

Na-Teilchen verknüpfen je drei asymmetrische Baugruppen $[\text{Co}_4\text{O}_9]$, hingegen Na^3 , Na^5 und Na^9 je vier solcher Gruppen. Na^3 und Na^4 nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als sie keinem Brückensauerstoff zugehören.

Sekundärstruktur: In einer $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Baugruppe bilden die verbrückenden O-Atome mit den Co-Atomen OCoO -Winkel von 116.47, 96.32 und 115.99°. Die Konformation ist schwierig zu beschreiben: Eine Hälfte der Gruppe (mit Co^1 und Co^2) ist nahezu planar, die zweite Hälfte (mit Co^3 und Co^4) sowohl zur ersten wie auch in sich selbst verdreht.

Tertiärstruktur: In der Projektion nach [001] sind die gedachten Verbindungslinien zwischen je zwei Co-Atomen einer $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppe annähernd parallel [010]. Daraus folgt, daß auch die $[\text{Co}_4\text{O}_9]$ -Gruppen, allerdings gegeneinander versetzt, parallel [010] orientiert sind. Dabei entstehen nach [001] ausgerichtete Kanäle, in denen Na-Teilchen angeordnet sind.

Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE^[5] = 15843.3 kcal/mol) stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (15654.6 kcal/mol, $\Delta\text{MAPLE} = 1.1\%$) überein.

Eingegangen am 18. Oktober 1978 [Z 118]

[1] Teil der Dissertation W. Burow, Universität Gießen.

[2] Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, für Elektrolyt Kobalt sowie Prof. Predl et al. am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, die daraus Stangen von 10 mm und 7 mm Durchmesser gegossen haben.

[3] Messung von Dr. M. Jansen in unserem Institut mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100.

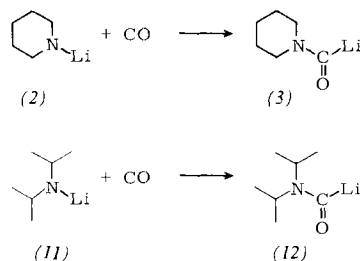
[4] SHEL-X-Programmsystem; G. Sheldrick, unveröffentlicht.

[5] R. Hoppe, Angew. Chem. 78, 52 (1966); 82, 7 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 95 (1966); 9, 25 (1970); Adv. Fluorine Chem. 6, 387 (1970).

Carbonylierung von Lithium-dialkylamiden zu Carbamoyllithium-Derivaten

Von Valentin Rautenstrauch und Michel Joyeux[*]

Echte Acyl-Anionen wären als Synthesereagentien^[1] sowie zum Studium von Acyl-Übergangsmetall-Verbindungen erwünscht. Einzig manche Carbamoyllithium(CAL)-Verbindungen mit vermutlich kontaktionischen, gewinkelten Strukturen sind in Lösung weitgehend persistent^[2-6] und erscheinen so als eine bisher unerklärte „Insel der Stabilität“ im Bereich der Acyl-Anionen. Von den beschriebenen Bildungsweisen – nämlich (A) der Addition von Kohlenmonoxid an Lithium-dimethylamid^[2a] oder -tert-butylamid^[2b,6], (B) der Ummetallierung zwischen Butyllithium und Bis(diethylcarbamoyl)quecksilber^[3] und (C) der Lithierung von Dialkylformamiden mit Lithium-diisopropylamid^[4] oder tert-Butyllithium^[5] – ist (A), die prinzipiell einfachste, am wenigsten und mit zum Teil widersprüchlichen Ergebnissen (vgl. ^[2]) erforscht. Wir

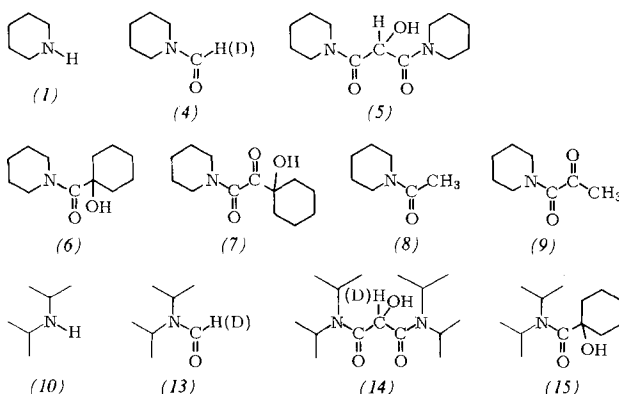


[*] Dr. V. Rautenstrauch [*], Dr. M. Joyeux
Firmenich SA, Forschungslaboratorien
Postfach 239, CH-1211 Genève 8 (Schweiz)

[+] Korrespondenzautor; zur Zeit Gast am Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif. 94305 (USA).

haben Methode (A) genauer untersucht und berichten über typische Befunde am Beispiel zweier Lithium-dialkylamide^[6].

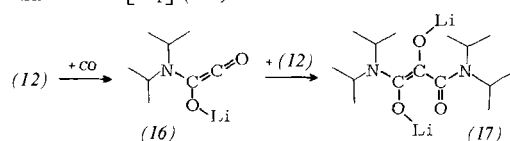
Einleiten von CO in eine ca. 0.6 M Lösung von Lithium-piperidid (2) in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Tetrahydrofuran (THF)/Hexan bei ca. -75°C unter Standardbedingungen [Arbeitsvorschrift (AV)] liefert eine Lösung des entsprechenden, durch Abfangreaktionen nachweisbaren CAL (3). Hydrolyse führt zum Formamid (4) [Ausb. bez. auf (2) 20–30%^[7a]], Hydrolyse mit D_2O und Aufarbeiten mit H_2O zum markierten Formamid $[\text{D}_1]$ -(4) neben wenig (4) [85:15 bis 90:10^[7b]]. Umsetzung mit unterschüssigem Cyclohexanon (AV) und Hydrolyse ergibt neben dem Hydroxycarboxamid (6) $[\text{Fp} = 121\text{--}122^\circ\text{C}]$ das Hydroxy(oxo)carboxamid (7) $[\text{Fp} = 116\text{--}117^\circ\text{C}]$; Molverhältnis $\approx 4:1$, Ausb. (6) + (7) ca. 85%^[8a], ebenso Umsetzung mit unterschüssigem Methylidid und Hydrolyse neben dem Acetamid (8) das α -Oxopropionamid (9) $[\approx 1:1]$, Ausb. (8) + (9) ca. 65%^[8a]. Umsetzung mit (8) anstelle von Methylidid unter sonst gleichen Bedingungen und Hydrolyse führt ebenfalls zu (9): Demnach konkurriert die Addition von (3) an das Methylierungsprodukt (8) mit der Methylierung von (3); nach Protonierung zerfällt das Sekundäraddukt in (9) und (1). Analog entsteht offenbar (7) und (1) durch Addition von (3) an das primär gebildete Alkoholat von (6), Protonierung des Sekundäraddukts und Zerfall. (3) reagiert nicht mehr mit den Sekundäraddukten.



Einleiten von CO in eine Lösung von Lithium-diisopropylamid (11) bei ca. -75°C (AV) liefert analog eine Lösung des entsprechenden, gehinderten CAL (12). Bei Umsetzung mit Cyclohexanon unterbleibt die Zweitaddition an das Primäraddukt, und nach Hydrolyse erhält man ausschließlich (15) $[\text{Fp} = 137\text{--}138^\circ\text{C}]$, Ausb. ca. 50%^[8a,b]. Hydrolyse ergibt das Formamid (13) [Ausb. bez. auf (11) 20–40%^[7a]], Hydrolyse mit D_2O und Aufarbeiten mit H_2O das markierte Formamid $[\text{D}_1]$ -(13) neben wenig (13) [84:16 bis 98:2^[7b,9]].

Sowohl bei vorherigem (teilweisem) Abfangen von (3) bzw. (12) mit Cyclohexanon und anschließender Hydrolyse \rightarrow (6) + (7) bzw. \rightarrow (15)] als auch bei direkter Hydrolyse werden neben den Formamiden (4) bzw. (13) noch die Hydroxymalonamide (5)^[8c] $[\text{Fp} = 81\text{--}82^\circ\text{C}]$ bzw. (14) $[\text{Fp} = 102\text{--}103^\circ\text{C}]$; Ausb. bez. auf (11) oder (10) (Stöchiometrie: $2(10) + 3\text{CO} \rightarrow (14) 10\text{--}20\%$ ^[7a]] isoliert^[10]. Wird CAL (12) nach Methode (C), also ohne Einleiten von CO, über das Gleichgewicht $(11) + (13) \rightleftharpoons (10) + (12)$, in ähnlichen Konzentrationen wie die hier bei der Carbonylierung erhaltenen (ausgehend von ca. 0.5 M Lösungen von (11) und (13)) und im gleichen Lösungsmittel hergestellt, so ist auch bei verlängerter Reaktionszeit (5 min^[4b] bis 4 h^[9]) im Hydrolyseprodukt kein (14) zu finden. Dies legt nahe, daß die anionischen Vorläufer von (14) bzw. (5) durch zweimalige Addition der CAL-Verbindungen (12) bzw. (3) an CO entstehen: Tatsächlich steigt die Ausbeute an (14) [ca. 35% neben ca. 20% (13)], wenn länger (AV: 9 statt 4 h) CO eingeleitet wird^[11]. Deshalb haben wir nicht versucht, die Lithiumamide (2) und

(11) vollständig mit CO umzusetzen. Noch mehr (14) [Ausb. ca. 40%] wird isoliert, wenn bei ca. 5°C (sonst nach AV) carbonyliert wird. Vermutlich reagiert (12) mit CO zu einem kurzlebigen Addukt (16), an das sich weiteres (12) rasch unter Bildung des von (14) abgeleiteten Dianions (17) anlagert (Bildung des Dianions von (5) analog). Tatsächlich entsteht bei der Hydrolyse mit D₂O^[9] und Aufarbeiten mit H₂O markiertes [D₁]- (14)^[12].



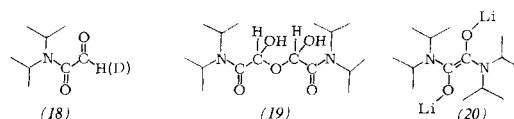
Die meisten Lithium-dialkylamide sollten sich analog mit CO zu CAL-Verbindungen umsetzen lassen. Ihrer synthetischen Anwendung steht vordergründig im Wege: 1. Die Weiterreaktion der CAL-Verbindungen mit CO; 2. die unvollständige Umsetzung der Amide mit CO [z. T. bedingt durch 1.]; 3. die Sekundäraddition von ungehinderten CAL-Verbindungen an einmal gebildete Primäraddukte.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 20 mmol (1) bzw. (10) in 10 ml DME und 10 ml THF^[13] wird bei ca. -75°C unter Inertgas eine Hexan-Lösung (1.5–1.6 M) von 20 mmol *n*-Butyllithium gegeben und nach 5 min unter Rühren 4 h lang CO eingeleitet (ca. 3 l/h). Hydrolyse: Die Lösung (ca. -75°C) gießt man unter Rühren rasch in 100 ml H₂O (ca. 22°C). Hydrolyse mit D₂O^[9]: Zur Lösung (ca. -75°C) gibt man auf einmal 3 ml D₂O (ca. 22°C), rührt die zweiphasige Mischung 5 min am Wasserbad (ca. 22°C) und verdünnt dann mit H₂O. Umsetzung mit Cyclohexanon bzw. Methyljodid: Zugabe von 0.6 mol Substrat pro mol ursprüngliches (1) oder (10) bei ca. -75°C, 3 h (C₆H₁₀O) bzw. 1 h (CH₃I) Rühren bei dieser Temperatur, dann 1 h bei ca. 5°C; Hydrolyse wie oben. Isolierung: Das Hydrolysat wird mit H₂O auf ca. 250 ml verdünnt und 48 h kontinuierlich mit Ether nach *Kutscher-Studel* extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und grob fraktioniert. Reine Substanzen werden durch Gaschromatographie und/oder durch Umkristallisation erhalten.

Eingegangen am 22. Mai,
in gekürzter Fassung am 23. August 1978 [Z 72a]

- [8] a) Ausbeute nicht optimiert. b) Das Hydrolysat enthält (13) und Cyclohexanon, das wahrscheinlich z. T. mit unverbrauchtem (11) zum Enolat reagiert. c) Ausbeute nicht bestimmt, entspricht größenordnungsmäßig der an (14).
- [9] Bei Hydrolyse der (12) enthaltenden Lösungen durch Zugabe von wenig H₂O bzw. D₂O (AV: Hydrolyse mit D₂O) entstehen zusätzlich das Glyoxylsäureamid (18) bzw. [D₁]- (18) (vgl. [4d]) in schwankenden Ausbeuten [bis zu 15% bez. auf (11)], überlebt die Extraktion (AV) nur teilweise oder dessen sich leicht bildendes Hemihydrat (19) bzw. [D₁]- (18), *meso*-Form], was uns lange irreführte: Kontrollversuche zeigten, daß (18) (und/oder (19) und/oder das Hydrat von (18)) sich erst nach der Zugabe von H₂O bzw. D₂O bildet, und zwar im zweiphasigen System aus wenig H₂O (D₂O) und der kalten (ca. -75°C) Lösung von (12), in dem nebeneinander (11), (12) (?), (10), (13) und LiOH

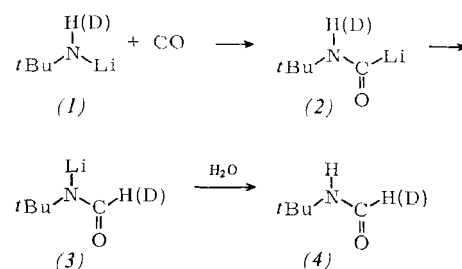


- auftreten. (18) bildet sich nicht, wenn die Lösungen in einen großen Überschuß H₂O gegossen werden (AV: Hydrolyse), übrigens auch nicht bei Methode (C), über eine Addition von (12) an (13). (18) leitet sich also weder von (16) noch von einem Dimer (20) von (12) ab.
- [10] Im Hydrolysat der (3) enthaltenden Lösung finden sich noch zwei weitere, nicht sicher identifizierte Verbindungen.
- [11] Ohne weiteres CO-Einleiten reagiert während 20–48 h bei ca. -75°C noch in der Lösung vorhandenes CO allmählich mit (11) und (12) (nach Hydrolyse Ausb. an (13) ca. 20%, an (14) 20–40% [7a]; mit D₂O hierbei [D₁]- (13): (13) ≈ 97:3). Wir wissen nicht, ob die Carbonylierungen unter diesen Bedingungen reversibel sind, wie das bei höheren Temperaturen der Fall ist: J. C. Powers, R. Snieder, T. G. Parsons, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1713.
- [12] Mehrere Ansätze: 50–80% [D₁]- (14), 50–20% (14); offenbar erfährt [D₁]- (14) bei der Isolierung teilweisen D/H-Austausch.
- [13] Mit THF allein entsteht eine Gallerte, die bei Zugabe von DME in eine normale Lösung übergeht.

Carbonylierung von Lithium-monoalkylamiden zu *N*-Lithio(alkyl)formamiden

Von Valentin Rautenstrauch und Michel Joyeux^[*]

Wir haben gefunden, daß das beim Einleiten von Kohlenmonoxid in Lösungen von Lithium-*tert*-butylamid (1) entstehende^[1] Carbamoyllithium-Derivat (2) sich schnell in das *N*-Lithioformamid (3) umlagert; (2) ist also thermodynamisch^[6] und kinetisch instabil.



Einleiten von CO in ca. 0.6 M Lösungen von Lithium-dialkylamiden in 1,2-Dimethoxyethan/Tetrahydrofuran/Hexan bei ca. -75°C unter Standardbedingungen liefert die entsprechenden, in Lösung persistenten Carbamoyllithium-Verbindungen^[2]; Hydrolyse führt zu den *N,N*-Dialkylformamiden, Hydrolyse mit D₂O und Aufarbeiten mit H₂O zu den markierten [D₁]-Formamiden^[12].

[*] Dr. V. Rautenstrauch^[*], Dr. M. Joyeux
Firmenich SA, Forschungslaboratorien
Postfach 239, CH-1211 Genève 8 (Schweiz)

[*] Korrespondenzautor; zur Zeit Gast am Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, Calif. 94305 (USA)

- [1] D. Seebach in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods* 1976. Sauerländer, Aarau 1976; in D. Seyferth: *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*. Elsevier, Amsterdam 1976.
- [2] a) P. Longi, R. Montagna, R. Mazzocchi, *Chim. Ind. (Milan)* 47, 480 (1965); b) P. Jutzi, F. W. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 334 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 339 (1971).
- [3] U. Schöllkopf, F. Gerhart, *Angew. Chem.* 79, 819 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 805 (1967). Methode (B) ist eine indirekte Variante von Methode (A), da Bis(diethylcarbamoyl)quecksilber aus Hg^{II}-Acetat, Diethylamin und CO hergestellt wird: U. Schöllkopf, F. Gerhart, *ibid.* 78, 675 (1966) bzw. 5, 252 (1966).
- [4] a) B. Bánhidai, U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 85, 861 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 836 (1973); b) R. R. Fraser, P. R. Hubert, *Can. J. Chem.* 52, 185 (1974); c) U. Schöllkopf, H. Beckhaus, *Angew. Chem.* 88, 296 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 293 (1976); vgl. auch d) H. Brederick, F. Effenberger, R. Gleiter, *ibid.* 77, 964 (1965) bzw. 4, 951 (1965).
- [5] A. S. Fletcher, K. Smith, K. Swaminathan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1977, 1881.
- [6] Zur Carbonylierung von Lithium-monoalkylamiden nach [2b] siehe V. Rautenstrauch, M. Joyeux, *Angew. Chem.* 91, 73 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979).
- [7] a) Mehrere Ansätze. Die Ausbeuteschwankungen werden vermutlich durch schwankenden CO-Strom und unvollständige Extraktion (AV) verursacht. b) Mehrere Ansätze. Kontrollversuche zeigten für [D₁]- (4) und - (13) bei der Isolierung keinen D/H-Austausch; (4) bzw. (13) entstehen wahrscheinlich bei unvollständiger Lithiierung der Amine (1) bzw. (10) entsprechend Methode (C).