

Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert den festen Rückstand aus Hexan unter langsamem Abkühlen auf -78°C . Kristallines **2a**: 2.4 g (96%). – $\text{Fp} = 89 - 90^{\circ}\text{C}$. – $\text{MS: } m/z$ 300 (M^+ , B_1 , 90%), 285(45), 271(45), 257(65), 243(100). – $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 63.1$ ($H_4 = 350$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.09$ (s, 1H), 2.33 (br, 2H), 1.88 (m, 12H), 1.26 (s, 18H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , $T = 311$ K): $\delta = 162.8$ (s, 2C), 106.5 (d, 1C), 33.6 (t, 4C), 30.5 (q, 6C), 30.0 (s, 2C), 28.5 (br. d, 2C), 22.8 (t, 2C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , $T = 173$ K): $\delta = 165.1$ (s, 1C), 161.9 (s, 1C), 108.0 (d, 1C), 33.9 (t, 4C), 32.8 (s, 1C), 32.5 (s, 1C), 31.4 (q, 3C), 29.9 (q, 3C), 28.4 (br. d, 2C), 23.5 (t, 2C).

2b: Aus 0.53 g (2.2 mmol) (9H-9-BBN)₂ und 0.84 g (4.3 mmol) **1b** erhält man analog oben in 24 h 1.3 g (94%) weißes, festes **2b** mit $\text{Fp} = 70 - 71^{\circ}\text{C}$ (nach Sublimation im Vakuum). – $\text{MS: } m/z$ 314 (M^+ , B_1 , 80%), 299(20), 285(40), 257(100). – $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.2$ ($H_4 = 500$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.95$ (br. s, 12H), 1.27 (s, 3H), 1.39 (s, 20H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CD_2Cl_2 , $T = 311$ K): $\delta = 157.4$ (s, 2C), 115.8 (s, 1C), 33.8 (t, 4C), 32.9 (s, 2C), 30.1 (br. d, 2C), 29.9 (q, 6C), 22.8 (t, 2C), 12.7 (q, 1C). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , $T = 163$ K): $\delta = 158.5$ (s, 2C), 117.3 (s, 1C), 34.7 (t, 4C), 33.9 (s, 2C), 31.2 (d, 2C), 30.3 (q, 6C), 24.0 (t, 2C), 13.6 (q, 1C).

2c: 0.84 g (3.4 mmol) (9H-9-BBN)₂ und 1.36 g (6.5 mmol) **1c** reagieren analog oben in 24 h zu 1.9 g (88%) weißem festem **2c** mit $\text{Fp} = 82 - 83^{\circ}\text{C}$ (nach Sublimation im Vakuum). – $\text{MS: } m/z$ 328 (M^+ , B_1 , 100%), 285(65), 271(85), 245(85), 232(90). – $^{11}\text{B-NMR}$ (64.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 65.3$ ($H_4 = 550$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.67$ (q, 2H), 1.95 (br. 2H), 1.88 (m, 12H), 1.36 (s, 18H), 1.14 (t, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , $T = 311$ K): $\delta = 157.9$ (s, 2C), 122.3 (s, 1C), 33.8 (t, 4C), 33.2 (s, 2C), 30.8 (q, 6C), 30.0 (br. d, 2C), 22.8 (t, 2C), 17.8 (t, 1C), 16.5 (q, 1C).

Eingegangen am 2. Oktober,
veränderte Fassung am 14. Dezember 1989 [Z 3571]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 1132-14-5; **1b**, 18712-47-5; **1c**, 125281-21-2; **2a**, 125303-72-2; **2b**, 125281-22-3; **2c**, 125281-23-4; (9H-9-BBN)₂, 21205-91-4.

- [1] K. Becker in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 22. Ergänzungswerk, Borverbindungen, Teil 4*, Springer, Berlin 1975, S. 99ff.
- [2] A. Meller in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, B 3rd Suppl. Vol. 3, Boron Compounds*, Springer, Berlin 1988, S. 148.
- [3] K. Niedenzu in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 5, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 357.
- [4] Monomere Diaminopyrazolylborane des Typs $\text{P}_2\text{B}(\text{NR}_2)_2$ sind bekannt [F. Alam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 19], in ihnen hebt die Beteiligung der freien Elektronenpaare dreier benachbarter N-Atome an der π -Bindung mit dem B-Atom dessen Lewis-Acidität weitgehend auf.
- [5] B. Wrackmeyer, R. Köster in: *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIII/3c*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 493.
- [6] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* 122 (1989) 19.
- [7] **2c**: Monoklin $P2_1/n$, $a = 9.698(2)$, $b = 23.753(4)$, $c = 9.869(2)$ Å, $\beta = 118.55^{\circ}$, $V = 1996.8(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.092$ g cm⁻³, $\mu = 0.06$ mm⁻¹, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator), $3 - 50^{\circ}$ in 2θ , 3532 gemessene Reflexe, 2664 beobachtet [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.059$, $R_w = 0.065$, verfeinerte Parameter: 257, $T = 115$ K. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, unveröffentlicht.
- [9] Die berechnete B-N-Bindungslänge in Me_2NBMe_2 beträgt 1.422 Å: M. J. S. Dewar, M. L. McLee, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5231.
- [10] Bei Me_2NBMe_2 wurden für die beiden unabhängigen Moleküle im Kristall B-N-Bindungslängen von 1.40 und 1.43 Å gefunden: J. Bullen, N. H. Clark, *J. Chem. Soc. A* 1977, 992.
- [11] **2d**: $\lambda_{\text{max}} = 220$ ($\epsilon = 1.5 \times 10^3$); **2a**: $\lambda_{\text{max}} = 240$ (3.1×10^3); **2b** = **2c**: $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm (2.8×10^3).
- [12] Programm MOPAC, Version 3.12, QCPE Nr. 455.
- [13] Die Manuskriptfassung vom 2. Oktober 1989 enthielt auch eine MNDO-Rechnung für die hypothetische unsubstituierte Stammverbindung von **4**, aus der eine Zwischenstufe (ein Übergangszustand) mit C_2 -Symmetrie resultierte (Interplanarwinkel zwischen den Ebenen N-B-N und N-C-C-C-N 37.1°). Die Bindungslängen und -energien entsprachen weitgehend denen einer anschließenden ab-initio-Rechnung von Schleyer et al. [15]. Einer der Gutachter kritisierte unsere Ergebnisse und bevorzugte eine C_2 -Symmetrie. Wir verzichteten daraufhin auf eine Diskussion unserer berechneten Resultate. Die IGLO/NMR-Rechnungen in [15] berücksichtigen die wesentlichen intramolekularen Wechselwirkungen in **2a–c** nicht, so daß die Frage nach deren Bedeutung für die Strukturen von **2** offen bleibt.
- [14] Die berechneten Strukturdaten (Bindungslängen, -winkel) stimmen mit den experimentellen Werten der Kristallstrukturanalyse gut überein.
- [15] P. von R. Schleyer, M. Bühl, *Angew. Chem.* 102 (1990) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 3.

Über die Bindungsverhältnisse in Pyrazolylboran, eine ab-initio/IGLO/NMR-Studie**

Von Paul von Ragué Schleyer* und Michael Bühl

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Wie in der vorstehenden Mitteilung von Yalpani et al. beschrieben, sind Diorgano(pyrazolyl)borane – mit sperrigen Substituenten – in Lösung fluktuiert und unterliegen einer entarteten Umlagerung^[1]. Obwohl in allen röntgenographisch untersuchten Verbindungen die BR_2 -Gruppen klassisch an ein Stickstoffatom des Pyrazolrings gebunden sind (allerdings verschieden stark verdreht), wird die Möglichkeit diskutiert, daß in Lösung eine symmetrische Struktur vorliegen könnte, in der das Boratom an beide Stickstoffatome gleichzeitig gebunden ist. Wir waren von diesem neuen System ebenso wie von der Möglichkeit, die kombinierte ab-initio/IGLO/NMR-Methode^[2, 3] zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse der hochsubstituierten Spezies in Lösung einzusetzen, fasziniert. Diese Methodenkombination, in der für mehrere Strukturmodelle berechnete chemische Verschiebungen mit den experimentellen Daten verglichen werden, ist bei der Lösung struktureller Probleme recht erfolgreich^[3].

Wir berechneten die Strukturparameter von **1–3**, drei Hauptisomeren von Pyrazolylboran, auf angemessen hohen ab-initio-Niveaus^[4]. Die Geometrien wurden mit dem Polarisationsfunktionen enthaltenden 6-31G*-Basissatz optimiert; wichtige Parameter sind in Abbildung 1 enthalten.

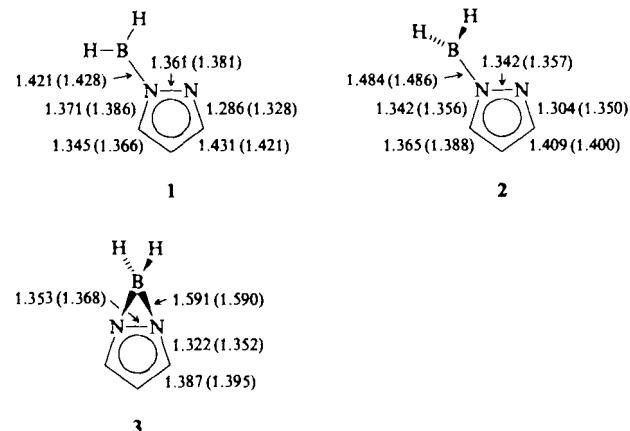


Abb. 1. Die 6-31G*-optimierten Geometrien für **1–3**. In Klammern die MP2(FU)/6-31G*-Werte.

Ein Satz von Einzelpunktenergien wurde mit einem größeren Basissatz, 6-31 + G*, erhalten, der zusätzlich einen Satz diffuser s- und p-Funktionen für die Nicht-Wasserstoffatome enthält, sowie unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch eine Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) in der Frozen-Core(FC)-Näherung. Elektronenkorrelation stabilisiert bevorzugt die verbrückte

[*] Prof. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. M. Bühl
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Incorporated und der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken der Kernforschungsanstalt Jülich für Rechenzeit und sind Prof. W. Kutzeligg und seinen Mitarbeitern für die Entwicklung des IGLO-Programms, M. Schindler für die Convex-Version und U. Fleischer für Diskussionen verbunden. Wir danken Prof. Yalpani und seinen Mitarbeitern für Diskussionen, ausführliche MNDO-Rechnungen und weitere experimentelle Informationen.

Struktur **3** und senkt deren Energie unter die von **2** (Tabelle 1). Ursache dafür ist das wegen des dreigliedrigen Rings stärker delokalisierte Bindungssystem in **3**. Folglich wurden die Strukturen von **1–3** auf dem korrelierten MP2(FU)/6-31G*-Niveau (FU = full) weiter optimiert. Dies änderte die Geometrien nur wenig (siehe Abb. 1, die MP2-Werte sind in Klammern gegeben). Die endgültigen Relativenergien (Tabelle 1) enthalten die Nullpunktsskorrekturen, errechnet auf 6-31G*-Niveau. Auf dem MP2(FU)/6-31G*/MP2(FU)/6-31G* + ZPE(6-31G*)-Niveau liegt **3** energetisch 12.4 kcal mol⁻¹ über **1**, und die Energie von **2** ist noch etwas größer (18.1 kcal mol⁻¹).

Tabelle 1. Absolute Energien in – Hartree und relative Energien in Klammern in kcal mol⁻¹ für **1–3**.

Theorie-Niveau	1 (C ₂ , planar)	2 (C ₂ , „senkrecht“) brückt)	3 (C ₂ , ver-
6-31G*/6-31G*	250.08825 (0.0)	250.05479 (21.0)	250.04713 (25.8)
6-31 + G*/6-31G*	250.09526 (0.0)	250.06238 (20.6)	250.05336 (26.3)
MP2(FC)/6-31 + G*/6-31G*	250.87806 (0.0)	250.84647 (19.8)	250.85594 (13.9)
MP2(FU)/6-31G*/6-31G*	250.89061 (0.0)	250.85815 (20.4)	250.86996 (13.0)
MP2(FU)/6-31G*/MP2(FU)/6-31G*	250.89375 (0.0)	250.86200 (19.9)	250.87280 (13.1)
ZPE(6-31G*) [a]	49.8	48.0	48.1
Endgültige Abschätzung [b]	0.0	18.1	12.4

[a] Nullpunktssnergie in kcal mol⁻¹, skaliert mit 0.89 wie in [4] empfohlen.

[b] Relative Energien in kcal mol⁻¹ mit MP2(FU)/6-31G* + ZPE berechnet.

Frequenzberechnungen auf dem 6-31G*-Niveau zeigen, daß **1** und **3** Minima sind. Der Übergangszustand **2** ist in die Rotation der BH₂-Gruppe involviert, und **3** ist Zwischenstufe in der entarteten Umlagerung von **1** in **1'** (B an „rechtes“ N gebunden). Die Barriere, die wir für die Umlagerung der Stammverbindung errechnen (unser bester Wert beträgt 12.4 kcal mol⁻¹), ist mit den experimentellen Beobachtungen an den substituierten Derivaten in Lösung in Einklang^[11]. Die sperrigen Reste erniedrigen die Barriere und verdrehen, wie die Röntgenstrukturanalysen zeigen, die Boran-Einheiten aus der bevorzugten coplanaren Anordnung **1** hin zu intermediären Konformationen zwischen **1** und **2**. Berücksichtigt man die zu erwartende Abstoßung durch die Substituenten, so sind die Geometrien **1** und **2** in vernünftiger Übereinstimmung mit den Röntgenstrukturdaten^[11].

Wir wenden uns nun den beiden Hauptfragen zu, die durch die experimentellen Ergebnisse aufgeworfen wurden, die aber unbeantwortet blieben. 1. Selbst wenn **3** an sich weniger stabil als **1** ist, wäre es möglich, daß sperrige Reste zu einer Bevorzugung der symmetrischen Form in Lösung führen? 2. Falls diese symmetrische Form vorläge, wie ist ihre elektronische Struktur? Die zweite Frage kann durch die Analyse der ab-initio-Wellenfunktion beantwortet werden, doch auch die berechnete Geometrie ist bezeichnend. Da die C-C- und C-N-Bindungslängen in **3** etwa den gemittelten Werten derer von **1** und **2** entsprechen, gibt es keinen Hinweis auf einen signifikanten Wechsel im grundlegenden 6π-e-aromatischen Charakter des Pyrazolrings. Die B-N-Bindungen in **3** sind mit 1.590 Å (6-31G*) ca. 0.1 Å länger als die einzelne B-N-Bindung in **2**, sie sind aber auch 0.1 Å kürzer als eine dative^[15] N → B-Bindung, deren Länge für H₃NBH₃ auf demselben Niveau zu 1.690 Å berechnet wurde^[4]. Daher weist die Geometrie von **3** auf eine klassische Dreiring-Anordnung hin. Wird der B-N-N-Winkel in **2** verkleinert,

so wechselwirkt das freie Stickstoff-Elektronenpaar mit dem leeren Bor-p-Orbital, und die Dreiringstruktur **3** resultiert.

Eine Populationsanalyse der natürlichen Orbitale^[6] bestätigt dieses Bild. Die B-N-Bindungsordnung ist erwartungsgemäß für **1** aufgrund des Doppelbindungscharakters am größten (0.88). Der ionische Anteil dieser Bindung reduziert die Bindungsordnung, berechnet nach Wibergs Definition^[7]. Die B-N-Bindungsordnung von 0.71 in **2** entspricht dem Wert für eine B-N-Einfachbindung. Die B-N-Bindungsordnung von 0.54 in **3** ist trotz der Dreiring-Struktur und des partiell dativen Charakters nicht drastisch kleiner. Die Ladung (Natural Charge^[6]) an Bor ist für **2** am größten (+0.81); der niedrigere Wert +0.64 in **1** resultiert aus der π-Rückbindung des Ringstickstoffatoms zum Boratom. **3** enthält von allen drei Isomeren das am wenigsten positiv geladene Boratom (+0.50). Man beachte das positive Vorzeichen trotz der negativen Formalladung, die man klassisch für ein vierwertiges Boratom schreiben würde. Dies gilt ganz allgemein: Unterscheiden sich die an einer Bindung beteiligten Atome in ihrer Elektronegativität (wie B und N im vorliegenden Fall), so sind die Formalladungen, die Lewis' Oktett-Regel genügen, nicht mit den Ladungen konsistent, die aus quantenmechanischen Wellenfunktionen erhalten werden^[8] (siehe auch unten).

Die IGLO-¹¹B-NMR-chemischen Verschiebungen, berechnet für die MP2/6-31G*-Geometrien von **1–3**, zeigen große Änderungen mit der Struktur. In diesen IGLO-Rechnungen wurde für die meisten Atome eine Double-Zeta(DZ)-Basis^[21], für Bor jedoch eine anspruchsvollere Triple-Zeta + Polarisationsfunktionen-Basis verwendet. Diese bessere Beschreibung des interessierenden Kerns durch „locally dense“ Basissätze wurde von Chestnut et al. vorgeschlagen^[9]. Eine exakte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten der substituierten Spezies kann nicht erwartet werden, die generell gefundene ist jedoch erfreulich gut. So sind die δ(¹¹B)-Werte (relativ zu BF₃·Et₂O) für planares **1** (47.6) und „senkreiches“ **2** (62.0) mit den experimentellen Werten für Twist-Strukturen (63.1 und 64.2^[11]) vergleichbar.

Die für **3** berechnete IGLO-¹¹B-NMR-chemische Verschiebung, δ = 19.3, schließt symmetrisch verbrückte Strukturen der Spezies in Lösung effektiv aus: keine der experimentell beobachteten ¹¹B-NMR-chemischen Verschiebungen^[11] kommt diesem IGLO-Wert nahe. Jedoch besteht eine gute Übereinstimmung zwischen dem IGLO-Wert für **3** und den chemischen Verschiebungen zahlreicher anderer vierfach koordinierter Analoga, die ein an zwei Stickstoff-Substituenten gebundenes Boratom enthalten^[10]. Ein repräsentatives Beispiel sei genannt: Für [(CH₃)₂B(NH₃)₂]Br ermittelte man δ(¹¹B) = 13.9^[10, 11], der IGLO-δ(¹¹B)-Wert für [(CH₃)₂B(NH₃)₂]⁺ (6-31G*-optimierte Geometrie) ist 11.5; die berechnete B-N-Bindungsänge ist 1.657 Å und die Wiberg-Bindungsordnung 0.67; die Ladungen sind +0.87 an B und -1.00 an N (man beachte die Vorzeichen, siehe oben).

Wir schließen, daß die in^[11] beschriebenen Diorgano(pyrazolyl)borane in Lösung und im Festkörper analoge Strukturen haben. Obwohl symmetrische Strukturen wie **3** an der entarteten Umlagerung beteiligt sind, sind sie in Lösung nicht in signifikanter Konzentration vorhanden. Sowohl die elektronische Struktur als auch die ¹¹B-NMR-chemische Verschiebung von **3** sind normal^[12]. Das heißt, der Pyrazolring im hypothetischen **3** behält seinen 6π-e-aromatischen Charakter und die B-N-Bindung liegt zwischen einfachen B-N- und dativen N → B-Anordnungen.

- [1] M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, W. A. Brett, *Angew. Chem.* 102 (1990) 318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 3; M. Yalpani, persönliche Mitteilung.
- [2] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 193; M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 1919; Übersicht: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.*, im Druck.
- [3] Siehe z. B. Anwendungen auf Carbokationen: a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020; b) M. Bremer, P. von R. Schleyer, K. Schötz, M. Kausch, M. Schindler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 761; c) P. von R. Schleyer, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, M. Saunders, M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 300; d) M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von R. Schleyer, *ibid.* 110 (1988) 7652; e) P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *ibid.* 111 (1989) 5475; f) M. Bremer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 111 (1989) 1147; g) M. Bremer, K. Schötz, P. von R. Schleyer, U. Fleischer, M. Schindler, W. Kutzelnigg, P. Pulay, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1042; h) P. von R. Schleyer, W. Koch, B. Liu, U. Fleischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1089; Anwendungen auf Bor-NMR-chemische Verschiebungen: P. von R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] Die Gaussian-Programmserie mit Standard-Prozeduren und Standard-Basisätzen wurde verwendet, siehe W. J. Hehre, A. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York 1986.
- [5] A. Haaland, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 992.
- [6] Übersicht: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- [7] K. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083.
- [8] A. Greenberg, R. Winkler, B. L. Smith, J. Liebman, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 367.
- [9] D. B. Chestnut, K. D. Moore, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 648.
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978.
- [11] K. Maier, *Dissertation*, Universität Marburg 1971.
- [12] Wir untersuchten auch einen „Boronium-Ion“-Kandidaten ähnlich 3, jedoch mit C_{2v} -Symmetrie. Dieser war aber 2.4 kcal mol⁻¹ weniger stabil als 3 und wies eine imaginäre Frequenz auf.

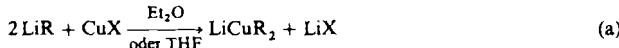
Synthese und Struktur eines dimeren Lithium-diphenylcuprats: $\{[Li(OEt_2)}\{CuPh_2\}]_2$ **

Von Nis Peter Lorenzen und Erwin Weiss*

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Lithiumorganocuprate, speziell Lithiumdiorganocuprate (Gilman-Reagens), werden vielfach bei organischen Synthesen angewendet, so bei der Corey-Posner-Reaktion^[11] und bei der stereospezifischen 1,4-Addition von Alkyl-, Alkenyl- oder Aryl-Gruppen an α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen^[12]. Sie sind dabei in vielen Fällen den traditionellen Grignard- und Organolithium-Reagentien überlegen. Da sie jedoch sehr thermolabil sind, liegen nur wenige gesicherte Strukturinformationen vor^[13].

Besonders instabil sind Lithiumdialkylcuprate. Man erzeugt sie bei tiefen Temperaturen entsprechend der Brutto-
gleichung (a) durch Umsetzung von Organolithium-Ver-



bindungen mit Suspensionen von Cu¹-Halogeniden oder besser mit löslichen Cu¹-Verbindungen und bringt sie in situ zur Reaktion.

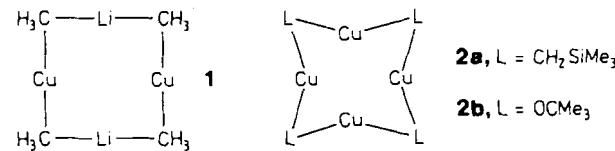
[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. N. P. Lorenzen

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

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 41. Mitteilung: K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. von R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics*, im Druck.

Bisher konnte noch keines der einfacheren Lithiumdialkylcuprate in Substanz isoliert und röntgenographisch untersucht werden, sondern sie wurden im allgemeinen nur in Lösung studiert (NMR-Methoden^[14] und Molmassenbestimmungen). In Abhängigkeit vom Molverhältnis LiR/CuX wurden verschiedene Spezies (z. B. LiCuMe₂, LiCu₂Me₃, Li₂CuMe₃^[4a-c]), aber auch kompliziertere Gleichgewichte nachgewiesen, z. B. Li₂Cu₂Me₄ \rightleftharpoons LiMe + LiCu₂Me₃^[15].

Schon früher hatte man Dimere der Form Li₂Cu₂R₄ angenommen^[16]. Nach EXAFS-Untersuchungen an der gelösten Methylverbindung Li₂Cu₂Me₄^[16] 1 erschien hierfür eine cyclische Struktur wie in [Cu(CH₂SiMe₃)₄] **2a**^[17] oder [Cu(OCMe₃)₄] **2b**^[18] (planare Achtringe) wahrscheinlicher als eine tetraedrische Struktur ähnlich der von (LiCH₃)^[19].



In diesem Zusammenhang seien auch neuere Untersuchungen erwähnt, in denen erstmals Salze mit isolierten Diorganocuprat-Ionen hergestellt und röntgenographisch charakterisiert wurden. Man erhielt sie entweder durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Reste wie in [Cu(dppe)₂][Cu(C₆H₅Me₃-2,4,6)₂]^[10] (dppe = Bis(diphenylphosphinoethan) und [Li(thf)₄][Cu{C(SiMe₃)₃}]^[11] oder durch Komplexierung der Li-Ionen mit Kronenethern, z. B. in den Verbindungen aus [Li([12]-Krone-4)₂][⊖] und den monomeren, linearen Anionen [CuMe₂][⊖], [CuPh₂][⊖] und [Cu(Br)CH(SiMe₃)₂][⊖]^[12].

Die thermisch etwas stabileren Lithiumarylcuprate sind in struktureller Hinsicht gleichfalls noch ungenügend erforscht. Aus der Reaktion von CuBr mit LiPh wurden seit 1966^[13] Lithiumphenylcuprate unterschiedlicher Stöchiometrie erhalten. Spätere NMR-spektroskopische^[14] und besonders röntgenographische Untersuchungen erbrachten unter anderem den Nachweis polynukleärer (Lithium-)Cuprat-Ionen wie [Cu₅Ph₆][⊖]^[15a], [LiCu₄Ph₆][⊖]^[15b] und [Li₂Cu₃Ph₆][⊖]^[16a]. Letztere lassen sich als trigonal-bipyramidale Metallcluster beschreiben, in denen die äquatorialen Positionen stets von Cu, die axialen von Li und Cu besetzt werden; die Ph-Gruppen bilden Brücken zwischen axialen und äquatorialen Metallatomen. Bemerkenswert ist die kürzlich bestimmte Struktur von [Li₃Cu₂Ph₅(SMe₃)₄]^[16b]; das hierin enthaltene Anion [Cu₂Ph₅]^{3⊖} kann man sich aus den Einheiten [CuPh₂][⊖] und [CuPh₃]^{2⊖} aufgebaut denken.

Bei Verwendung aromatischer Liganden mit chelatisierenden Amino-Gruppen in *o*-Position, z. B. [2-(Dimethylamino)methyl]phenyl, ließen sich bereits früher eindeutig Dimeren mit cyclischer Struktur, [(Li₂Cu₂(C₆H₄CH₂NMe₂-2)₄]³ und verwandte Verbindungen, zunächst NMR-spektroskopisch^[17], später auch röntgenographisch^[18] charakterisie-

