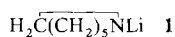


[H₂C(CH₂)₅NLi]₆, die erste cyclisierte Lithiumamid-Leiter: Synthese und Struktur von Hexamethylenimidolithium **

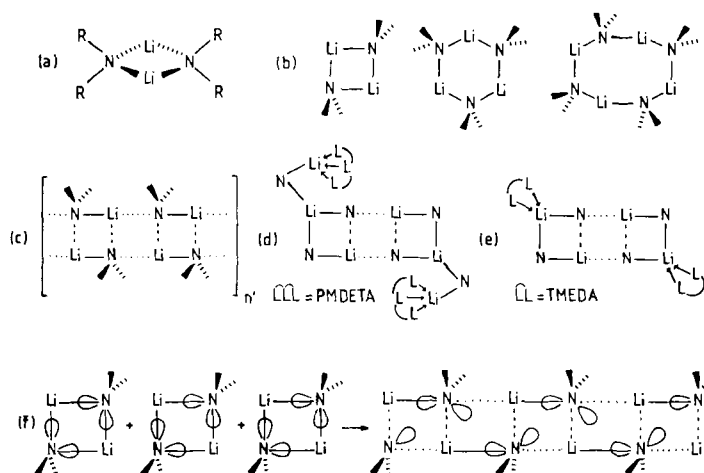
Von Donald Barr, William Clegg, Susan M. Hodgson, Glenn R. Lamming, Robert E. Mulvey, Andrew J. Scott, Ronald Snaith* und Dominic S. Wright

Lithiumamide (Amidolithiumverbindungen), RR'NLi, sind sowohl in der metallorganischen als auch in der organischen Synthese^[1] wertvolle Reagentien. Im allgemeinen werden Lösungen dieser Reagentien entweder gekauft oder in situ durch Lithiierung von Aminen hergestellt und sofort in Folgereaktionen verwendet^[2]. In letzter Zeit sind jedoch eine Reihe dieser Verbindungen isoliert und strukturell charakterisiert worden (im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse^[3] und in Lösung durch Kryoskopie und NMR-Spektroskopie^[4]); es wurde ferner versucht, das Auftreten dieser Strukturen zu erklären^[5].

Wir beschreiben hier die Synthese von Hexamethylenimidolithium **1**, seine Struktur im Kristall und sein Verhalten in Lösung. Bemerkenswert ist, daß **1** im Kristall als Hexamer (n = 6) vorliegt und somit die erste nicht komplexierte oligomere Lithiumamidstruktur mit n > 4 ist sowie die erste, die nicht als einfacher planarer (NLi)_n-Ring beschreibbar ist^[6]. Trotz dieser neuen Eigenschaften ist die Struktur von **1** mit früheren Vorstellungen von Lithiumamidstrukturen in Einklang: Obwohl das Hexamer als Einheit aus zwei übereinandergestapelten cyclischen Trimeren betrachtet werden kann, zeigt die Analyse der N-Li-Bindungslängen, daß man es besser als leiterartige Struktur auffaßt, die so viele N-Li-Sprossen (sechs) hat, daß die Leiter sich herumbiegen und cyclisieren kann.



Baueinheiten für die Lithiumamidstrukturen scheinen planare (NLi)_n-Ringe (Schema 1 a, gezeigt für n = 2) zu sein. In Abwesenheit von Donoren werden solche Ringstrukturen gewöhnlich nur gefunden, wenn die Gruppen R und R' be-



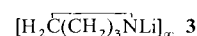
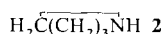
Schema 1.

[*] Dr. R. Snaith, Dr. D. Barr, D. S. Wright
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Dr. W. Clegg, S. M. Hodgson, G. R. Lamming, A. J. Scott
Department of Chemistry, The University
GB-Newcastle upon Tyne NE1 7RU (Großbritannien)

Dr. R. E. Mulvey
Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde
GB-Glasgow G1 1XL (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.

sonders sperrig sind (Schema 1 b, n = 2–4^[6]). Typischerweise entstehen bei der Lithiierung von Aminen RR'NH in Nicht-Donor-Solventien unlösliche, anscheinend polymere Produkte. Es ist argumentiert worden^[5], daß derartige kontinuierliche Assoziate bei den Lithiumamiden nicht durch Stapelung von Ringen entstehen können wie bei den meisten anderen Organolithiumverbindungen^[7], da die Gruppen R und R' der Lithiumamide zu beiden Seiten aus der Ringebene ragen (Schema 1 a). Wahrscheinlicher ist hier eine Assoziation über die (NLi)_n-Ringkanten, wodurch sich „Leitern“ oder „Zäune“^[8] (Schema 1 c) ergeben. Diese Ansicht wird dadurch untermauert, daß unlängst Oligomer-Leitern isoliert werden konnten. So liefert die Lithiierung von Tetrahydrofurfuryl **2** (mit kleinem R, R') in Gegenwart von Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA) oder Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) die durch Donoren abgefangenen Leitern **4** bzw. **5** (vgl. Schema 1 d bzw. e)^[9], obwohl die Lithiierung in Toluol zu einem unlöslichen, polymeren Amid **3** führt.



Interessanterweise ergibt aber die Lithiierung eines höheren Homologs von **2**, Hexamethylenimin, in Abwesenheit von Donoren das kristalline, in Arenen lösliche Lithiumamid **1**, das im Kristall hexamer vorliegt^[10]. Dieses kann als verzerrte „cyclisierte Leiter“ mit sechs NLi-Sprossen (Abb. 1) oder als Stapel zweier sechsgliedriger (NLi)₃-Ringe (Abb. 2) betrachtet werden. Nach MO-Optimierungen

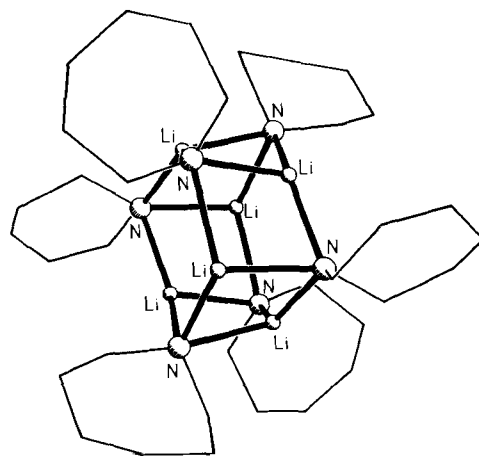


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Das Molekül hat kristallographische Inversionssymmetrie.

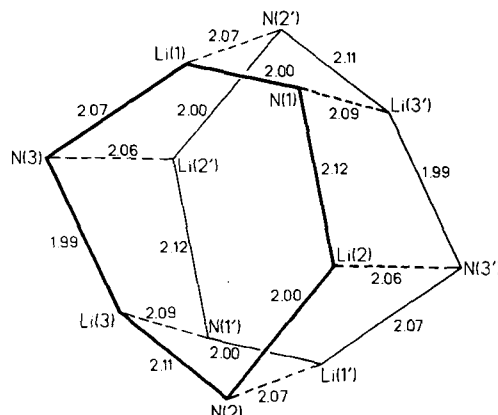


Abb. 2. Li-N-Bindungslängen in **1** (Standardabweichung 0.01–0.02 Å). Hexamethyleinheiten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden.

von $(\text{H}_2\text{NLi})_6$ -Strukturen sind zwei gestapelte Ringe, $[(\text{H}_2\text{NLi})_3]_2$, energieärmer als eine Leiter mit sechs Sprossen, $(\text{H}_2\text{NLi})_6$ ^[11]; hiernach sollten Lithiumamidringe gestapelt vorkommen können. In **1** fallen die N-Li-Bindungen in zwei Kategorien (Abb. 2): kurz $[1.99(1)–2.00(2) \text{ \AA}]$ und lang $[2.06(1)–2.12(2) \text{ \AA}]$. Für etliche Imidolithium-Hexamere^[12] ist ein kurz-mittel-lang-Muster beobachtet worden; ihre Strukturen können gut als zwei übereinander gestapelte cyclische Trimere mit kurzen und mittleren N-Li-Bindungen innerhalb der Ringe und langen Bindungen zwischen den Ringen interpretiert werden. In **1** sind jedoch nicht die Bindungen zwischen den sechsgliedrigen Ringen die längsten; vielmehr gibt es alternierende kurze und lange Bindungen innerhalb der sechsgliedrigen Ringe, die durch Bindungen mittlerer Länge zusammengehalten werden (in einem Fall überlappen mittlere und lange Abstände).

Wie in Schema 1 für die leiterartig assoziierten $(\text{RR}'\text{NLi})_2$ -Ringe gezeigt wird, muß eines der beiden freien Elektronenpaare an jedem N^\ominus -Zentrum deutlich anders ausgerichtet werden, damit zwei Li-Zentren gebunden werden können; die hieraus resultierenden Seiten ($\text{N} \cdots \text{Li}$) und Sprossen ($\text{N} \cdots \text{Li}$) der Leiter werden länger sein als die Zweizentrenbindungen ($\text{N} - \text{Li}$). Ein solcher Leitaraufbau wird also zu abwechselnd kurzen und langen N-Li-Kanten mit relativ konstanter (mittlerer) Länge der N-Li-Sprossen führen; dies ist jedoch genau das für **1** beobachtete Muster.

In aromatischen Lösungsmitteln bildet **1** anscheinend auch höhere Aggregate als Hexamere. Kryoskopische Messungen an Lösungen von **1** in Benzol ergeben Assoziationsgrade n von ungefähr 6 in verdünnten Lösungen, doch sind diese Werte in konzentrierten Lösungen deutlich größer ($n > 10$)^[13]. Die ^7Li -NMR-Spektren von **1** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ^[14] sind mit diesen Befunden in Einklang. Bei Raumtemperatur wird ein Singulett beobachtet, das sich in konzentrierteren Lösungen verbreitert und zu höherer Frequenz (von $\delta \approx -1.1$ auf $\delta \approx -0.8$) verschiebt. Bei -90°C treten in den Spektren verdünnter Lösungen zwei Signale ($\delta \approx -0.5$, -1.6) etwa gleicher Intensität auf; mit steigender Konzentration nimmt die Intensität des Singulets bei höherer Frequenz zu, bis es schließlich allein übrigbleibt. Nach diesen Befunden müssen in Lösung (mindestens) zwei Spezies vorliegen: wahrscheinlich das Hexamer [namentlich bei geringen Konzentrationen: $\delta(^7\text{Li}) \approx -1.6$] und ein Aggregat mit $n > 6$ [$\delta(^7\text{Li}) \approx -0.5$].

Experimentelles

1: 6.25 mL (10 mmol) einer 1.60 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan wurden unter N_2 zu einer gekühlten Lösung von 0.99 g (10 mmol) Hexamethylenimin in Hexan/Toluol (6 mL/4 mL) gegeben. Bei Raumtemperatur fiel ein farbloser Feststoff aus; dieser wurde unter Erwärmen gelöst. Anschließende Abkühlung ergab große, farblose, würfelförmige Kristalle, die abfiltriert und als **1** charakterisiert wurden [0.90 g, 86%; $\text{Fp} = 112–115^\circ\text{C}$; korrekte Elementaranalyse; ^1H -NMR (C_6D_6 , 80 MHz, 20°C): $\delta = 1.71$ (br. s, 8 H), 3.02 (br. m, 4 H)]. Einkristalle wurden vor der Röntgenstrukturanalyse unter N_2 in Lindemann-Kapillarrohren versiegelt.

Eingegangen am 12. April 1989 [Z 3282]

[1] a) Synthese von Metallamiden siehe M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, Chichester 1980; b) Verwendung in der organischen Synthese siehe M. Fieser's *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 12, Wiley-Interscience, New York 1986, und frühere Bände.

[2] Auf die Vorteile der Isolierung von Lithiumamiden als kristalline Verbindungen vor einer weiteren Reaktion wurde zuerst hingewiesen in M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shafir, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302; siehe auch [9].

- [3] Übersicht über Röntgenstrukturanalysen von Organolithiumverbindungen bis 1984 (einschließlich N-Li-Spezies) siehe W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; Übersichten, die die von 1985–87 publizierten Arbeiten abdecken, siehe R. Snaith, *Annu. Rep. Prog. Chem. A82* (1986) 3; *ibid.* A83 (1987) 3; *ibid.* A84 (1988) 3.
- [4] a) D. Reed, D. Barr, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 557; b) A. S. Galiano-Roth, E. M. Michaelides, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2658; c) J. S. DePue, D. B. Collum, *ibid.* 110 (1988) 5518, zit. Lit.
- [5] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 869; b) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1987, 716; siehe auch [9], zit. Lit.
- [6] Unkomplexierte Lithiumamide $(\text{RR}'\text{NLi})_n$ mit $(\text{NLi})_n$ -Ringstrukturen: a) $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}$, $n = 2$ (Strukturnachweis in der Gasphase durch Elektronenbeugung): T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 822; b) $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}_3\text{Si}$, $n = 3$ (Struktur im Kristall): R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* 157 (1978) 229; c) $\text{R} = \text{R}' = \text{PhCH}_2$, $n = 3$ (Struktur im Kristall): D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 617; d) $\text{RR}'\text{N} = \text{Me}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CMe}_2\text{N}$, $n = 4$ (Struktur im Kristall): [2].
- [7] Das sogenannte „Ringstapelungsprinzip“ ist auf cyclische Organolithiumverbindungen anwendbar, deren Gruppen R und R' ungefähr coplanar zu den $(\text{ELi})_n$ -Ringern ($n = 2, 3$) orientiert sind, z. B. in Imidolithiumverbindungen ($\text{RR}'\text{C} = \text{NLi}$), $\text{E} = \text{N}$, in Alkoxy- und Enolatolithiumverbindungen (ROLi) bzw. $[\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{R})\text{OLi}]_n$, $\text{E} = \text{O}$, und in Alkynyllithiumverbindungen ($\text{RC} \equiv \text{CLi}$), $\text{E} = \text{C}$. Solche relativ flachen Systeme können vertikal assoziieren und ergeben Cluster (z. B. ein pseudo-kubisches Tetramer aus zwei cyclischen Dimeren, ein Hexamer aus zwei cyclischen Trimeren); siehe a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 295; b) D. R. Armstrong, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1071; c) D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *ibid.* 1987, 2141, zit. Lit.
- [8] Der Begriff „Zaun“ ist zuerst verwendet worden, um laterale Assoziationen von $(\text{LiH})_2$ -Ringern in einer theoretischen MO-Studie über Strukturmöglichkeiten bei Lithiumhydriden zu beschreiben: H. Kato, K. Hirao, K. Akagi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3659.
- [9] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; siehe auch [5a].
- [10] **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Li}_6\text{N}_6$, $M_r = 630.7$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.966(4)$, $b = 10.539(4)$, $c = 11.692(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 116.01(2)^\circ$, $\beta = 96.76(2)^\circ$, $\gamma = 108.90(2)^\circ$, $V = 914.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $D_c = 1.053 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 348$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, $\mu = 0.41 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und anhand von 1522 unabhängigen Reflexen verfeinert, die bei Raumtemperatur mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer ($2\theta_{\text{max}} = 110^\circ$) gemessen wurden (anisotrope Temperaturparameter, isotrope H-Atome auf berechneten Positionen); $R = 0.098$, $R_w = 0.098$, $S = 1.06$ für 218 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Diese Berechnungen (K. Raghavachari, A.-M. Sapse, D. C. Jain, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2585) zeigten für $(\text{LiNH}_2)_6$ in Form zweier übereinander gestapelter Ringe zwei „kurze“ Li-N-Bindungen (1.99 \AA) sowie eine „lange“ Bindung (2.06 \AA) für jedes dreifach verbrückende N-Atom. Die Tatsache, daß drei Kategorien von Bindungslängen in synthetisierten Imidolithium-Hexameren gefunden werden [12], wurde Kristallpackungseffekten zugeschrieben. Diese Zuordnung und der Sinn eines Vergleiches von theoretischen Amidolithium- mit experimentell ermittelten Imidolithiumstrukturen wurde angezweifelt (W. Clegg, R. Snaith, K. Wade, *ibid.* 27 (1988) 3861), was eine Antwort der Originalautoren hervorrief (K. Raghavachari, A.-M. Sapse, D. C. Jain, *ibid.* 27 (1988) 3862).
- [12] Die hexameren Imidolithiumverbindungen $(\text{RR}'\text{C} = \text{NLi})_6$, $\text{R} = \text{R}' = t\text{Bu}$, Me_2N ; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$, Me_2N , zeigen eine mittlere Länge von 1.98, 2.01 und 2.05 \AA für die N-Li-Bindung [7a, b].
- [13] Kryoskopische Messungen wurden an benzolischen Lösungen von **1** durchgeführt. Die gefundenen Werte für die Molmassen (Molarität der Lösung, berechnet mit der empirischen Formel für **1**, $n = 1$) und damit die Assoziationsgrade (n) waren folgende: 564 ± 23 , $n(0.055 \text{ M}) = 5.37 \pm 0.22$; 895 ± 33 , $n(0.113 \text{ M}) = 8.52 \pm 0.32$; 1061 ± 53 , $n(0.139 \text{ M}) = 10.11 \pm 0.51$.
- [14] ^7Li -NMR-Spektren (139.96 MHz) von Lösungen von **1** in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ wurden bei mehreren Temperaturen (25 , -90°C) und Konzentrationen (0.19, 0.25, 0.61 M Lösungen) gemessen. Bei 25°C lieferte jede Lösung ein Singulett, ein scharfes $\delta = -1.13$, -1.24 in den relativ verdünnten Lösungen, ein viel breiteres (-0.80) in der konzentrierten Lösung. Bei -90°C lieferten die 0.19 M und die 0.25 M Lösung jeweils zwei Signale, jedoch mit verschiedenen relativen Integralen [$\delta = -0.50$, -1.63 (ca. 1:1), bzw. -0.49 , -1.61 (ca. 2:1)]. Das Spektrum der 0.61 M Lösung zeigte nur ein sehr breites Signal bei $\delta = -0.48$.