

# Struktur von $\{t\text{Bu}_2\text{C}=\text{NLi}\cdot\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3\}_n$ im Kristall und in Lösung\*\*

Von Donald Barr, William Clegg, Robert E. Mulvey, David Reed und Ronald Snaith\*

Alle bisher bekannten Lithiummethylenamide waren Cluster mit  $\mu_3$ -Amido-Liganden über  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen. Lithiumamide wie **1a**, **1b**<sup>[1a]</sup> und **1c**<sup>[1b]</sup> sind im festen Zustand hexamer ( $n=6$ ). Es liegen schwach gefaltete  $\text{Li}_6$ -Ringe in Sesselkonformation vor; die  $\mu_3\text{-N}=\text{CRR}'$ -Liganden liegen über den sechs kleineren der acht  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen. Im Gegensatz zu diesen kristallinen, löslichen Stoffen sind Lithiumdiarylmethylenamide polymer, z. B.  $(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi})_n$ . Komplexbildner können sie jedoch in Oligomere überführen, z. B. in das tetramere Pseudocuban **2**<sup>[2a]</sup> und das fünfkernige Lithiat **3**<sup>[2b]</sup>. **2** enthält wie **1** nur  $\mu_3\text{-N-Li}$ -Bindungen, **3** hat zusätzlich Amido-Liganden, die  $\text{Li}_2$ -Kanten überbrücken. Solche  $\mu_2\text{-N-Li}$ -Bindungen werden in den Verbindungen  $[\text{RR}'\text{NLi}(\text{donor})]_n$ ,  $n=4, 3, 2$ , gefunden, die immer als  $(\text{NLi})_n$ -Ringe auftreten und nicht als Cluster. Beispiele dafür sind das Tetramer **4**<sup>[3]</sup>, das Trimer **5**<sup>[4]</sup> und das Dimer **6**<sup>[4]</sup>.

$[\text{RR}'\text{C}=\text{NLi}]_n$  **1**

**a**,  $\text{R}=\text{R}'=t\text{Bu}$ ; **b**,  $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}_2\text{N}$ ; **c**,  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}'=t\text{Bu}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$

$[\text{PhC}=\text{NLi}\cdot\text{pyridin}]_4$  **2**

$[\text{Li}(\text{hmpa})_4]^+[\text{Li}_5(\text{N}=\text{CPh}_2)_6(\text{hmpa})]^-$  **3** HMPA:  $\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$

$[\text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CMe}_2\text{NLi}]_4$  **4**  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}]_3$  **5**

$[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}(\text{hmpa})]_2$  **6**  $\{t\text{Bu}_2\text{C}=\text{NLi}(\text{hmpa})\}_n$  **7**

Der 1:1-Komplex **7** wurde durch Umsetzung von HMPA mit einer **1a**-Lösung erhalten (siehe Arbeitsvorschrift). Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist das hexamere **1a** durch die Komplexierung in den dimeren ( $n=2$ ) Ring **7** umgewandelt worden (Abb. 1). **7** ist das erste Beispiel für ein cyclisches Lithiummethylenamid, in dem der Ligand wie in **4**, **5** und **6** ausschließlich als  $\mu_2$ -Brücke zwischen zwei Li-Atomen fungiert.

**7** hat im Kristall einen exakt planaren  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Ring; die  $\text{C}_2\text{C}=\text{N}$ -Ebene des Amido-Liganden ist gegen den Ring um  $58.6^\circ$  geneigt. Die  $\text{Li-N}$ -Bindungslängen in **7** (1.923 und 1.948 Å) sind die kürzesten, die je in einer cyclischen Organostickstoff-Lithiumverbindung gefunden wurden. Sie sind mit denen in **6** vergleichbar (Mittelwert 2.007 Å)<sup>[4]</sup>. Der Ring-Winkel an Li in **7** ( $104.6^\circ$ ) ist gegenüber dem in **6** ( $102.7^\circ$ ) schwach aufgeweitet; dadurch und durch die kürzeren  $\text{Li-N}$ -Bindungen sind die Li-Atome einander viel näher ( $\text{Li}\cdots\text{Li}$  2.368 Å in **7**, 2.505 Å in **6**). Der  $\text{Li}\cdots\text{Li}$ -Abstand in **7** ist dem kürzesten in den  $\text{Li}_3$ -Dreiecken von **1** (2.395 Å) sehr ähnlich.

Kryoskopische Molmassenbestimmungen bei  $-108^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran (THF) von  $(3,6\text{-Diethoxy-1-lithio-2,5-dimethyldihydropyrazin}\cdot 1.5\text{thf})_n$ , das wie **7** in festem Zustand dimer mit einem  $(\text{NLi})_2$ -Ring vorliegt<sup>[5]</sup>, ergaben

[\*] Dr. R. Snaith, Dr. D. Barr, Dr. R. E. Mulvey  
Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde  
Glasgow G1 1XL (Schottland)

Dr. W. Clegg  
Department of Inorganic Chemistry, The University  
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (England)

Dr. D. Reed  
Department of Chemistry, University of Edinburgh  
Edinburgh, EH9 3JJ (Schottland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science and Engineering Research Council (D. B., R. E. M., D. R., R. S.) und vom Fonds der Chemischen Industrie (W. C. an der Universität Göttingen) unterstützt.

$n=1.15$ , was einem Verhältnis Monomer : Dimer = 5 : 1 entspricht. Frühere isobare Untersuchungen der Verbindung  $[\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2]_n$  im Kristall mit  $n=3$ <sup>[6]</sup> belegten das Vorliegen eines Monomer/Dimer-Gemisches in Diethylether;  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  zeigten eine Resonanz bei niedriger Konzentration (Monomer). Bei höherer Konzentration trat daneben eine Resonanz des Dimers auf<sup>[7]</sup>. Später wurde auch ein dimerer Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}\cdot\text{OEt}_2]_2$  als Festkörper aus Ether isoliert<sup>[3,8]</sup>.

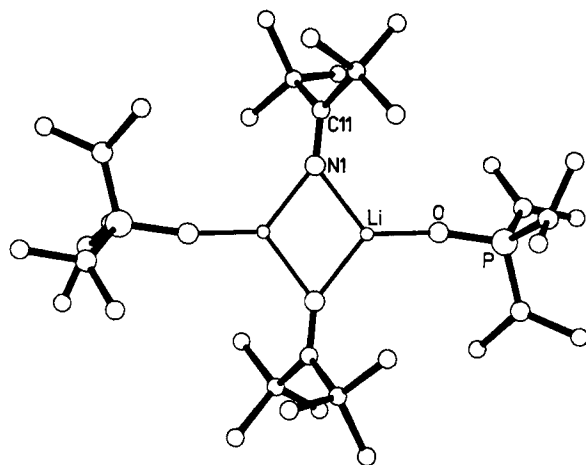


Abb. 1. Molekülstruktur von **7**,  $n=2$ , im Kristall.  $P\bar{1}$ ,  $a=9.505(1)$ ,  $b=11.128(2)$ ,  $c=12.015(3)$  Å,  $\alpha=115.95(1)^\circ$ ,  $\beta=101.91(1)^\circ$ ,  $\gamma=98.22(2)^\circ$ ,  $Z=1$ ,  $R=0.070$  für 2719 Reflexe mit  $F>4\sigma(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51234, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Molmassenbestimmungen ergaben, daß **7** als ca. 0.02 M Lösung in Benzol einen mittleren Aggregationsgrad von  $n=1.12$  aufweist, d. h. das Verhältnis Monomer zu Dimer beträgt ungefähr 6 : 1. In ca. 0.04 M Lösung steigt  $n$  auf 1.33, was einem 2 : 1-Verhältnis entspricht. In den Hochfeld- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur (Abb. 2a) wächst bei Verdünnung die Resonanzintensität des Li-Kerns von monomerem **7** (bei niedrigerem Feld) und die

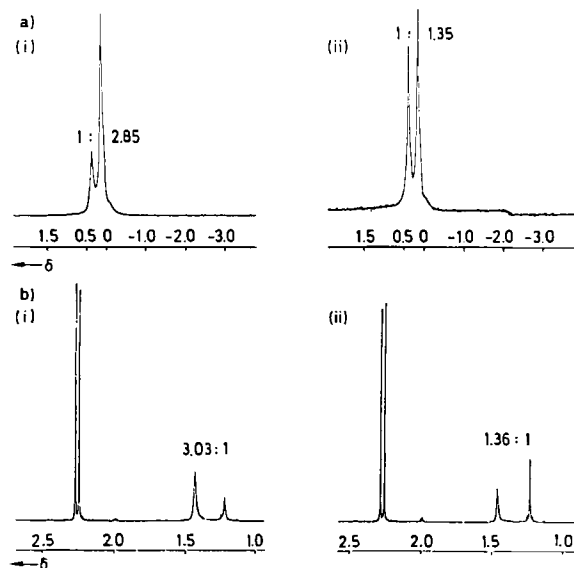


Abb. 2. Hochfeld-NMR-Spektren (a)  $^7\text{Li}$ , 139.96 MHz; b)  $^1\text{H}$ , 360 MHz von **7** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  bei  $33^\circ\text{C}$ ; (i) relativ konzentrierte, (ii) verdünnte Lösung.

von dimerem 7 nimmt ab (von 1:2.85 ( $n=1.59$ ) nach 1:1.35 ( $n=1.40$ )). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abb. 2b) stützen diesen Schluß: Die Resonanzen der  $t\text{Bu}$ -Gruppen haben fast die gleichen Intensitätsverhältnisse wie die Li-Resonanzen (von 1:3.03 ( $n=1.60$ ) nach 1:1.36 ( $n=1.40$ )). Die Resonanz der  $t\text{Bu}$ -Gruppen des Monomers erscheint bei höherem Feld. Bei Verdünnung wird also der  $(\text{NLi})_2$ -Ring, der auch im Festkörper vorliegt, aufgebrochen. Ein Austausch der Amido-Liganden zwischen Monomer und Dimer ist langsam auf der NMR-Zeitskala, wenn er überhaupt auftritt.

#### Arbeitsvorschrift:

0.83 g (10 mmol)  $t\text{BuCN}$  in 5 mL Hexan ergeben mit einer gekühlten  $t\text{BuLi}$ -Lösung (5.0 mL einer 0.02 M Lösung in Pentan, 10 mmol) eine blaßgelbe Lösung von 1a,  $n=2$ . Zugabe von 1.79 g (10 mmol) HMPA führt zu einer Farbvertiefung. Bei  $-10^\circ\text{C}$  fallen sehr luftempfindliche gelbe Kristalle von 7 aus,  $\text{Fp} = 128\text{--}130^\circ\text{C}$ , 82%.

Eingegangen am 30. Oktober,  
in veränderter Fassung am 17. Dezember 1984 [Z 1054]

- [1] a) W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1309; b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, unveröffentlicht.  
[2] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 79; b) 226.  
[3] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shalir, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302.  
[4] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 285.  
[5] D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853.  
[6] a) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* 81 (1969) 398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 378; b) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 229.  
[7] T. L. Brown, *Pure Appl. Chem.* 23 (1970) 447.  
[8] L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1671.

### Bildung von Organoaluminiumverbindungen in der Mischung $\text{AlCl}_3$ , $\text{TiCl}_4$ , Al und $\text{C}_2\text{H}_4$

Von Heinz Martin\*, Helmut Bretinger und Fritz Fürbach  
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

In der dreißigjährigen Geschichte der Ziegler-Katalysatoren hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Schutzrechte von Karl Ziegler anzugreifen, zu umgehen oder zu verletzen. Im Zusammenhang mit einer Reihe inzwischen abgeschlossener gerichtlicher Auseinandersetzungen in den USA, zuletzt mit einer Klage<sup>[1]</sup> gegen die Firma Dart, hat eine frühere Publikation von Max Fischer<sup>[2]</sup>



in Kombination mit Arbeiten von Hall und Nash<sup>[3,4]</sup>

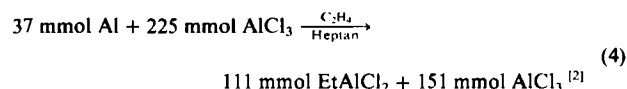
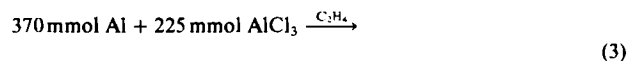


eine bedeutende Rolle gespielt. Es ging dabei um die Frage, ob sich unter den Bedingungen dieser Ethylenpolymerisation [Gl. (1)] aus Al und  $\text{AlCl}_3$  mit Ethylen nach Gleichung (2) Ethylaluminiumsesquichlorid bildet, das mit  $\text{TiCl}_4$  unter Bildung eines Ziegler-Katalysators<sup>[5]</sup> für die Entstehung von festem, hochmolekularem Polyethylen verantwortlich zu machen wäre. Gelänge dieser Nachweis, so

wäre nach Ansicht der Beklagten der von Ziegler geschützte Katalysator für die Herstellung von Polyolefinen nicht neu und daher nicht patentfähig.

Zu dieser Frage sind Beiträge spekulativen Inhalts veröffentlicht worden<sup>[6-11]</sup>: Zumindest in situ müßten sich Ethylaluminiumchloride, aber auch  $\text{AlEt}_3$ , gebildet haben. Aus experimentellen Resultaten<sup>[9]</sup> konnte man nicht zu diesem Schluß kommen, da bei der Angabe der analytischen Daten solche für Al fehlten, oder aber destillative Trennungen angeblich gebildeter Ethylaluminiumverbindungen voneinander oder von Kohlenwasserstoffen im  $\text{C}_{10}\text{--C}_{12}$ -Bereich unter den gegebenen Bedingungen nicht zu dem beschriebenen Erfolg führen konnten: Die Dampfdruckkurven der möglichen Al-Verbindungen überschneiden sich untereinander und mit denen der Kohlenwasserstoffe in einem Maße, daß die Abtrennung reiner Komponenten so nicht möglich war<sup>[12-14]</sup>. Unter den Bedingungen des Max-Fischer-Patentes lassen sich keine Organoaluminiumverbindungen im Produkt nachweisen.

Wenn sich überhaupt eine Organoaluminiumverbindung als Zwischenprodukt bildet, so konnte dies nach den Molverhältnissen von eingesetztem Al-Pulver und  $\text{AlCl}_3$  – gerade im Hinblick auf die Ergebnisse von Hall und Nash rein rechnerisch ermittelt – lediglich eine kleine Menge einer Al-Verbindung mit einem Cl/Al-Verhältnis  $\geq 2$  vermischt mit einem relativ großen Überschuß an  $\text{AlCl}_3$  sein, nicht aber  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ .



Als feste Polyethylene können bei Einsatz der Katalysatormischung nach Fischer feste Produkte im Gemisch mit überschüssigem Öl von Friedel-Crafts-Charakter isoliert werden. Die festen Produkte sind strukturell hoch verzweigt und haben Schmelzpunkte zwischen 100 und  $120^\circ\text{C}$ .

Ohne den Zusatz von  $\text{TiCl}_4$  entsteht unter sonst gleichen, aber auch milderen Bedingungen in der Heptanlösung eine Dichloroaluminiumverbindung (maßanalytischer Nachweis). Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum der Lösung (104 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) weist auch auf eine entsprechende Konzentration einer kohlenwasserstoffhaltigen Dichloroaluminiumverbindung hin ( $\delta = +39.2$ ,  $+5.8$ ;  $\text{EtAlCl}_2$   $\delta = +35$ ,  $+2.3$ ;  $\text{AlCl}_3$   $\delta = 0$ ). Die Bildung von  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  ( $\delta = +70$ ) ist nach den analytischen Ergebnissen mit Sicherheit auszuschließen. Der große Überschuß an nicht umgesetztem  $\text{AlCl}_3$  in der Reaktionsmischung stützt diese Befunde, denn auch schon Spuren  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  würden nach bisheriger Erfahrung mit  $\text{AlCl}_3$  unter den Bedingungen des Max-Fischer-Patentes unmittelbar zu  $\text{EtAlCl}_2$  komproportionieren<sup>[15]</sup>.



Damit wäre die eingangs gestellte Frage, ob aus Al und  $\text{AlCl}_3$  unter Bedingungen, wie von Fischer<sup>[2]</sup> beschrieben,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  entstehen könnte, eindeutig zu verneinen.

Die weitere Untersuchung der Reaktionsmischung nach Umsatz unter vergleichsweise milden Bedingungen ( $100\text{--}110^\circ\text{C}$ , 1 bar Ethylen) führte aber nun zu einem überraschenden Befund. Beim Versetzen sowohl des abgetrenn-

[\*] Dr. H. Martin, H. Bretinger, F. Fürbach  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr