

- [8] Wird die  $\text{Ni}^0$ -Konzentration auf das Zehnfache erhöht, halbiert sich die Zahl der Katalysezyklen.
- [9] B. Büsemeier, P. W. Jolly, G. Wilke, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4726.
- [10] P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 90 (1978) 144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 124. Dort ist Herstellung und Struktur eines tetrameren Komplexes von 6 mit Tricyclohexylphosphan als Ligand beschrieben.

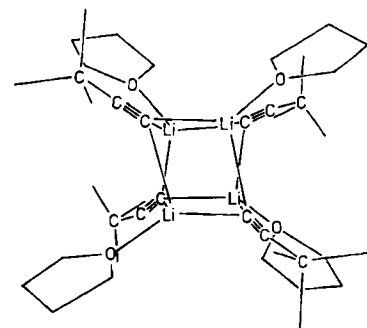


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Der Molekülschwerpunkt befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Projektionsebene [7]. Wichtige Abstände [pm]: Li-C 219 (Mittelwert; min. 217, max. 229); Li-O 192, 199; C≡C 120, 120; C-*t*Bu 145, 148; Li-Li 269 (Mittelwert; min. 259, max. 278).

## Tetrameres und dodecameres *tert*-Butylethynyllithium; ein neuartiges Aggregationsprinzip bei Organolithiumverbindungen\*\*

Von Maren Geissler, Jürgen Kopf, Bernd Schubert, Erwin Weiss\*, Wolfgang Neugebauer und Paul von Ragué Schleyer

Professor Hans-Ludwig Krauss zum 60. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen treten fast immer assoziiert auf, z. B. als  $[(\text{MeLi})_4]$ ,  $[(\text{EtLi})_4]$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Li})_6]$ <sup>[1]</sup>. Auch in Gegenwart von Donor-Liganden (Aminen, Ethern) findet man regelmäßig Assoziate, häufig mit den Assoziationsgraden zwei und vier. Das Solvens kann dabei die Struktur entscheidend beeinflussen. Beispielsweise bildet Phenyllithium monomere, dimere und tetramere Solvate<sup>[2]</sup>.

Auch die Struktur von Phenylethynyllithium hängt vom Solvens ab: mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (=TMPDA) findet man im Kristall<sup>[3a]</sup> das Dimer  $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi}(\text{tmpda}))_2]$ , mit dem länger-kettigen *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin (=TMHDA) hingegen das Polymer  $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2]_n$  mit cubanartigen  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Struktureinheiten<sup>[3b]</sup>. Dimeres Phenylethynyllithium wurde auch in Tetrahydrofuran (THF) nachgewiesen (Tiefemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen<sup>[4a]</sup> und kryoskopische Messungen<sup>[4b]</sup>).

Für *tert*-Butylethynyllithium, das aus THF-haltigen Lösungen kristallisiert, gelang uns nun der Nachweis, daß es sowohl tetramer als auch dodecamer mit den Zusammensetzungen  $[(t\text{BuC}\equiv\text{CLi})_4(\text{thf})_4]$  1 bzw.  $[(t\text{BuC}\equiv\text{CLi})_{12}(\text{thf})_4]$  2 auftreten kann<sup>[5]</sup>.

Kristalle von 1 wurden aus einer Hexan/THF-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten. Ihre röntgenographische Untersuchung ergab die in Abbildung 1 dargestellte Struktur mit dem für tetramere Organolithiumverbindungen charakteristischen Cuban-Gerüst. Die THF-Moleküle sind erwartungsgemäß an die Li-Atome gebunden. Aus Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Messungen hatten Fraenkel und Pramanik<sup>[6]</sup> bereits früher auf eine derartige Struktur in THF-Lösung geschlossen. Nach kryoskopischen Untersuchungen von Bauer und Seebach<sup>[4b]</sup> existiert bei  $-108^\circ\text{C}$  ein Dimer/Tetramer-Gleichgewicht.

Wir konnten die Röntgen-Strukturanalysen aus apparativen Gründen nur bei Raumtemperatur durchführen und beobachteten dabei eine langsame Abspaltung der THF-Moleküle. Auch durch mehrfach wiederholte Präparation und Messung ließen sich die Strukturdaten nicht wesent-

lich verbessern. Obgleich letztlich nur ein Zuverlässigkeitsindex von 0.17 erreicht wurde, resultierten dennoch akzeptable Bindungslängen für das Li-C-Gerüst, so daß an der grundsätzlichen „Richtigkeit“ der Struktur kein Zweifel bestehen kann.

Bei weiteren Versuchen, mit nur wenig geänderten Bedingungen Kristalle zu züchten, erhielten wir unerwartet das Dodecamer 2 mit der in Abbildung 2 gezeigten Struktur. Dies weist darauf hin, daß sich die beiden Strukturen energetisch nur wenig unterscheiden. Die Struktur von 2 ergibt sich durch lineare Verknüpfung dreier cubanartiger Untereinheiten und kann daher auch nur insgesamt vier Solvens-Moleküle an den Moleküleenden aufnehmen. Verständlicherweise verwittern auch die Kristalle von 2 sehr leicht, und es traten deshalb bei der Röntgen-Strukturanalyse die gleichen Probleme wie bei der von 1 auf. Trotz mehrfacher Messungen teilen wir daher auch hier noch ungenaue Strukturdaten mit.

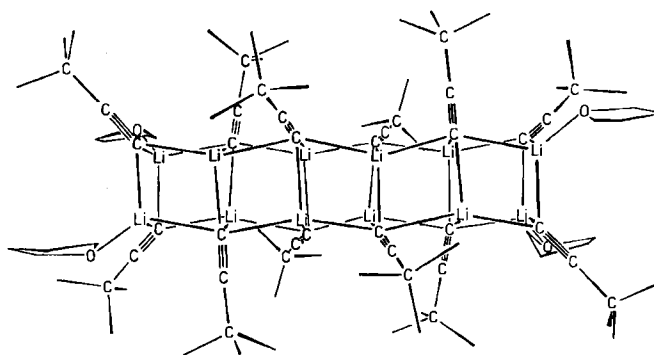


Abb. 2. Struktur von 2 im Kristall. Der Molekülschwerpunkt befindet sich auf einer zweizähligen Drehachse senkrecht zur Projektionsebene [10]. Einige Abstände [pm]: Li-C 222 (Mittelwert; min. 207, max. 242); Li-O 206, 210; C≡C 115 (Mittelwert; min. 111, max. 120); C-*t*Bu 146 (Mittelwert; min. 140, max. 153); Li-Li 277 (Mittelwert; min. 250, max. 302).

Abgesehen von Polymerverbindungen ist 2 das bisher größte charakterisierte Assoziat einer Organolithiumverbindung. Es repräsentiert zugleich ein neuartiges Strukturprinzip, nach dem grundsätzlich auch noch größere Aggregate denkbar sind, jedoch auch kleinere Einheiten wie Decamere, Octamere oder Hexamere: Die cyclische Grundeinheit  $[\text{R}_2\text{Li}_2]$  wird zu den Aggregaten  $[(\text{R}_2\text{Li}_2)]_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) gestapelt. Dieses Strukturprinzip wird auch in einer theoretischen Studie über mögliche Strukturen LiH-Oligomere in Betracht gezogen<sup>[11]</sup>. Möglicherweise liegen derar-

[\*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. M. Geissler, Doz. Dr. J. Kopf, Dr. B. Schubert

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. W. Neugebauer, Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 33. Mitteilung: [2].

tige Strukturen in manchen Lösungsgleichgewichten von Organolithiumverbindungen vor. Beispielsweise ist in Diethylether gelöstes Allyllithium nach Molmassenbestimmungen in Abhängigkeit von der Konzentration 2- bis 12fach assoziiert<sup>[12]</sup>, wobei der Assoziationsgrad mit steigender Konzentration zunimmt. Auch andere Strukturen sind denkbar, besonders cyclische, wie kürzlich an  $[(\text{PhCH}_2\text{Na}(\text{tmeda}))_4]$  (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin) im Kristall nachgewiesen wurde<sup>[13]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

Darstellung von **1** und Kristallzüchtung: 10.0 mL einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (16.4 mmol BuLi) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  zuerst mit 1.42 g (19.7 mmol; 20% Überschuß) THF und dann mit 1.39 g (17.0 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butan versetzt. Nach 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  werden die gebildeten Kristalle abgesaugt und im Vakuum nur solange getrocknet, bis sie nicht mehr feucht aussehen. Ausbeute ca. 1.8 g (70%). Um ein Verwittern der Kristalle zu verhindern, werden sie mit zwei Tropfen THF versetzt und in einer THF-gesättigten Ar-Atmosphäre präpariert.

Darstellung von **2** und Kristallzüchtung: Zur Lösung von 1.7 g (20.7 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butan in 10 mL Cyclohexan tropft man bei Raumtemperatur eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (ca. 18 mL, 29 mmol), bis sich das zunächst ausfallende *tert*-Butylethyllithium wieder gelöst hat, und engt dann auf 6 mL ein. Nach Zugabe von 1 mL THF bilden sich bei mehrstädtigem Stehen bei Raumtemperatur Kristalle von **2**. Ausbeute ca. 0.8 g (35%). Zur Vermeidung von THF-Abspaltung präpariert man sie in einer THF-gesättigten Ar-Atmosphäre.

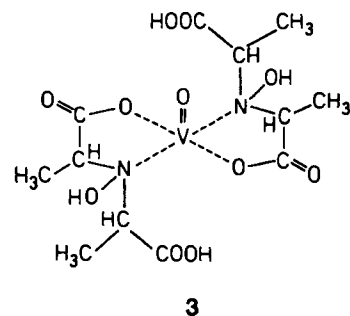
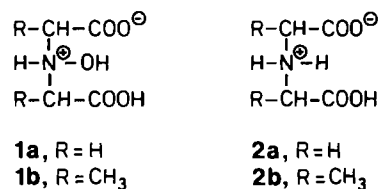
Der THF-Gehalt von **1** und **2** wurde nach hydrolytischer Zersetzung gaschromatographisch bestimmt.

Eingegangen am 23. Oktober 1986,  
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 1965]

## Amavadin, ein Beispiel für selektive Vanadiumbindung in der Natur – komplexchemische Studien und ein neuer Strukturvorschlag

Von Ernst Bayer\*, Eckhard Koch und Giorgio Anderegg

Die selektive Anreicherung von Metallen in der Natur ist bemerkenswert<sup>[1]</sup>. So reichern Tunicaten (Manteltiere) im Blut Vanadium auf das Millionenfache aus Meerwasser an<sup>[2-4]</sup>. Auch Fliegenpilze (*Amanita muscaria*) reichern Vanadium an<sup>[5,6]</sup>. Die Struktur der Vanadiumverbindung von Tunicaten ist noch nicht geklärt<sup>[7,8]</sup>; für die Vanadiumverbindung des Fliegenpilzes, Amavadin<sup>[9-11]</sup>, gibt es einen Strukturvorschlag (**3**)<sup>[9]</sup>. Durch die Isolierung und Strukturaufklärung des organischen Liganden **1b**<sup>[9b]</sup> kann erstmals die Frage der Spezifität eines natürlich vorkommenden Vanadiumliganden untersucht werden. Aus  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Salzen und synthetischem **1b** kann Amavadin hergestellt werden<sup>[9b]</sup>. Da der Ligand **1b** noch nicht bekannt war und alle Versuche zur Kristallisation des Amavadins für eine Röntgen-Strukturanalyse bisher fehlgeschlagen sind, sollte eine eingehende Untersuchung der Komplexbildung von **1b** auch die Frage der Anordnung der Liganden um das Zentralatom von Amavadin beantworten.



Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Amavadinliganden *N*-Hydroxy-2,2'-iminodipropionsäure **1b** und der Stammverbindung *N*-Hydroxyiminodiessigsäure **1a** mit verschiedenen Metall-Ionen wurden bestimmt und sind für die 1:1- ( $K_1$ ) und 1:2-Komplexe ( $K_2$ ) in Tabelle 1 angeführt. Die meisten Konstanten wurden potentiometrisch unter Verwendung der Computerprogramme von Anderegg<sup>[12,13]</sup> bestimmt. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupferkomplexe  $\text{CuL}$  wurden durch Ligandenaustausch mit Tris( $\beta$ -aminoethyl)amin ermittelt<sup>[14]</sup>. Die potentiometrische Titration eignet sich jedoch nicht für die Untersuchung der Stabilität der Vanadium(IV)-Komplexe, da bereits vor Beginn der Titration eine vollständige Bildung des Amavadins, somit eines 1:2-Komplexes, eintritt. Aus

[\*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. E. Koch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1  
Prof. Dr. G. Anderegg  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

- [1] a) J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, 1. Aufl., Pergamon, Oxford 1982, S. 64ff; b) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [2] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 215.
- [3] a) B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3212; b) *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 496; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 703.
- [4] a) R. Hässig, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2269; b) W. Bauer, D. Seebach, *ibid.* 67 (1984) 1972.
- [5] M. Geissler, J. Kopf, U. Schümann, E. Weiss, *Abstr. XIIIth Int. Conf. Organomet. Chem.*, Wien 1985.
- [6] G. Fraenkel, P. Pramanik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1527.
- [7] 1:  $P2_1/n$ ,  $a = 1308.8(7)$ ,  $b = 1184.6(14)$ ,  $c = 1533.4(9)$  pm,  $\beta = 97.63(4)^\circ$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.903$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [8]), Verfeinerung bis  $R = 0.167$  (ungewichtet) mit 1235 Reflexen [ $|F| > 4\sigma(F)$ ], gemessen bis  $\theta = 22^\circ$ . Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, O und C, jedoch C-Atome der *t*Bu-Gruppen und der THF-Moleküle isotrop verfeinert; keine Verfeinerung der H-Lagen, diese wurden in berechneten Positionen zu den C-Atomen „mitgeführt“. Zahl der verfeinerten Parameter 156 [9].
- [8] G. Sheldrick, SHELXS-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52405, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] 2:  $C2/c$ ,  $a = 2021.4(13)$ ,  $b = 2302.6(11)$ ,  $c = 2273.5(13)$  pm,  $\beta = 98.10(5)^\circ$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 0.8829$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Strukturbestimmung mit Direktmethoden (SHELXS-84 [8]), Verfeinerung bis  $R = 0.16$  (ungewichtet) mit 1378 Reflexen [ $|F| > 3\sigma(F)$ ], gemessen bis  $\theta = 20.0^\circ$ . Anisotrope Temperaturfaktoren für Li, O und C, jedoch C-Atome der Methyl-Gruppen und der THF-Moleküle isotrop verfeinert; H-Lagen nicht verfeinert, in berechneten Positionen (analog 1 [7]). Zahl der verfeinerten Parameter 394 [9].
- [11] H. Kato, K. Hirao, K. Akagi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3659; vgl. auch D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 869.
- [12] G. R. Brubaker, P. Beak, *J. Organomet. Chem.* 136 (1977) 147.
- [13] C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2485.