDermott, M.G.H. Wallbridge und G.A. Wright, *Inorg. Synth.*, XIII, 73; (b) D. Seyferth, M.A. Weiner, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 4797.
- 8 X-RAY 76, J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, X-RAY 76, Technical Report TR 446, Computer Science Center, University of Maryland, 1976;
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD52179, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 z.B. Ni(methallyl)₂ C(1)-C(2)-C(3) 118.6(8)°; R. Uttech und H. Dietrich, *Z. Kristallogr.*, 122 (1965) 66.
- 10 W. Setzer und P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 364.
- 11 M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer und P.v.R. Schleyer, unveröffentlicht.